



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO DE LUBRIFICANTES MODIFICADOS
POR NANOPLACAS DE GRAFITE

FLAVIO ANTONIO COTTA VIDAL

Belo Horizonte, 22 de agosto de 2014

Flavio Antonio Cotta Vidal

**DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO DE LUBRIFICANTES MODIFICADOS
POR NANOPLACAS DE GRAFITE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Projeto Mecânico

Orientador: Prof. PhD. Antonio Ferreira Ávila

Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Universitário
31270-901 - Belo Horizonte - MG
Tel.: +55 31 3409.5145
E-mail: cpgmec@demec.ufmg.br

**"DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
LUBRIFICANTES MODIFICADOS POR NANOPLACAS DE
GRAFITE"**

FLAVIO ANTONIO COTTA VIDAL

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "**Doutor em Engenharia Mecânica**", na área de concentração de "**Processos de Fabricação**".

Tese aprovada em: 22 de agosto de 2014.

Por:

Prof. Antônio Ferreira Ávila
Orientador - Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG

Prof. Volnei Tita
Departamento de Engenharia Aeronáutica/USP

Prof. Alexander Mattioli Pasqual
Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG

Prof. Ernani Sales Palma
Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG

Prof. Luis Carlos Monteiro Sales
Fiat Powertrain Technologies

Prof. Paulo Roberto de Carvalho Coelho Filho
Fiat Automóveis S.A

Para os meus amores
Isabela, Marina e Gabriela

AGRADECIMENTOS

À Deus por depositar em mim a curiosidade, inteligência e motivação para trilhar os caminhos irresistíveis do conhecimento da ciência. A Isabela, Marina e Gabi pela paciência e amor. Aos meus pais e a Lú pelo apoio e dedicação em todos os momentos.

Ao Prof. Ávila por abrir as portas do conhecimento dos nanomateriais e pela dedicação.

Aos colegas da Fiat Automóveis Aroldo Borges, Ronaldo Ávila, Hermano Nascimento, Leonardo Dutra, Orlando Leon, Vagner Lopes, Celinho, Lerida, Gustavo Santos, Alexandre Maia, Felipe Weked, Roberto Chaves, Gilmar Laignier, e aos colegas do CRF Flavia Gili e Davide Mangherini pelo apoio na realização deste trabalho. Ao José Guilherme pelo apoio e incentivo.

Ao Prof. Marcos Pimenta e Equipe do Laboratório Raman pela caracterização Raman das amostras. Ao Douglas Miquita pelas imagens obtidas no Laboratório de Microscopia.

À Nacional de Grafite, em especial Fernanda Vieira e Geraldo Magela pelo apoio durante as análises de difração de raio x .

Meus sinceros agradecimentos

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE GRÁFICOS.....	12
LISTA DE TABELAS E QUADROS.....	16
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	17
NOMENCLATURA	19
RESUMO.....	21
ABSTRACT.....	22
1. INTRODUÇÃO	23
1.1 Visão geral.....	23
1.2 Objetivos.....	26
1.3 Estrutura do trabalho	26
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
2.1 Nanomateriais.....	28
2.1.1 Carbono.....	37
2.1.2 Preparação e Caracterização	61
2.2 Tribologia.....	73
2.2.1 Caracterização por <i>Four-ball</i>	89
2.3 Acústica.....	91
2.3.1 Acústica veicular	98
2.3.2 Caracterização	102
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	111
3.1 Seleção das nanoplacas de grafite e do óleo lubrificante.....	111
3.2 Método de dispersão.....	112
3.3 Caracterização das nanoplacas de grafite	112
3.4 Provas Tribológicas.....	113
3.5 Ensaio em simulador de estradas e avaliação acústica	116

3.6 Análise de incerteza.....	125
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	127
4.1 Características das nanoplacas de grafite e do óleo lubrificante.....	127
4.2 Provas tribológicas nas nanoplacas de grafite.....	144
4.2.1 Avaliação de desgaste.....	144
4.2.2 Avaliação do coeficiente de atrito.....	159
4.2.3 Análise comparativa dos resultados de desgaste utilizando dois diferentes fabricantes de <i>Four-ball</i>	161
4.3 Ensaio veicular.....	169
4.3.1 Análise dos resultados coletados em campo.....	169
4.3.2 Análise dos resultados de acústica.....	173
5. CONCLUSÕES.....	183
5.1 Provas tribológicas.....	183
5.2 Ensaio veicular.....	185
5.3 Perspectivas.....	186
RESUMO.....	188
ABSTRACT.....	189
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	190
ANEXO A.....	204
A.1 Análise de incerteza.....	204
ANEXO B.....	210
B.1 Coleta de dados na porta posterior.....	210

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Representação esquemática da reação de troca de íons com separação das placas poliméricas	30
FIGURA 2.2 – Representação do polímero nanocompósito com placas completamente esfoliadas	30
FIGURA 2.3 – Relação entre área superficial/volume em função da geometria dos elementos de reforço	31
FIGURA 2.4 – Nanopartículas de óxido de alumínio Al_2O_3 com 13nm	32
FIGURA 2.5 – Variação da escala a partir de milímetros (esquerda) até nanométrica (direita) em uma fibra de carbono.....	33
FIGURA 2.6 – (a) mistura convencional, (b) parcialmente intercalada e esfoliada, (c) completamente intercalada e dispersa, (d) completamente esfoliada e dispersa.	34
FIGURA 2.7 – Imagem MET de um nanocompósito de montmorilonita dispersa e esfoliada.....	35
FIGURA 2.8 – (a) Nanofibras de carbono dispersas, (b) grafitizada com as lâminas em forma de cones empilhadas, (c) lâminas em forma de cone dentro uma das outras	36
FIGURA 2.9 – (a) uma lâmina de nanofibra com $\theta=30^\circ$, (b) quatro lâminas de nanofibra com $\theta=30^\circ$, (c) sete lâminas de nanofibra com $\theta=10^\circ$	37
FIGURA 2.10 – Quatro formas dos átomos de carbono: (a) folha de grafeno, (b) fulereno, (c) nanotubo de carbono, (d) nanografite.	38
FIGURA 2.11 – (a) Imagem MEV da rede de furos da nanomembrana, (b) figura esquemática da nanoidentificação.....	39
FIGURA 2.12 – Imagem MET das nanopartículas de ZnS em superfície de DDP.....	42
FIGURA 2.13 – Coeficiente de atrito utilizando a) SWNT com 3nm diâmetro, b) SWNT	

com 5nm diâmetro, c) pino de raio de 2mm	54
FIGURA 2.14 – Cristal de grafeno largo preparado através da técnica de fita adesiva....	62
FIGURA 2.15 – Grafeno produzido pela precipitação dos átomos C em superfície de Ni	63
FIGURA 2.16 – Imagem MEV típica de placas de grafeno quimicamente modificadas .	64
FIGURA 2.17 – Morfologia da nanoplaca de grafite.....	65
FIGURA 2.18 – Nanoplasas de grafite caracterizadas por: a) MEV e b) MET	65
FIGURA 2.19 – Imagem MET de quatro amostras de lâminas de grafeno	66
FIGURA 2.20 – Esquema difração de raio x	68
FIGURA 2.21 – Intensidade de carbono em função das áreas 1, 2, 3, 4 e 5, indicadas....	73
FIGURA 2.22 – a) escorregamento entre duas superfícies com movimento contínuo ou descontínuo, b) desgaste abrasivo com presença de uma partícula sólida estática, c) desgaste abrasivo com presença de uma partícula sólida deslizante	75
FIGURA 2.23 – Tipos de hidrocarbonetos.....	77
FIGURA 2.24 – Perfil de uma superfície rugosa.....	80
FIGURA 2.25 – Perfil de uma ondulação	81
FIGURA 2.26 – Contato em superfícies planas.....	81
FIGURA 2.27 – Contato em superfícies esféricas.....	82
FIGURA 2.28 – Duas superfícies em contato submetidas pela força FN (a) e FN e FT (b)	84
FIGURA 2.29 – Atrito nominal entre duas superfícies.....	85
FIGURA 2.30 – Detalhe da ondulação da superfície.....	85
FIGURA 2.31 – Detalhe do <i>Four-ball</i>	90
FIGURA 2.32 – Deslocamento da onda sonora em áreas de rarefação e compressão	93
FIGURA 2.33 – a) trinco fechadura, b) encaixe normalmente utilizados nas portas dos veículos.....	100
FIGURA 2.34 – Disposição dos atuadores hidráulicos do simulador de estradas	106
FIGURA 3.1 – Esferas estacionárias no suporte do <i>Four-ball</i>	114

FIGURA 3.2 – Sequência das atividades durante as provas tribológicas	116
FIGURA 3.3 – Detalhe interno da fechadura da porta.....	117
FIGURA 3.4 – Trinco da fechadura.....	119
FIGURA 3.5 – Eixos ‘X’, ‘Y’ e ‘Z’ do veículo.....	119
FIGURA 3.6 – Posicionamento dos acelerômetros no veículo	120
FIGURA 3.7 – Posicionamento do acelerômetro na porta anterior	120
FIGURA 3.8 – Posicionamento na região do encaixe da fechadura anterior.....	121
FIGURA 3.9 – Posicionamento da região da porta posterior e carroceria.....	121
FIGURA 3.10 – Instrumentação do veículo utilizado.....	122
FIGURA 3.11 – <i>Four-poster</i> utilizado para reprodução dos sinais	124
FIGURA 3.12 - Sequência das atividades durante os ensaios veiculares	125
FIGURA 4.1 – Imagem MEV da NGP-1 com 500x aumento.....	133
FIGURA 4.2 – Detalhe da NGP-1 com 5000x aumento	133
FIGURA 4.3 – Imagem MEV da NGP-2 com 500x aumento.....	134
FIGURA 4.4 – Detalhe da NGP-2 com 5000x aumento	134
FIGURA 4.5 – Imagem MEV da NGP-3 com 500x aumento.....	135
FIGURA 4.6 – Detalhe da NGP-3 com 5000x aumento	135
FIGURA 4.7 – Imagem MEV da NGP-4 com 1500x aumento.....	136
FIGURA 4.8 – Detalhe da NGP-4 com 5000x aumento	136
FIGURA 4.9 – Imagem MET típica das NGP-1, NGP-2 e NGP-3	138
FIGURA 4.10 – Detalhe das NGP-1, NGP-2 e NGP-3.....	138
FIGURA 4.11 – Imagem TEM típica da NGP-4	139
FIGURA 4.12 – Detalhe da NGP-4	140
FIGURA 4.13 – Estrutura atômica típica das NGPs.....	141
FIGURA 4.14 – Desgaste da esfera com MBO puro após prova <i>Four-ball</i>	146
FIGURA 4.15 – Desgaste da esfera com NGP-1 com 0,25%p/p após a prova <i>Four-ball</i>	147
FIGURA 4.16 – Desgaste da esfera com NGP-2 com 0,25% p/p após a prova <i>Four-ball</i>	147

FIGURA 4.17 – Desgaste da esfera com NGP-3 com 0,25%p/p após a prova <i>Four-ball</i>	148
FIGURA 4.18 – Desgaste da esfera com NGP-4 com 0,25%p/p após a prova <i>Four-ball</i>	149
FIGURA 4.19 – Desgaste da esfera com NGP-4-EX com 0,25%p/p após a prova.....	151
FIGURA 4.20 – Imagem MEV da esfera após prova de desgaste utilizando somente MBO	152
FIGURA 4.21 – Imagem MEV da esfera após prova de desgaste utilizando NGP-4-EX	152
FIGURA 4.22 – Detalhe da superfície da esfera após prova de desgaste utilizando NGP- 4-EX com presença de manchas de óleo	153
FIGURA 4.23 – Detalhe da superfície da esfera após prova de desgaste, evidenciando as NGP-4-EX dispersas ao longo das cavidades da esfera	154
FIGURA 4.24 – EDX na superfície desgastada da esfera após prova <i>Four-ball</i> utilizando somente MBO	155
FIGURA 4.25 – EDX na superfície desgastada da esfera após prova <i>Four-ball</i> utilizando NGP-4-EX	155
FIGURA 4.26 – Imagem MEV da NGP-4-EX após prova <i>Four-ball</i>	158
FIGURA 4.27 – Desgaste da esfera com NGP-4-EX com 0,25%p/p após prova Falex. 163	
FIGURA 4.28 – Desgaste da esfera com MBO após prova Falex.....	163
FIGURA 4.29 – Detalhe da região de aplicação da NGP-4-EX na fechadura.....	176
FIGURA 4.30 – Encalhe da fechadura após metalização	179
FIGURA 4.31 – Imagem geral da região do encalhe da fechadura	180
FIGURA 4.32 – Detalhe encalhe com morfologia similar a NGP-4-EX	181
FIGURA 4.33 – Detalhe da morfologia da NGP-4-EX na superfície do encalhe	181

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 2.1 – Tenacidade a fratura em relação a fração de volume da partícula de alumínio	33
GRÁFICO 2.2 – Curva tensão \times deformação da folha de grafeno	40
GRÁFICO 2.3 – Diâmetro de desgaste das esferas em função da concentração de ZnS .	42
GRÁFICO 2.4 – Diâmetro desgaste das esferas com óleo e ZnS-DDP em função da carga aplicada	43
GRÁFICO 2.5 – Diâmetro desgaste em função do % concentração de LaF ₃ -DDP e ZDDP	44
GRÁFICO 2.6 - Diâmetro desgaste em função da carga aplicada com 1% p/p LaF ₃ -DDP e ZDDP	44
GRÁFICO 2.7 – Coeficiente de atrito em função do tempo com 1% de LaF ₃ -DDP, ZDDP e LP.....	45
GRÁFICO 2.8 – Coeficiente de atrito em função do tempo comparativo entre lubrificantes	46
GRÁFICO 2.9 – Diâmetro de desgaste comparativo entre lubrificantes	47
GRÁFICO 2.10 – Carga aplicada comparativa entre lubrificantes	47
GRÁFICO 2.11 – Coeficiente de atrito em função do tempo de prova, utilizando óleo puro e óleo com nanopartículas	48
GRÁFICO 2.12 – Variação do volume desgaste em função do % de nanopartículas e coef. atrito.....	49
GRÁFICO 2.13 – Variação do coeficiente de atrito em diferentes condições, a) Coeficiente de atrito em condição a seco, b) Coeficiente de atrito com adição de óleo, c) Coeficiente de atrito sob carga a velocidade V1, d) Coeficiente de atrito sob carga a velocidade V2.....	50
GRÁFICO 2.14 – Coeficiente de atrito com MWNT, a) em ambiente ao ar, b) ao vácuo	52
GRÁFICO 2.15 – Diâmetro de desgaste em função do % nanoplacas e flocos de grafite	55

GRÁFICO 2.16 – Coeficiente de atrito comparativo com óleo puro, flocos de grafite e nanoplacas.....	55
GRÁFICO 2.17 – Comparativo carga aplicada e % nanopartículas dispersas em óleo....	56
GRÁFICO 2.18 – Taxa de desgaste x tempo comparativo com as dispersões em óleo....	57
GRÁFICO 2.19 – Coeficiente de atrito x tempo comparativo com as dispersões em óleo	57
GRÁFICO 2.20 – Termogravimetria realizada em 3 amostras	67
GRÁFICO 2.21 – Espectro Raman comparativo entre grafite e grafeno.....	70
GRÁFICO 2.22 – Espectro Raman em função das camadas de grafeno	70
GRÁFICO 2.23 – Espectro Raman para os diferentes tipos de materiais a base de carbono	71
GRÁFICO 2.24 – Força de arrancamento das amostras de grafeno utilizando microtribômetro.....	87
GRÁFICO 2.25 – Força arrancamento das amostras de grafeno utilizando MFA.....	88
GRÁFICO 2.26 – a) Força de atrito x carga aplicada , b) Coeficiente de atrito x amostras de grafeno	89
GRÁFICO 2.27 – Variação da pressão sonora em relação ao limiar diferencial	94
GRÁFICO 2.28 – Variação da frequência em função do limiar diferencial	95
GRÁFICO 2.29 – Sinal quase-periódico no domínio do tempo.....	96
GRÁFICO 2.30 – Sinal quase-periódico no domínio da frequência.....	96
GRÁFICO 2.31 – Influência da carga de contato x pressão sonora.....	97
GRÁFICO 2.32 – Influência de materiais diferentes na pressão sonora mantendo.....	98
mesma carga de contato.....	98
GRÁFICO 2.33 – Variação da pressão sonora em função do tipo de amostra e temperatura de operação.....	101
GRÁFICO 2.34 – Fontes de ruído observadas pelos avaliadores x percentual de observações	103
GRÁFICO 2.35 – Ruído tipo rangido nos veículos avaliados.....	104
GRÁFICO 2.36 – Espectro de potência coletado em piso de concreto	106

GRÁFICO 2.37 – Comparativo entre sinal de estrada e o do simulador	107
GRÁFICO 2.38 – Sinal de aceleração coletado em campo e identificação das regiões ao longo do tempo.....	109
GRÁFICO 2.39 – Sinal original coletado em campo.....	109
GRÁFICO 2.40 – Novo sinal determinado	110
GRÁFICO 4.1 – Difração de raio x das NGPs	128
GRÁFICO 4.2 – Distribuição da NGP-1, NGP-2, NGP-3 e NGP-4 em função do tamanho das partículas de grafeno (d_{50}) e o empilhamento entre os planos (L_c)	129
GRÁFICO 4.3 – Análise EDX típica das NGPs.....	137
GRÁFICO 4.4 – Análise TG típica das NGPs dispersas em MBO	142
GRÁFICO 4.5 – Análise TG típica das NGPs sem dispersão em MBO.....	143
GRÁFICO 4.6 – Espectro Raman típico das NGPs banda 1600cm^{-1}	144
GRÁFICO 4.7 – Espectro Raman típico das NGPs banda 2600cm^{-1}	144
GRÁFICO 4.8 – Diâmetro de desgaste das esferas em função do tipo de NGP e em função do % de nanografite	145
GRÁFICO 4.9 – Diâmetro de desgaste das esferas comparativa NGP-4 e NGP-4-EX em função do % de nanografite	150
GRÁFICO 4.10 – Diâmetro de desgaste das esferas comparativa NGP-4-EX e MBO em função do tempo	156
GRÁFICO 4.11 – DRX comparativo entre NGP-4 e NGP-4-EX.....	157
GRÁFICO 4.12 – Coeficiente de atrito ao longo do tempo e do tipo de NGP	160
GRÁFICO 4.13 – Coeficiente de atrito comparativo entre a NGP-4, NGP-4-EX e MBO a partir de 1800s de prova	161
GRÁFICO 4.14 – Diâmetro de desgaste das esferas com MBO e NGP-4-EX utilizando equipamento Falex	162
GRÁFICO 4.15 – Comparativo entre as avaliações da prova de desgaste.....	164
GRÁFICO 4.16 – Comparativo de desgaste entre as amostras de MBO com equipamento e esferas Stanhope-Seta.....	166
GRÁFICO 4.17 – Comparativo de desgaste entre os fabricantes de esferas	167

GRÁFICO 4.18 – Comparativo de desgaste entre os fabricantes do equipamento <i>Four-ball</i>	168
GRÁFICO 4.19 – Comparativo entre o desgaste das esferas com NGP-4-EX	169
GRÁFICO 4.20 – Aceleração da porta anterior nos eixos ‘X’, ‘Y’ e ‘Z’	170
GRÁFICO 4.21 – Aceleração na região do encaixe da fechadura da porta anterior nos eixos ‘X’, ‘Y’ e ‘Z’	170
GRÁFICO 4.22 – Espectro de potência da porta anterior nos eixos ‘X’, ‘Y’ e ‘Z’	172
GRÁFICO 4.23 – Espectro de potência na região da fechadura do encaixe da porta anterior nos eixos ‘X’, ‘Y’ e ‘Z’	172
GRÁFICO 4.24 – Ruído de fundo da câmara acústica e no interior do veículo	174
GRÁFICO 4.25 – Influência da aplicação da NGP-4-EX em função da frequência e do nível da pressão sonora.....	175
GRÁFICO 4.26 – Região de maior influência da NGP-4-EX em função da frequência e do nível da pressão sonora.....	177
GRÁFICO 4.27 – Condição SEM aplicação de NGP-4-EX	178
GRÁFICO 4.28 – Condição COM aplicação de NGP-4-EX	178
GRÁFICO B.1 – Aceleração na porta posterior nos eixos ‘X’, ‘Y’ e ‘Z’	210
GRÁFICO B.2 – Espectro de potência da porta posterior nos eixos ‘X’, ‘Y’ e ‘Z’	211
GRÁFICO B.3 – Aceleração da carroceria na região do encaixe da porta posterior nos eixos ‘X’, ‘Y’ e ‘Z’	212
GRÁFICO B.4 – Espectro de potência da carroceria na região do encaixe da fechadura da porta posterior	213

LISTA DE TABELAS E QUADROS

TABELA 3.1 Principais características do Hytrel 6356	118
TABELA 4.1 NGPs em função do tamanho de partícula, com $d_{10}=10\%$ indicando que existe 10% de nanografite abaixo deste valor ; $d_{50}=50\%$ indicando 50% de nanografite abaixo deste valores ; empilhamento entre planos de grafeno (Lc) e espaçamento, obtidos a partir da Lei de Bragg	128
TABELA 4.2 Composição química das NGPs	130
TABELA 4.3 Viscosidade cinemática da primeira amostra do MBO em função da temperatura	131
TABELA 4.4 Índice de viscosidade, densidade e ponto de fulgor da primeira amostra do MBO	131
TABELA 4.5 Viscosidade da segunda amostra de MBO em função da temperatura	132
TABELA 4.6 Índice de viscosidade, densidade e ponto de fulgor da segunda amostra do MBO	132
TABELA 4.7 Resultado comparativo entre a NGP-4 e NGP-4-EX antes e após prova.	158
TABELA 4.8 Comparação dos valores de aceleração entre os eixos na porta anterior..	171
TABELA 4.9 Comparação dos valores de aceleração entre os eixos na região do encalhe da fechadura da porta anterior.....	171
TABELA A.1 Medição do coeficiente de atrito em função do tempo.....	204
TABELA B.1 Comparativo dos valores de aceleração entre os eixos na região da porta posterior	211
TABELA B.2 Comparação dos valores de aceleração na carroceria na região do encalhe da porta posterior.....	213
QUADRO 2.1 Descritivo dos parâmetros utilizados no trabalho e tipos de variação	60
QUADRO 2.2 Comparativo entre óleo parafínico e naftênico.....	77
QUADRO 3.1 Configuração da coleta dos sinais de estrada	123
QUADRO 3.2 Peso do veículo	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
AIBN	Azobisisobutironitrila
CVD	Deposição de vapor de carbono
d_{10}	Tamanho das partículas de grafeno (10% abaixo do valor indicado)
d_{50}	Tamanho das partículas de grafeno (50% abaixo do valor indicado)
DDP	Dialquilditiofosfato
DRX	Difração de raio x
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raio x
FC	Coefficiente de atrito
GNP	Nanoplacas de grafeno
HC	Hexadecano
ICA	Índice de conforto acústico
IPA	Álcool isopropílico
IV	Índice de viscosidade
L_c	Empilhamento entre os planos de grafeno
LP	Parafina líquida
MBO	Óleo mineral base
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFA	Microscopia de força atômica
MWNT	Nanotubo de carbono de múltiplas paredes
NGP	Nanoplacas de grafite
OPZ	Polióxidoetileno alquil éter fosfato de zinco
PAN	Poliacrilonitrila
PDMS	Polidimetilsiloxano
PMMA	Polimetil-metacrilato

PTFE	Politetrafluoretileno
RMS	<i>Root mean square</i>
SPS	Sinterização em plasma por faísca
SWNT	Nanotubo de carbono de parede simples
TG	Termogravimetria
XPS	Espectroscopia de fotonelétrons excitados por raio x
ZDDP	Dialquilditiofosfato de zinco

NOMENCLATURA

Letras Latinas

A_i	Área de contato correspondente
a	Raio de contato da penetração
C	Constante do comportamento plástico
d	Espaçamento entre planos atômicos
E'	Módulo de elasticidade
F_N	Força normal
F_T	Força de escorregamento
f	Frequência em ciclos
H	Dureza da superfície
I	Intensidade
IL	Nível de intensidade do som
IPT	Incerteza de medição das provas tribológicas
I_{ref}	Intensidade de referência
K	Coefficiente de Archard
L_c	Empilhamento entre os planos de grafeno
M	Peso molecular
P	Pressão total
P_e	Pressão efetiva medida
P_{ref}	Pressão sonora de referência
P_Y	Pressão de escoamento
Q	Volume de material removido da superfície
R	Constante específica do gás
R_i	Incerteza de precisão do equipamento

SPL	Nível de pressão sonora
T_p	Temperatura
T	Período da onda senoidal
X	Amplitude de onda
wR	Incerteza do resultado experimental

Letras Gregas

α	Ângulo de escorregamento
β	Raio médio de curvatura
λ	Comprimento de onda do raio x
μ	Coefficiente de atrito
ν	Coefficiente de Poisson
ρ	Densidade do meio
σ_p	Varição de altura das ondulações
τ_s	Resistencia ao cisalhamento das interfaces
ψ	Índice de plasticidade
ω	Frequência angular
ϕ_f	Ângulo de fase

RESUMO

Este trabalho propõe um aprofundamento no conhecimento do desgaste mecânico utilizando as nanoplacas de grafite dispersas em óleo, já que existem poucos trabalhos publicados utilizando o nanografite disperso em meio líquido, a fim de avaliar o seu comportamento na redução do desgaste de componentes mecânicos. Será avaliado se a utilização das nanoplacas de grafite apresentam uma redução de atrito e desgaste vantajosa, em qual tipologia e concentração ideal. Para isto, a seleção das partículas de nanografite a ser utilizada neste trabalho foi feita com o fornecimento de matéria prima local, devido a sua vasta disponibilidade pelo Brasil, que apresenta uma enorme riqueza de grafite mineral. Outra importante variável que será analisada é a forma de dispersão do nanografite, visto que isto constitui em um fator de fundamental importância, a fim de estabelecer um desempenho máximo das nanopartículas na redução do desgaste. Além disto, este trabalho propõe também a aplicação das nanoplacas de grafite dispersas em óleo em componentes automotivos. Optou-se por aplicá-las na fechadura da porta lateral de um veículo com objetivo de estudar a efetividade da redução de atrito e desgaste mecânico com a redução de ruído gerado no interior do veículo. Os resultados experimentais demonstraram que as nanoplacas de grafite dispersas em óleo proporcionaram redução de atrito e desgaste, e quando aplicadas na fechadura da porta lateral de um veículo reduziram o ruído interno do mesmo. O presente estudo abordará os nanomateriais, em especial as nanoplacas de grafite e suas formas de caracterização, conceitos tribológicos e os ensaios de atrito e desgaste, além dos atributos de acústica e percepção sonora em ambientes fechados, tais como o interior do automóvel, bem como ensaios veiculares.

Palavras Chave: *Nanoplacas de grafite, lubrificação, tribologia, acústica, ensaios veiculares.*

ABSTRACT

This paper proposes a deeper knowledge of the mechanical wear using nanographite platelets dispersed in oil, since few research have been published using nanographite platelets dispersed in liquids, in order to evaluate its behavior in reducing the wear of mechanical components. It will be evaluated if the use of nanographite platelets shows a reduction of friction and wear advantages, and in which type and percentual concentration. To do this evaluation the selection of nanographite particles to be used in this work was done with the supply of local raw material, due to its wide availability in Brazil, which has a wealth of mineral graphite. Another important variable which will be discussed is the dispersion of nanographite, since this is a factor of crucial importance in order to establish a maximum performance of the nanoparticles in reducing wear. Furthermore, this paper also proposes the application of nanographite platelets dispersed in oil in automotive components. It was chosen to apply it to the internal components of the vehicle in order to study the effectiveness of the reduction of friction and mechanical wear by reducing noise generated inside the passenger compartment of the vehicle. The experimental results showed that nanographite platelets dispersed in oil reduced friction and wear, and when applied on the door latch of the vehicle reduce the his interior noise. Therefore the aim of this work is the development of a new product with national technology, which has characteristics of ideal performance for reducing noise in the vehicle. This study will address nanomaterials, specially nanographite platelets, and their forms of characterization, concepts and tribological tests of friction and wear, in addition to the attributes of acoustics and sound perception in closed environments such as the inside of the car, as well as vehicle performance.

Keywords: *Nanographite platelets, lubrication, tribology, acoustics, vehicle performance.*

1. INTRODUÇÃO

1.1 Visão geral

O fenômeno do atrito tem sido parte da nossa civilização desde os primeiros relatos da existência humana. Desde a antiguidade, os desafios para a redução do atrito e desgaste já eram estudados e analisados. A larga utilização de óleos vegetais, animais, além da utilização de tubos para facilitar o rolamento e o transporte de cargas, já demonstravam sinais da preocupação destas civilizações em como resolver o problema do movimento com baixa resistência. Registros do século 20a.C. mostram a civilização egípcia utilizando lubrificantes para facilitar a locomoção de monumentos de grande massa. **SEIREG** (1998).

O conceito de lubrificação é utilizado para redução do atrito e desgaste entre os sólidos com movimento relativo entre si. **BHUSHAN** e **GUPTA** (1991). Os lubrificantes são utilizados para:

1. reduzir o atrito ou iniciar ou manter o movimento entre as superfícies de contato;
2. minimizar o desgaste de contato entre as superfícies;
3. controlar as temperaturas decorrentes do atrito.

Materiais empregados na redução do atrito e controle do desgaste podem se apresentar na forma de gases, líquidos ou sólidos. Além disto, as superfícies dos materiais envolvidos podem ser tratadas a fim de se obter as propriedades tribológicas desejadas. Pesquisas recentemente realizadas através do processamento de partículas na escala nanométrica demonstraram um grande potencial de aplicação no campo tribológico. Verificou-se que a natureza e forma destas nanopartículas podem agir nas ondulações das superfícies de contato entre dois materiais, minimizando desta forma o atrito e desgaste dos componentes envolvidos. **BHUSHAN** e **MARTI** (2001). A utilização de pinturas e

tratamentos de superfícies podem gerar uma grande flexibilidade na seleção de materiais, atendendo desta forma requisitos tribológicos e de desempenho. Vários tratamentos superficiais ou filmes lubrificantes, com alteração nas propriedades superficiais, podem ser utilizados com objetivo de minimizar os custos do projeto de um componente, quando se comparado com outras soluções, como a troca de uma matéria prima, por exemplo. **BHUSHAN e GUPTA (1991)**.

Os lubrificantes sólidos, ou auto-lubrificantes são materiais que exibem um baixo coeficiente de atrito e desgaste durante serviço, na ausência de adição de lubrificante externo. Estes lubrificantes abrangem uma vasta categoria de materiais, sendo os principais, carbono e grafite, bissulfeto de molibdênio, politetrafluoretileno (PTFE), entre outros. Estes materiais são utilizados normalmente em componentes sob carregamento, deslizamento, e elevadas temperaturas. Os lubrificantes sólidos podem ser combinados principalmente com óleos e graxas para poderem ser aplicados nos componentes em serviço. Muitos destes materiais apresentam limitações ao seu uso. O bissulfeto de molibdênio oxida rapidamente a temperaturas acima de 300°C. O PTFE é limitado à temperaturas de trabalho moderadas e baixo carregamento. Já o grafite pode ser indicado para utilizações em elevado esforço de carregamento e elevadas temperaturas de trabalho. Além disto, verificou-se que estes materiais podem ser utilizados em aplicações acústicas, devido a sua capacidade em reduzir o coeficiente de atrito entre superfícies que pode estar associado a redução da emissão de ondas sonoras . **BHUSHAN e GUPTA (1991)**.

O atrito é uma das maiores fontes de ruído em máquinas e corpos em movimento e várias pesquisas a fim de compreender o fenômeno do deslocamento entre as partes foi realizada. A indesejada manifestação da geração do som e da vibração no sistema motriz é relatada nos primeiros veículos com rodas, que datam da metade do quarto milênio a.C., com o ruído provocado pelas rodas e remediadas através de lubrificantes a base de cera ou gordura. **SEIREG (1998)**.

Nos últimos anos, a qualidade sonora tem se tornado um dos principais fatores de competitividade dos produtos industriais tais como veículos e máquinas operatrizes, sendo seu diferencial acústico muito evidenciado em campanhas publicitárias e marketing de uma maneira geral. Qualquer falha neste sentido provocaria sérias consequências comerciais, podendo ocasionar o fracasso nas suas vendas. **FAHY** (2001).

As empresas automotivas estão muito interessadas na engenharia da qualidade sonora, como forma de diferenciação dos veículos por parte dos clientes. **LYON** (1999). Esta competição teve início nos últimos 10 anos e cresceu rapidamente desde então, devido à elevada competitividade entre as empresas e oferta de seus produtos no mercado. **NOR** et al. (2008). O ruído no fechamento de uma porta lateral, por exemplo, pode expressar a qualidade e a confiabilidade de um veículo. O ruído do motor informa ao motorista a qualidade de seu refinamento além do seu desempenho. **FRY** et al. (2004). A dificuldade das empresas automotivas está na especificação de um objetivo sonoro que um novo veículo deverá ter. **DUNNE** et al. (2000). Portanto, o objetivo do estudo da qualidade sonora é idealizar a acústica interna de várias formas possíveis de operação do veículo, associando os dados objetivos coletados no campo com o conforto interno dos ocupantes. **SCHNEIDER** et al. (1995). Neste âmbito, o ruído interno lidera a lista de defeitos dos veículos, gerando uma piora na qualidade percebida, e por isto é hoje um dos fatores de maior importância na acústica veicular. **DAAMS** (2009). A redução da geração de ruídos pelo conjunto moto-propulsor fez com que os ruídos no interior do veículo fossem mais facilmente percebidos. Estes ruídos no interior do veículo que não eram percebidos anteriormente passaram a ser tornar muito indesejáveis e de extrema importância no estudo da acústica vibracional. **KWON** e **LEE** (2005).

A partir do cenário apresentado, conclui-se que fatores ligados ao conforto acústico no interior dos veículos se tornam fundamentais para a diferenciação competitiva no mercado automotivo atual. Uma das causas da falta deste conforto reside no fato que os ruídos são gerados por atrito e vibração entre os componentes internos de interface, e que

associados permitem um campo abrangente para a pesquisa destes fenômenos. E finalmente, os recentes resultados nos desenvolvimentos dos materiais em nanoescala apontam para um desempenho superior em relação aos materiais tradicionais na escala micrométrica.

1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é desenvolver um óleo lubrificante nano-modificado que apresente condições de desempenho ideais para a redução de ruído no interior de automóveis. Será utilizada como referência para este trabalho a fechadura da porta lateral de um veículo, identificada com ruído característico provocado pelo atrito e vibração entre os componentes de travamento, quando submetida a condições severas de pavimentação. Para isto, serão utilizados nanomateriais a base de grafite, devido a sua excelente propriedade lubrificativa e vasta disponibilidade em Minas Gerais. Serão avaliadas diferentes formas, concentrações e tipos de dispersão das nanoplacas de grafite em óleo mineral, ausente de aditivos e estabilizantes, a fim de estabelecer as condições ideais para o seu desempenho na redução do atrito e desgaste em um sistema submetido ao elevado esforço mecânico. A partir destes resultados avaliar-se-á finalmente se a aplicação das nanopartículas promove a redução de ruído no interior de um veículo, através da sua aplicação na fechadura da porta lateral.

1.3 Estrutura do trabalho

O presente trabalho é estruturado em cinco capítulos distintos, sendo o primeiro deles a introdução acima descrita. No segundo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica abrangendo os seguintes temas: nanomateriais, tribologia e acústica. No terceiro capítulo é descrito a metodologia experimental detalhada com a seleção das nanoplacas de grafite e do óleo lubrificante, método de dispersão, caracterização das nanoplacas de grafite, provas tribológicas, ensaios no simulador de estradas e avaliação acústica. No quarto

capítulo são apresentados os resultados obtidos nas provas experimentais, além da discussão sobre os mesmos. Por fim, no quinto capítulo as conclusões são descritas seguidas das perspectivas para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanomateriais

Recentes avanços na produção de materiais nanoestruturados utilizando novas matérias primas têm estimulado a pesquisa para criação de uma engenharia de materiais macroscópica, através da formulação de estruturas em nanoescala. Nanotecnologia pode ser definida como: A caracterização, processamento e utilização de materiais, dispositivos e sistemas com dimensões da ordem de 0,1-100nm, exibindo propriedades de reforço no âmbito físico, químico e biológico. O atual interesse em nanotecnologia abrange também campos de nanobiotecnologia, nanosistemas, nanoeletrônica e materiais nanoestruturados, os quais os nanocompósitos tem uma relevância significativa. **THOSTENSON** et al. (2005). Um dos aspectos mais importantes da nanotecnologia é a possibilidade de projetar materiais na escala nanométrica. **VAIA** et al. (2001). Isto quer dizer que estes materiais podem ser literalmente “construídos” a partir dos seus átomos, moléculas e componentes em nanoescala, como por exemplo, fibras e outras nanoestruturas. O conhecimento de como os nanocomponentes influenciam nas propriedades finais dos materiais passa a ser um ponto chave para a criação de estruturas multifuncionais. **THOSTENSON** et al. (2005).

Motivado pelas recentes pesquisas em nanotecnologia, o desenvolvimento de nanomateriais é uma das áreas de maior atenção atualmente. O aumento do desempenho de um polímero ou de um lubrificante através da utilização de um nanomaterial se deve principalmente ao incremento das suas propriedades sob condições bastante severas de funcionamento. Pode-se citar, por exemplo, que estes materiais devem promover uma elevada resistência mecânica e tribológica, aliada ao baixo peso específico e a elevada resistência a degradação, objetivando uma eficiência econômica. Uma nova abordagem demonstra um enorme potencial de alteração das características de uma matéria prima,

com objetivo de aumento de seu desempenho. A questão básica é como as propriedades desta matéria prima se alteram devido à incorporação das pequenas partículas, especialmente na dimensão nanométrica. **THOSTENSON** et al. (2005).

Nanomateriais podem conter vários reforços orgânicos, sintéticos e/ou naturais com objetivo de aumentar várias de suas propriedades, tais como resistência ao calor, resistência mecânica, resistência ao impacto, ou diminuir outras propriedades como condutividade elétrica ou permeabilidade dos gases. Normalmente elementos de reforço macroscópicos sempre contêm imperfeições. Uma estrutura perfeita é um tema cada vez mais pesquisado, com a tendência de seus elementos de reforço ser cada vez menores. Uma melhoria nas propriedades dos materiais é esperada com a utilização de elementos compósitos, se suas dimensões atingem a escala atômica ou molecular. Nanotubos de carbono, por exemplo, apresentam hoje elevadíssimo módulo de elasticidade de 1,0TPa. Neste sentido, Fischer (2003) estudou a introdução de materiais a base de lâminas de sílica em matriz polimérica, como a poliamida, através do processo de troca de cátions entre os planos cristalinos da matriz, conforme FIG. 2.1. Estes cátions tem objetivo de obter um novo grupo funcional para reagir com os monômeros, oligômeros ou polímeros, em um processo de reação sucessiva a fim de separar as placas poliméricas por completo e formar uma matriz homogênea completamente esfoliada com placas dispersas, conforme FIG. 2.2. Com isto, tem-se o crescimento das cadeias poliméricas atadas fortemente às nanopartículas de sílica, agindo de forma compatível com o material da matriz, obtendo um aumento de 60% no módulo de elasticidade e aumento na resistência do polímero de 40%, além da redução em 10% na permeabilidade dos gases, como argônio, oxigênio e vapor d'água em relação a um polímero tradicional. Este procedimento não é aplicado a todas as combinações de materiais, como por exemplo, as poliolefinas, visto que sua síntese é bem mais complexa do que a síntese das poliamidas. **FISHER** (2003).

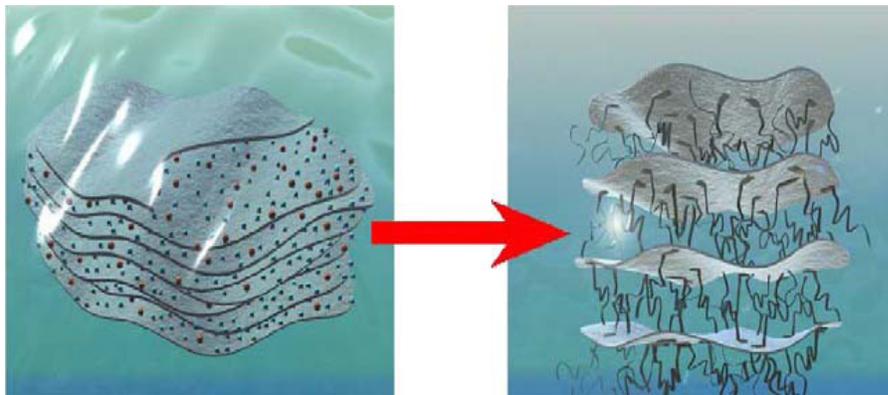


FIGURA 2.1 – Representação esquemática da reação de troca de íons com separação das placas poliméricas

FONTE – FISCHER, 2003, p. 764

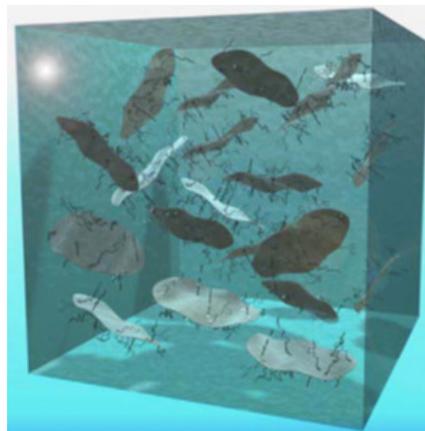


FIGURA 2.2 – Representação do polímero nanocompósito com placas completamente esfoliadas

FONTE – FISCHER, 2003, p. 764

As características morfológicas dos nanomateriais tem uma importância fundamental na compreensão das relações entre sua área superficial, taxa de volume, na atuação como elemento de reforço. Estes elementos de reforço podem ser classificados em três categorias: partículas (sílica, metal e outras partículas orgânicas e inorgânicas), lâminas (grafite, silicato e outros minerais laminados) e fibras (nanofibras e nanotubos). A FIG.2.3 mostra a variação do diâmetro da partícula, espessura da lâmina e diâmetro da

fibra a partir das dimensões micro para nano. Nesta escala, as propriedades do material são essencialmente dependentes do tamanho do reforço, além disto, com o aumento da área de interface proporcionado pelos elementos de reforço, as propriedades do compósito passam a ser fortemente influenciadas pelas propriedades das interfaces. **THOSTENSON et al. (2005).**

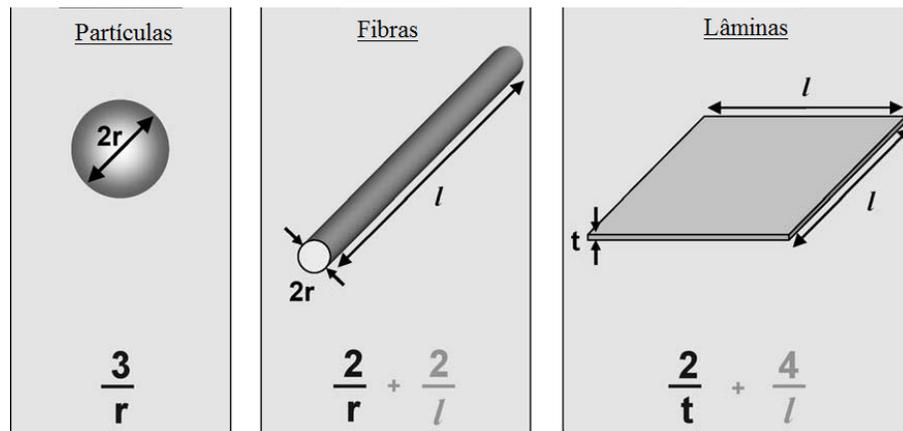


FIGURA 2.3 – Relação entre área superficial/volume em função da geometria dos elementos de reforço

FONTE – THOSTENSON et al., 2005, p. 494

Pequenas partículas de cerâmica são conhecidas por melhorar o desempenho mecânico e tribológico dos polímeros, dependendo da sua morfologia, tamanho e quantidade de partículas, além do processamento utilizado na sua dispersão. Os estudos realizados por Wetzel et al. (2003) mostraram a introdução nanopartículas de óxido de alumínio Al_2O_3 , conforme FIG. 2.4, com objetivo de reforçar a matriz epóxi polimérica. Os resultados demonstram um aumento na rigidez, absorção de impacto e resistência à deformação do polímero com a introdução de 1-2% volume de Al_2O_3 . Já a introdução de 2% volume de Al_2O_3 aumentou capacidade ao escorregamento e resistência ao desgaste da matriz polimérica. **WETZEL et al. (2003).**

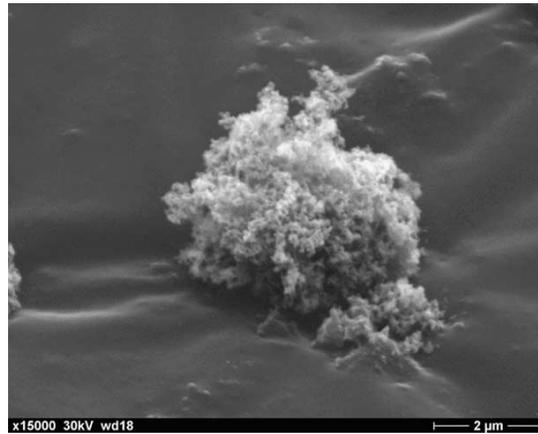


FIGURA 2.4 – Nanopartículas de óxido de alumínio Al_2O_3 com 13nm

FONTE – WETZEL et al., 2003, p. 2057

A FIG. 2.5 mostra a introdução de um nanotubo de carbono (10-20nm de diâmetro) na superfície de fibras de carbono (7 μm de diâmetro). Após a cura do compósito estas fibras contribuem para o aumento da resistência do material. **THOSTENSON** et al. (2005). Estudos realizados por Singh et al. (2002) demonstraram a variação da tenacidade da fratura de resina poliéster com adição de partículas de alumínio de 3,5nm, 20nm e 100nm de diâmetro. O GRA. 2.1 mostra que o aumento na tenacidade da fratura é seguido pelo decréscimo em fração de volume da partícula maior (100nm). Este fenômeno segundo o autor é atribuído à aglomeração das nanopartículas. **SINGH** et al. (2002).

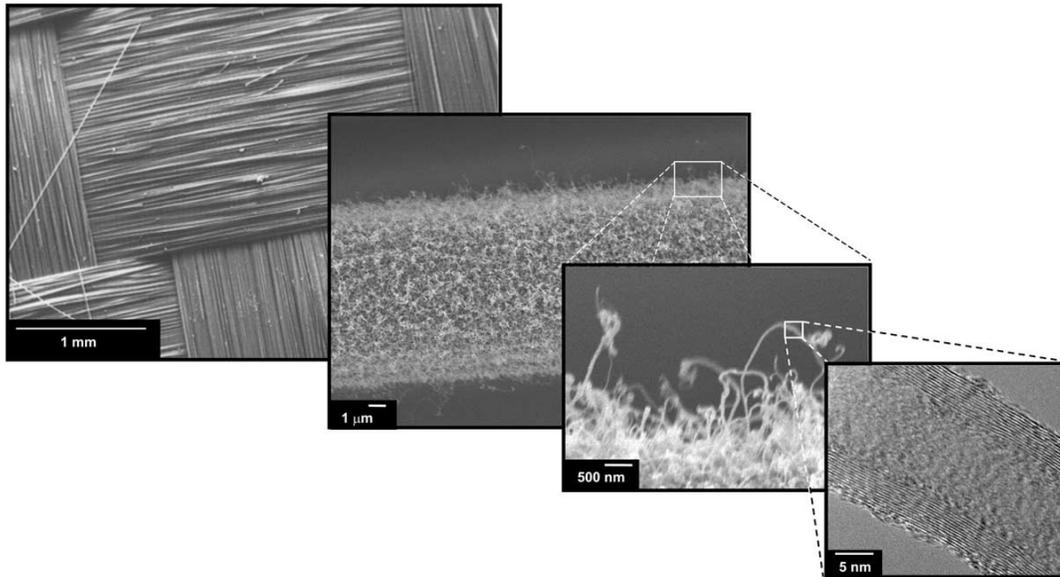


FIGURA 2.5 – Variação da escala a partir de milímetros (esquerda) até nanométrica (direita) em uma fibra de carbono.

FONTE – THOSTENSON et al., 2005, p.493

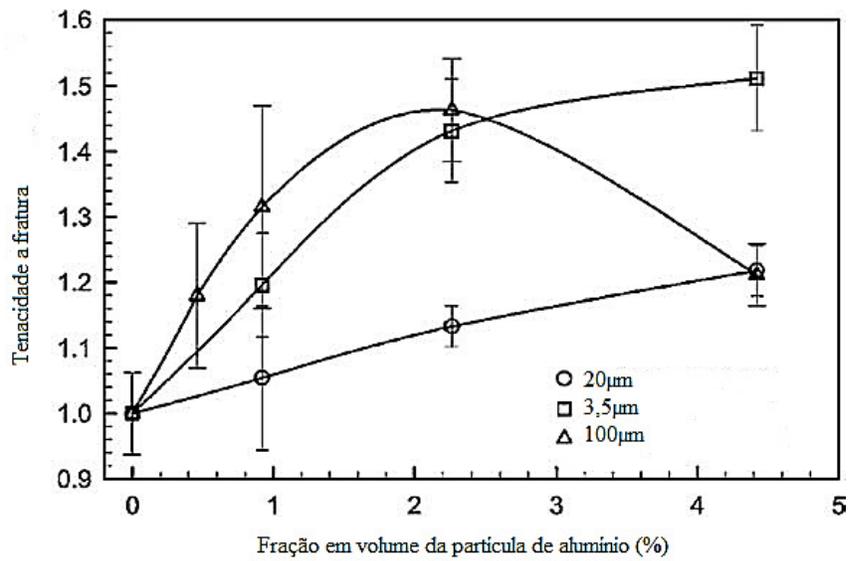


GRÁFICO 2.1 – Tenacidade a fratura em relação a fração de volume da partícula de alumínio

FONTE - SINGH et al., 2002, p.785

Entretanto, os efeitos dos nanomateriais só são efetivos se as nanopartículas estão bem dispersas e completamente esfoliadas¹ no seu meio. O contato superficial entre o nanocomponente e o meio a ser disperso é um fator importante que deve ser previamente avaliado, visto que podem existir incompatibilidades na interação entre as interfaces. Por isto, a morfologia característica é de fundamental importância para a compreensão das relações entre área de superfície e taxa de volume de reforço do material. A FIG. 2.6 mostra a morfologia de um nanocompósito disperso em um polímero, utilizando diferentes métodos de mistura. A FIG. 2.6 (a) apresenta uma mistura convencional onde o nanocompósito está aglomerado e disperso em algumas regiões. A FIG. 2.6 (b) a mistura está parcialmente intercalada e esfoliada. A FIG. 2.6 (c) a mistura está completamente intercalada e dispersa e na FIG. 2.6 (d) a mistura se apresenta completamente esfoliada e dispersa, resultando em uma mistura ideal. **THOSTENSON** et al. (2005).

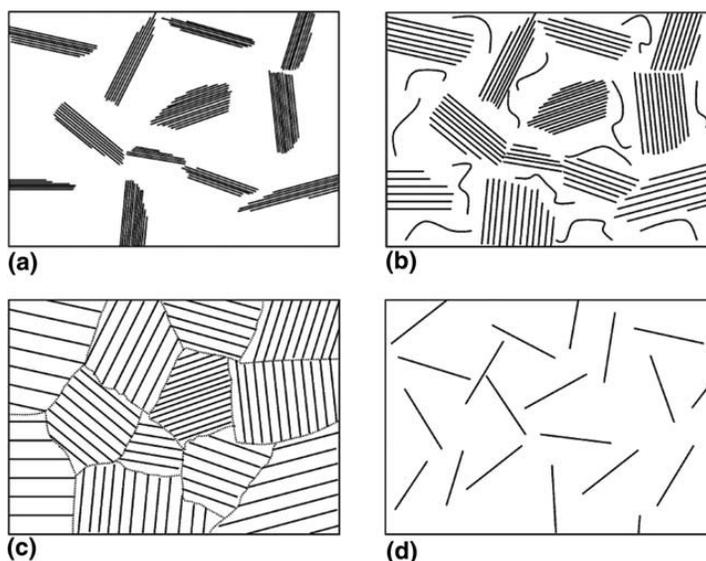


FIGURA 2.6 – (a) mistura convencional, (b) parcialmente intercalada e esfoliada, (c) completamente intercalada e dispersa, (d) completamente esfoliada e dispersa.
FONTE – **THOSTENSON** et al., 2005, p. 495

¹ Nanopartículas esfoliadas podem ser consideradas como inclusões em um material polimérico, por exemplo, de elevada razão proporcional, geralmente maior do que 1000, com orientação aleatória ou preferencialmente, direcionada. **LUO e DANIEL** (2003).

A FIG. 2.7 mostra a imagem de um microscópio eletrônico de transmissão (MET) de um nanocompósito contendo lâminas de montmorillonita intercaladas e esfoliadas.

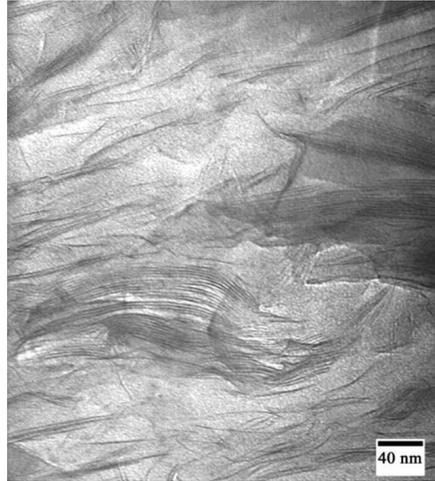


FIGURA 2.7 – Imagem MET de um nanocompósito de montmorillonita dispersa e esfoliada.

FONTE – THOSTENSON et al., 2005, p. 495

Song et al. (2003) modelaram a distribuição da tensão de Von Mises de nanografite em matriz PAN (poliacrilonitrila) em relação ao nível de esfoliação. Verificou-se que a redução do nível de concentração de tensão está ligado a espessura e forma das lâminas de grafeno, além do seu alinhamento em relação a direção do esforço mecânico aplicado. Esta conclusão é similar às obtidas em compósitos de fibras curtas, onde a dispersão das fibras orientadas contribuem com a redução da concentração de tensão do material da matriz, e com isto, reduz as possibilidades de trincas e deformações plásticas. **SONG** et al. (2003).

Nanofibras de carbono com crescimento de deposição a vapor (CVD) tem sido utilizadas como reforço de vários tipos de polímeros, como polipropileno, policarbonato, nylon, ABS, dentre outros. Nanofibras de carbono são conhecidas por terem um enorme leque de morfologias, partindo desde uma estrutura desordenada até uma estrutura similar ao

formato de um bambu. A FIG. 2.8 (a) mostra imagem do MET com a estrutura de bambu completamente desordenada, FIG. 2.8 (b) altamente grafitzada com as lâminas em forma de cones empilhadas e FIG. 2.8 (c) lâminas em forma de cone dentro uma das outras ao longo da estrutura de bambu. As nanofibras de carbono tem seu diâmetro variando entre 50-200nm. **THOSTENSON** et al. (2005).

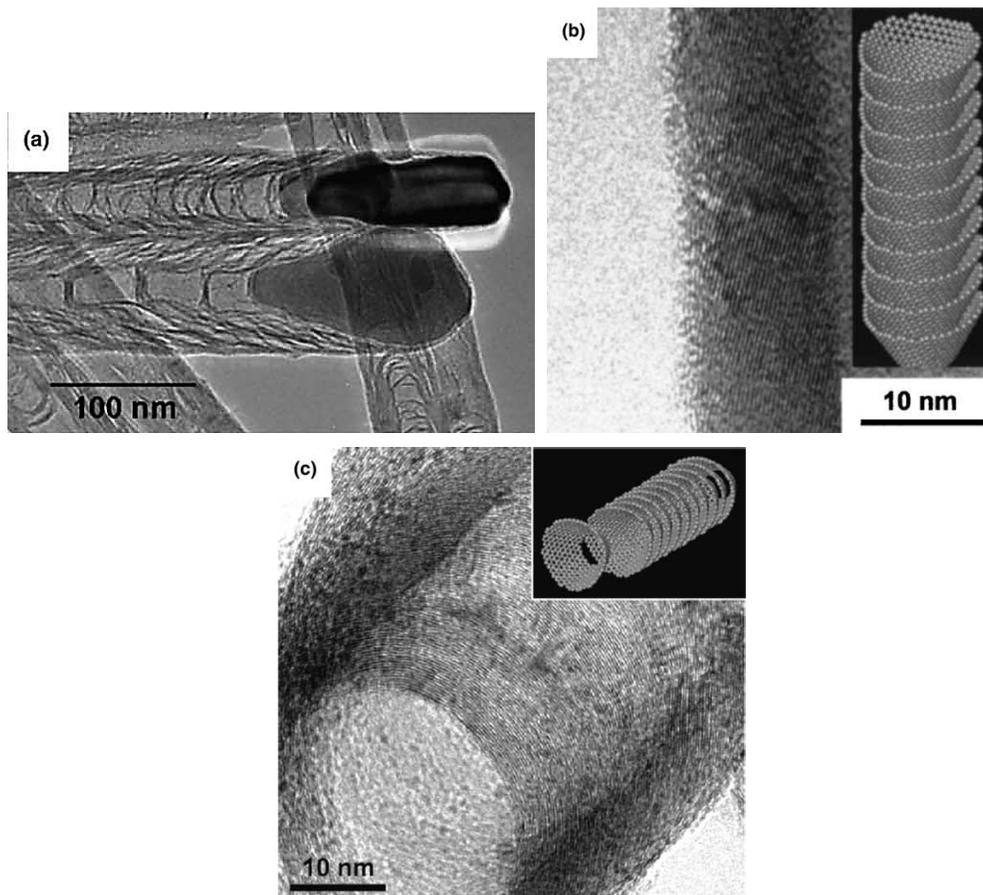


FIGURA 2.8 – (a) Nanofibras de carbono dispersas, (b) grafitzada com as lâminas em forma de cones empilhadas, (c) lâminas em forma de cone dentro uma das outras

FONTE – THOSTENSON et al., 2005, p. 497

Wei e Srivastava (2004) modelaram as propriedades mecânicas das nanofibras com variação na sua morfologia, utilizando a teoria elástica contínua e simulações dinâmicas moleculares. Verificou-se com este trabalho que o módulo de elasticidade axial das nanofibras são sensíveis ao seu ângulo de orientação, sendo possível obter um aumento no módulo de elasticidade com as pequenas variações no ângulo das fibras em relação a orientação axial da aplicação do esforço. Além disto, as variações na morfologia das nanofibras de carbono associada às suas propriedades tem influência direta nos resultados de processamento e caracterização dos compósitos com nanofibras. A FIG. 2.9 mostra três tipos de estruturas de nanofibras de carbono: (a) lâmina de nanofibra em forma de cone com $\theta=30^\circ$, (b) quatro lâminas de nanofibras com mesmo $\theta=30^\circ$, (c) sete lâminas de nanofibras com $\theta=10^\circ$, sendo este ângulo θ menor em relação aos demais tipos (a) e (b), proporcionando maior módulo de elasticidade em relação ao $\theta=30^\circ$, devido a orientação das fibras na direção axial. **WEI e SRIVASTAVA (2004).**

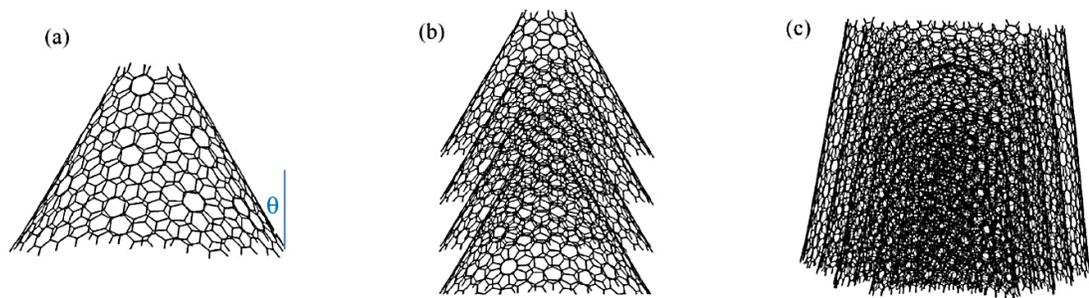


FIGURA 2.9 – (a) uma lâmina de nanofibra com $\theta=30^\circ$, (b) quatro lâminas de nanofibra com $\theta=30^\circ$, (c) sete lâminas de nanofibra com $\theta=10^\circ$

FONTE – WEI e SRIVASTAVA, 2004, p. 2209

2.1.1 Carbono

O carbono é um elemento químico bastante versátil. Ele compõe a maior parte da matéria prima das formas de vida conhecidas e é a base da química orgânica. Ao formar ligações

químicas, seus quatro elétrons de valência podem apresentar três formas de hibridização: sp , sp^2 e sp^3 , sendo que a sp^2 forma o maior número de estruturas diferentes. Definido por Geim e Novoselov em 2004, o grafeno é o nome dado a uma lâmina de átomos de carbono empacotado em uma rede bi-dimensional (2D). É formado a partir dos materiais a base de grafite a partir da hibridização sp^2 de uma lâmina de carbono, com espessura teórica das folhas de grafeno de 0,34nm, e é encontrado na formação básica dos nanotubos de carbono, fullerenos e grafite. A FIG. 2.10 mostra as quatro formas dos átomos de carbono, que constitui a base para formar as suas demais estruturas. A FIG.2.10 (a) mostra uma folha isolada de grafeno. A FIG. 2.10 (b) mostra o fullereno, que é constituído por uma folha “embrulhada” em forma de esfera. A FIG. 2.10 (c) mostra uma folha na forma de tubo, constituindo o nanotubo de carbono e a FIG. 2.10 (d) a forma tradicional do nanografite com empilhamento de algumas folhas de grafeno. **YOUNG et al. (2012), GEIM e NOVOSELOV (2007).**

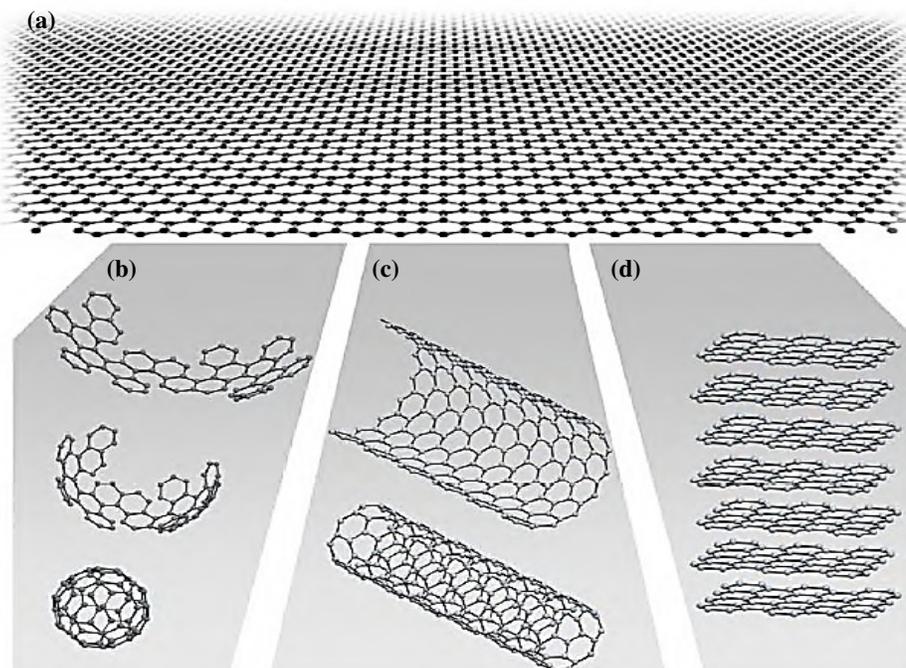


FIGURA 2.10 – Quatro formas dos átomos de carbono: (a) folha de grafeno, (b) fullereno, (c) nanotubo de carbono, (d) nanografite.

FONTE – GEIM e NOVOSELOV, 2007, p.2

Os resultados obtidos por Geim e Novoselov em 2004 demonstraram que pela primeira vez foi possível isolar uma lâmina de grafeno, através da utilização da técnica de fita adesiva, com a transferência de folhas de monocamadas de grafeno para os substratos. O isolamento da lâmina de grafeno não era possível até então devido a sua alta instabilidade termodinâmica. Desde então, o grafeno tem atraído grande interesse devido à sua elevada área superficial ($2630\text{m}^2\text{g}^{-1}$) e às suas propriedades mecânicas e elétricas diferenciadas, tais como alta mobilidade intrínseca ($200.000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), elevado módulo de elasticidade ($\sim 1,0\text{TPa}$), transparência ótica ($\sim 97,7\%$) e excelente condutividade térmica ($\sim 5000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) combinada com impermeabilidade dos gases. **ZHU et al.** (2010). O módulo de elasticidade das folhas de grafeno suspensas foram avaliadas por Frank et al. (2007) através da medição da força x deslocamento, utilizando o microscópio de força atômica (MFA). Poot e Van Der Zant (2008) caracterizaram as folhas de grafeno em membranas circulares através da medição de força x volume, utilizando também MFA. As propriedades elásticas e de ruptura da folha de grafeno foram avaliadas utilizando membranas suspensas em furos com diâmetro de $1\mu\text{m}$ a $1,5\mu\text{m}$ em substrato de silicone, através de nanoindentação em MFA, conforme FIG. 2.11. **LEE et al.** (2008)

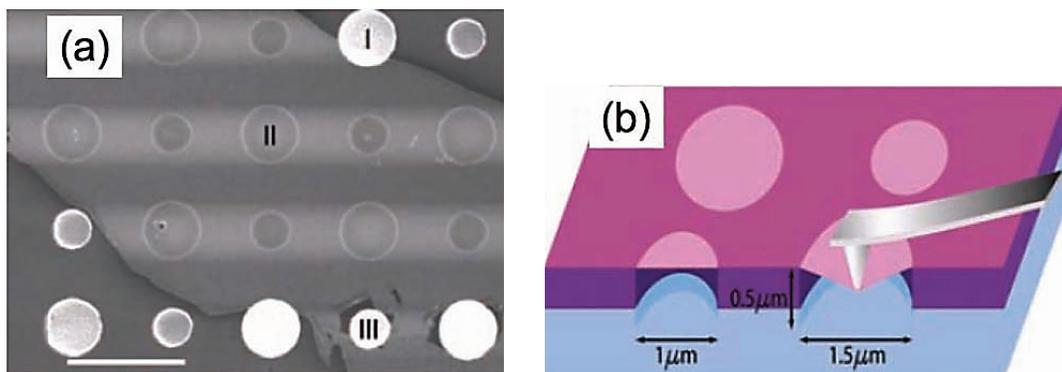


FIGURA 2.11 – (a) Imagem MEV da rede de furos da nanomembrana, (b) figura esquemática da nanoindentação

FONTE – LEE et al., 2008, p. 385

Liu et al. (2007) isolaram as folhas de grafeno utilizando microscópio ótico e as caracterizaram através da espectrometria Raman. Foram determinadas as variações de força com a indentação resultado na curva de tensão \times deformação em uma única folha de grafeno com espessura 0,335nm, conforme mostra o GRA. 2.2. Pode-se verificar que curva é não linear, ocorrendo a ruptura acima de 20% de deformação. Utilizando a teoria de densidade funcional, Liu et al. (2007) calcularam a curva de tensão \times deformação de uma única folha de grafeno. Esta curva também é mostrada no GRA. 2.2, onde verifica-se um correlação muito próxima com os valores experimentais de Lee et al. LIU et al. (2007)

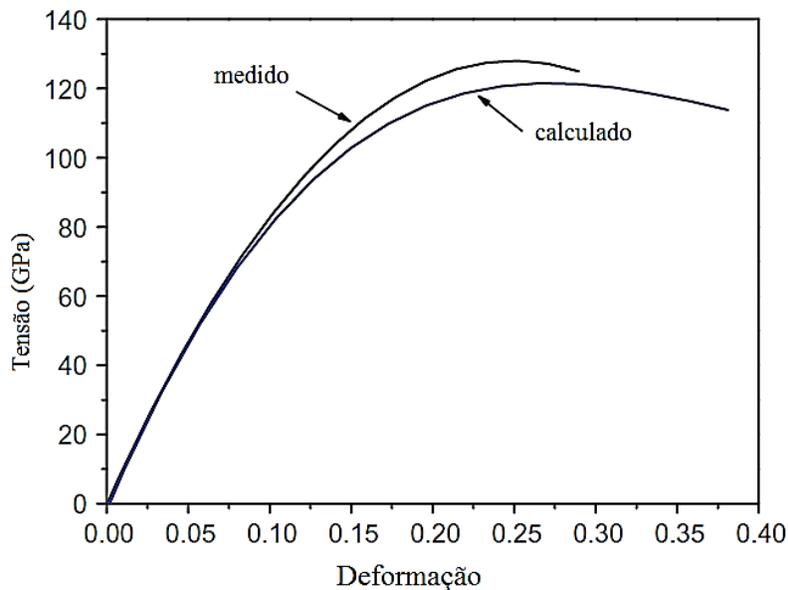


GRÁFICO 2.2 – Curva tensão \times deformação da folha de grafeno

FONTE – LIU et al., 2007, p. 064120-3

Os valores do módulo de elasticidade determinados experimentalmente por Lee et al. (2008), durante a avaliação da indentação, foram de 1000 ± 100 GPa que é muito próximo dos valores calculados por Liu et al. (2007) 1050 GPa. Além disto, os valores de resistência a ruptura encontrados experimentalmente foram de 130 ± 10 GPa, que também são similares aos valores teóricos de 107-121 GPa, que são influenciados pela direção

cristalográfica da deformação da folha de grafeno. **YOUNG** et al. (2012).

A última década vivenciou a difusão do uso das nanopartículas na ciência dos materiais e nas áreas da mecânica e elétrica/eletrônica aplicada. Esta tendência foi observada também no campo tribológico. Recentes pesquisas indicam o incremento da capacidade de lubrificação com redução no coeficiente de atrito e desgaste de componentes mecânicos submetido a esforços de carregamento, através da adição de nanopartículas, com diferentes formas, tamanhos e concentração. Liu e Chen (2000) avaliaram o comportamento ao atrito de nanopartículas de ZnS disperso em parafina líquida. Estas nanopartículas foram avaliadas em superfície de dialquilditiofosfato (DDP) e utilizadas como aditivo em parafina líquida em prova *Four-ball* com rotação de 1450rpm a temperatura ambiente. A fim de avaliar o comportamento ao desgaste, quatro diferentes tipos de carregamento foram aplicados: 100N, 200N, 300N e 400N. Utilizando a medição do diâmetro de desgaste das esferas do *Four-ball*, após 30 minutos de prova, foi possível correlacionar o efeito da superfície DDP com nanopartículas de ZnS nas propriedades tribológicas. A FIG. 2.12 mostra imagem microscópio de transmissão (MET) das nanopartículas de ZnS dispersos em DDP. Nota-se que as nanopartículas estão uniformemente distribuídas na superfície, com diâmetro ~4nm, demonstrando que as nanopartículas de ZnS foram capazes de prevenir a formação de aglomerados na amostra. **LIU e CHEN** (2000). O GRA 2.3 mostra o diâmetro de desgaste das esferas *Four-ball* após a prova de 30 minutos a rotação de 1450rpm, submetido a carga de 300N. Verifica-se que as nanopartículas tem efeito significativo na redução do desgaste com concentração de 0,1% p/p. **LIU e CHEN** (2000).

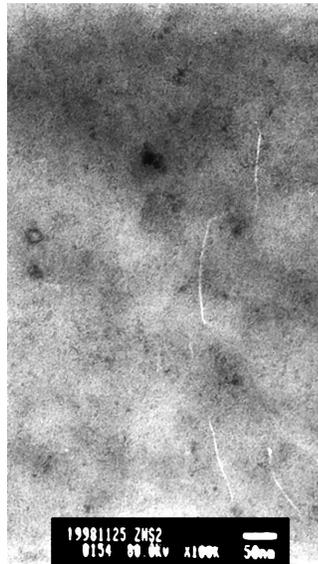


FIGURA 2.12 – Imagem MET das nanopartículas de ZnS em superfície de DDP

FONTE – LIU e CHEN, 2000, p. 121

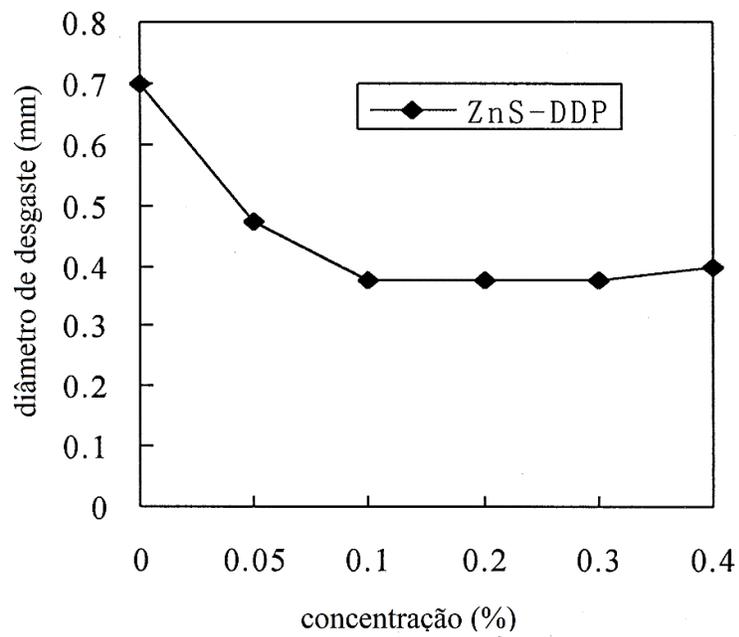


GRÁFICO 2.3 – Diâmetro de desgaste das esferas em função da concentração de ZnS

FONTE – LIU e CHEN, 2000, p. 122

O GRA. 2.4 mostra a variação do desgaste das esferas em função da carga aplicada, e uma análise comparativa entre óleo parafínico e DDP com ZnS. Pode-se verificar que em todas as condições de carga aplicada ocorreu uma maior redução no diâmetro das esferas com a utilização da nanopartículas. **LIU** e **CHEN** (2000).

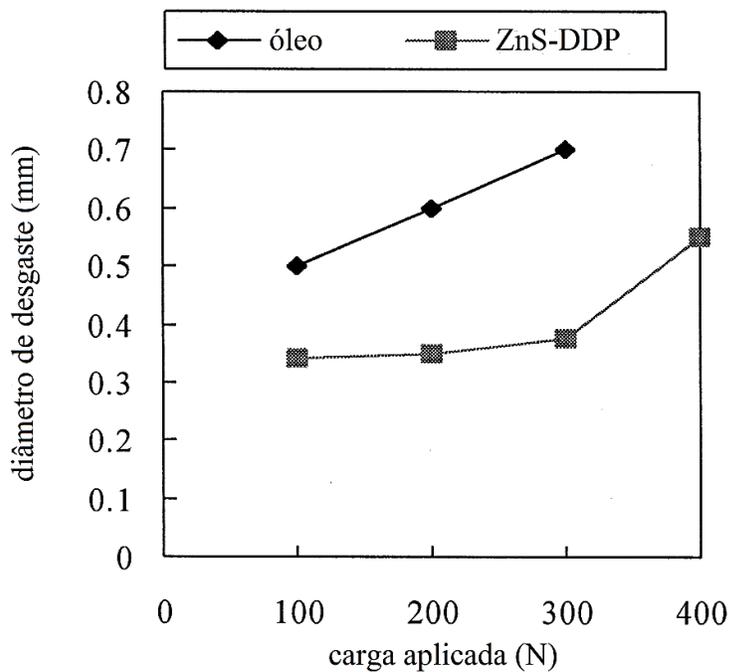
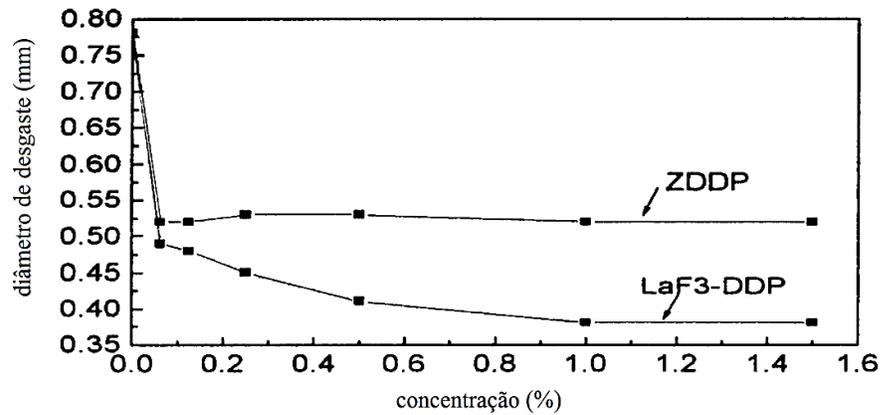


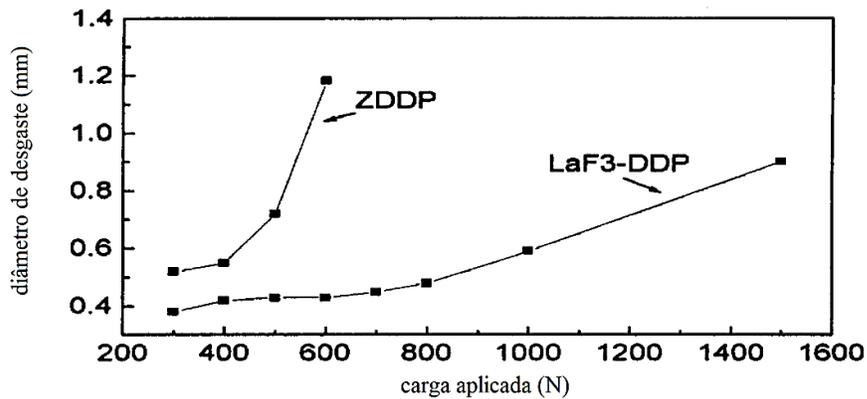
GRÁFICO 2.4 – Diâmetro desgaste das esferas com óleo e ZnS-DDP em função da carga aplicada
FONTE – LIU e CHEN, 2000, p. 122

Uma pesquisa similar foi realizada por Zhou et al. (2001), que avaliaram o comportamento ao desgaste utilizando nanopartículas de LaF_3 em superfície de DDP (LaF_3 -DDP) em relação a parafina líquida e dialquilditiofosfato de zinco (ZDDP). Esta blenda foi adicionada em parafina líquida a uma concentração de 1%p/p LaF_3 -DDP e proporcionou redução de desgaste das esferas em relação a ZDDP em prova *Four-ball* a rotação de 1450rpm, durante 30 minutos, submetidas a carga de 300N, conforme GRA.2.5. **ZHOU** et al. (2001).

GRÁFICO 2.5 – Diâmetro desgaste em função do % concentração de LaF₃-DDP e ZDDP

FONTE – ZHOU et al., 2001, p. 335

Foram verificados também melhores resultados no comportamento de 1%p/p de LaF₃-DDP com variação da carga aplicada, conforme GRA. 2.6. As medições do coeficiente de atrito também demonstraram resultados superiores com 1%p/p de LaF₃-DDP, quando comparado com ZDDP e parafina líquida (LP), conforme GRA. 2.7. ZHOU et al. (2001).

GRÁFICO 2.6 - Diâmetro desgaste em função da carga aplicada com 1% p/p LaF₃-DDP e ZDDP

FONTE – ZHOU et al., 2001, p. 335

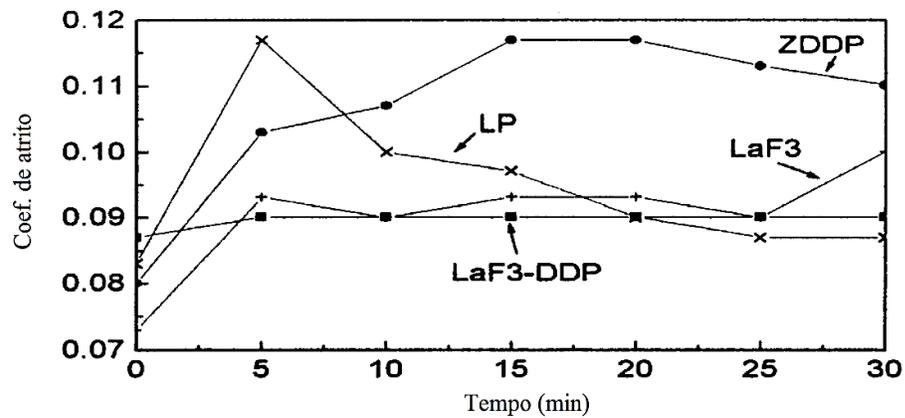


GRÁFICO 2.7 – Coeficiente de atrito em função do tempo com 1% de LaF₃-DDP, ZDDP e LP
FONTE – ZHOU et al., 2001, p. 335

Seguindo a mesma linha de pesquisa, nanopartículas de hidróxido de lantânio modificadas por succinimida (Succ-nano La) foram preparadas em laboratório, a fim de avaliar seu comportamento tribológico em relação às amostras de ZDDP aditivada em parafina líquida (LP). O GRA. 2.8 mostra o comportamento do coeficiente de atrito das amostras em prova *Four-ball*, com rotação de 1480rpm, carga aplicada de 392N, onde a LP com ZDDP apresentou o maior coeficiente de atrito após 20 minutos de prova. O menor coeficiente de atrito foi encontrado na amostra de Succ-nano La/ZDDP na proporção de 2:3 ou 3:2, indicando que seu bom desempenho está ligado a dependência da fração de peso da amostra. **ZHANG** et al. (2001).

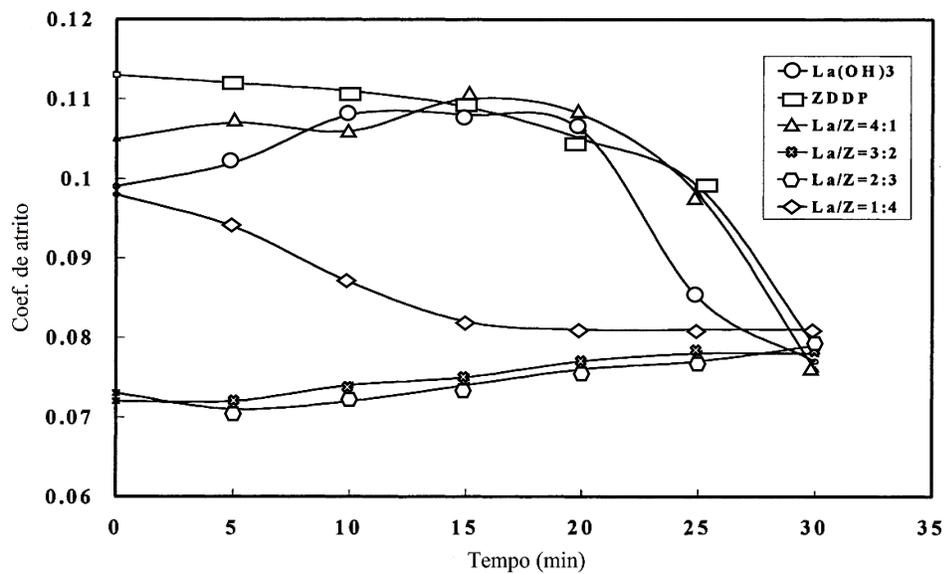


GRÁFICO 2.8 – Coeficiente de atrito em função do tempo comparativo entre lubrificantes

FONTE – ZANG et al., 2001, p. 50

O GRA. 2.9 mostra o resultado do desgaste das esferas do *Four-ball*, realizada durante 30 minutos com carga de 392N e rotação de 1480rpm, onde verifica-se também melhores resultados nas amostras contendo Succ-nano La/ZDDP na proporção de 2:3 ou 3:2, confirmado ser a melhor relação para o comportamento tribológico. Já na avaliação de capacidade de resistência a carga aplicada, todas as amostras avaliadas apresentaram melhores resultados do que a amostra contendo somente ZDDP, conforme GRA. 2.10. ZHANG et al. (2001). Estes resultados encontrados podem ser associados com as análises de Zhou et al., que revelaram que os resultados da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio x (XPS) demonstraram que a reação química no LaF3 ocorre durante o escorregamento e são depositadas na superfície das esferas desgastadas durante atrito. Com isto, o filme lubrificante de LaF3 reduz o diâmetro de desgaste e aumenta a resistência ao esforço das esferas submetidas a maiores cargas aplicadas. Além disto, o tipo de nanopartícula empregada contribui significativamente na melhoria das propriedades tribológicas, de acordo com a relação de custo benefício e percentual ideal de dispersão. ZHOU et al. (2001).

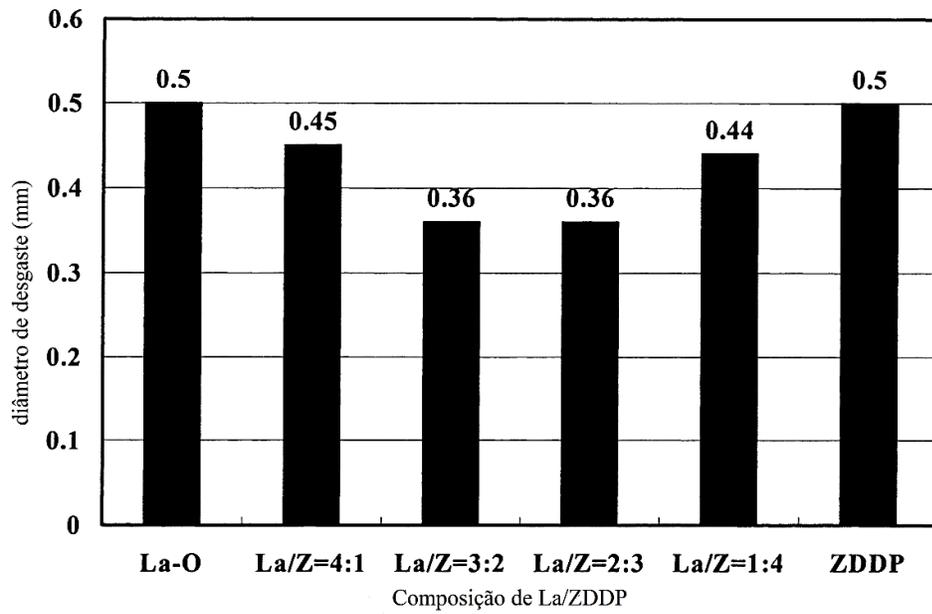


GRÁFICO 2.9 – Diâmetro de desgaste comparativo entre lubrificantes

FONTE – ZANG et al., 2001, p. 50

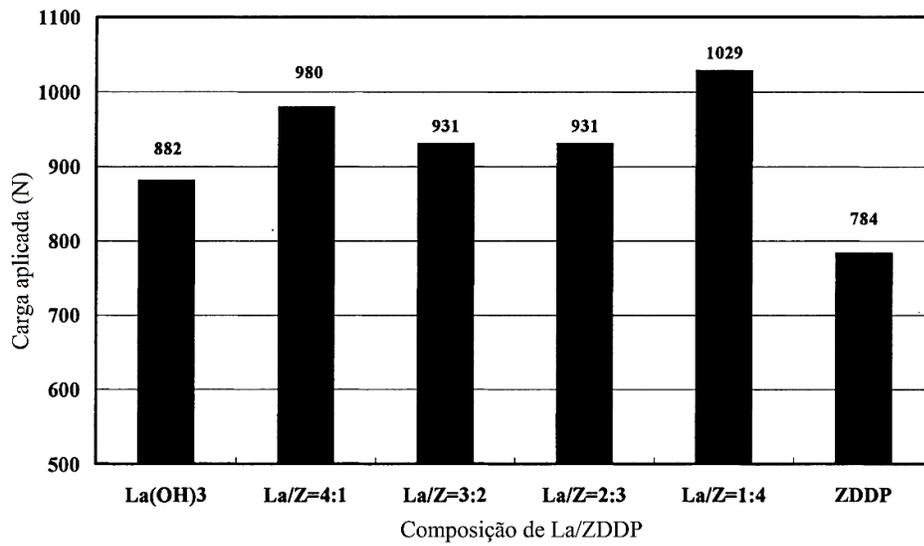


GRÁFICO 2.10 – Carga aplicada comparativa entre lubrificantes

FONTE – ZANG et al., 2001, p. 50

As nanopartículas a base de diamante foram estudadas por Tao et al. (1996), através da sua dispersão em óleo. Os resultados das provas de desgaste das esferas utilizando *Ball-on-disk* demonstraram redução no coeficiente de atrito de $\mu=0,18-0,13$ utilizando óleo e de $\mu=0,08$ com nanopartículas, conforme GRA. 2.11. A melhoria na resistência ao desgaste foi obtida utilizando a concentração de 1%p/p, conforme GRA. 2.12. Este efeito de redução de desgaste e coeficiente de atrito foi possível devido a dispersão das nanopartículas em óleo, que por apresentar tamanho médio de 5nm, passam a penetrar nos poros da superfície da esfera no início da prova, de acordo com o fluxo do óleo ao longo da prova. Isto permite a formação de filme lubrificante evitando o contato direto entre as superfícies da esfera e do dispositivo de prova. TAO et al. (1996).

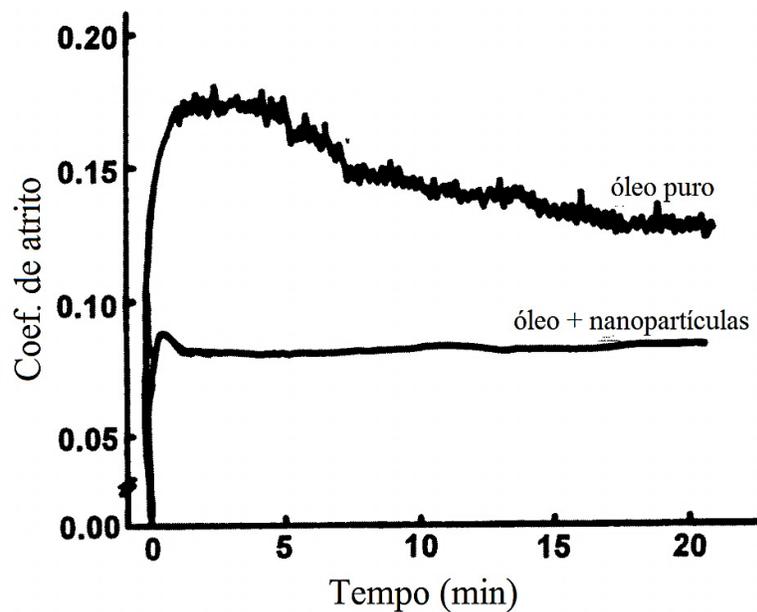


GRÁFICO 2.11 – Coeficiente de atrito em função do tempo de prova, utilizando óleo puro e óleo com nanopartículas

FONTE – TAO et al., 1996, p. 2933

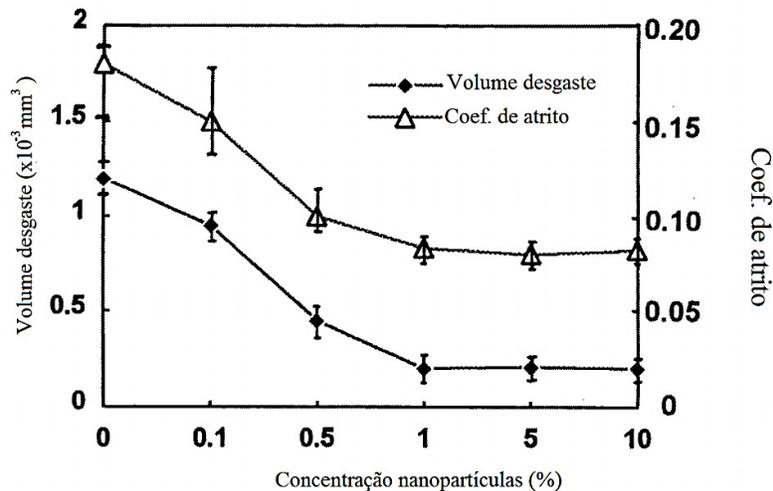


GRÁFICO 2.12 – Variação do volume desgaste em função do % de nanopartículas e coef. atrito

FONTE – TAO et al., 1996, p. 2933

Hai-dou et al. (2005) chamaram atenção com a utilização do método sol-gel para avaliação das propriedades tribológicas. Foram preparadas cinco amostras para estas avaliações, sendo elas: a) substrato em aço 1045 com dureza HRC 52, b) sol-gel a base de silicone inorgânico a base de água, c) sol-gel com partículas de zinco, d) sol-gel com partículas de grafite, e) sol-gel com partículas de MoS₂. As amostras foram preparadas utilizando 500ml de solvente e 100g de soluto, com agitação durante 15 minutos. As partículas de grafite utilizadas continham tamanho de 5 μm e a deposição da pintura sol-gel continha espessura de 350 μm no substrato. As avaliações tribológicas foram conduzidas utilizando os métodos de *ring-on-block*, com escorregamento a seco, e *ball-on-disk*, condição com lubrificação a óleo e aplicação de carga constante de 82N. O GRA.2.13 (a) e GRA. 2.13 (b) foram realizadas em condição a seco e demonstram em ambas condições um menor coeficiente de atrito utilizando sol-gel com grafite em relação ao sol-gel MoS₂ e demais soluções. O resultado das provas com adição de óleo a velocidade de rotação do *ball-on-disk* de V1=1,12m/s e V2=1,49m/s são apresentadas nos GRA. 2.13 (c) e GRA. 2.13 (d), respectivamente. Em ambas as avaliações verifica-se também melhores resultados utilizando sol-gel com grafite em relação às demais

condições. O autor cita que as forças tangenciais envolvidas nas avarições tribológicas são capazes que quebrar as ligações fracas (π bonds) entre as placas de grafeno e com isto permite o seu escorregamento proporcionando baixo coeficiente de atrito do sol-gel com grafite. Em relação ao MoS_2 , o autor cita que a área superficial e molhabilidade do grafite é maior em relação ao MoS_2 , que apresenta uma estrutura esferoidal proporcionando uma baixa energia superficial e pobre molhabilidade. Além disto, o autor cita que, de acordo com os estudos realizados por Bryant et al., o excelente resultado tribológico obtido pelo sol-gel com grafite está associado a estrutura cristalina do grafite. HAI-DOU et al. (2005).

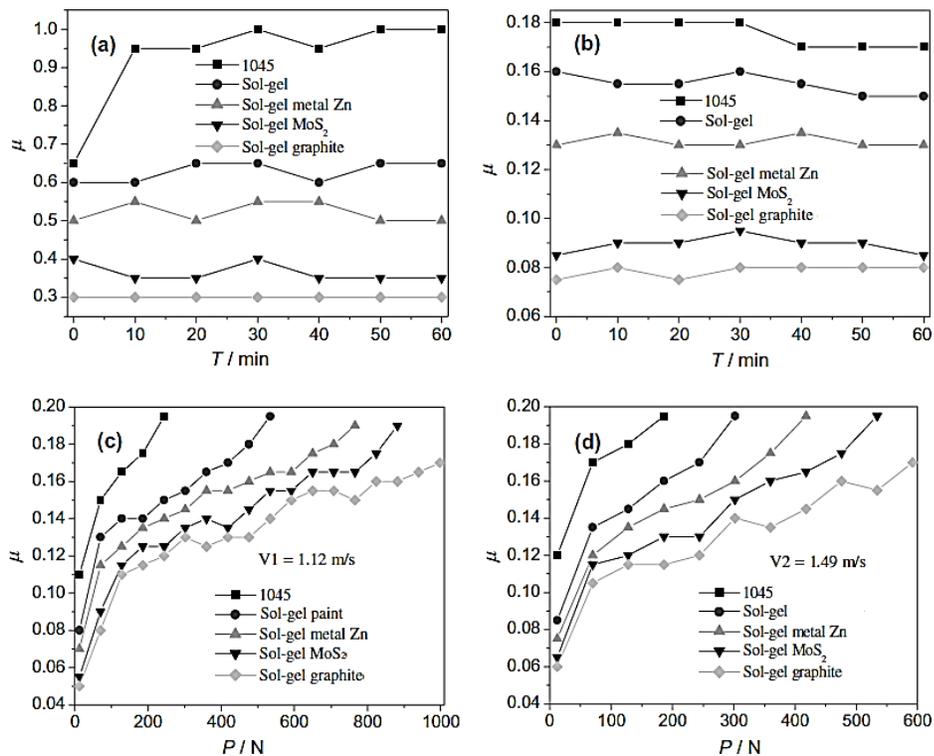


GRÁFICO 2.13 – Variação do coeficiente de atrito em diferentes condições, a) Coeficiente de atrito em condição a seco, b) Coeficiente de atrito com adição de óleo, c) Coeficiente de atrito sob carga a velocidade V1, d) Coeficiente de atrito sob carga a velocidade V2

FONTE – HAI-DOU et al., 2005, p. 2017

A partir dos resultados apresentados, verifica-se uma opção vantajosa a adoção de aditivos utilizando nanopartículas a base de carbono. Conforme relatado por Senatore et al. (2013), nanoestruturas de carbono, como por exemplo, nanotubos de carbono, nanoplacas de grafite e lâminas de grafeno são candidatos ideais para o emprego em lubrificantes como aditivos, devido as suas propriedades de redução de atrito, estabilidade química e térmica. **SENATORE** et al. (2013). Além disto, conforme mencionado por Kumar et al. (2011), as nanoestruturas de grafeno apresentam estruturas lamelares, com os átomos de carbono intra-planares ligados por forças de van de Waals. Esta configuração permite o cisalhamento entre os planos atômicos sob condições de escorregamento. **KUMAR** et al. (2011). A utilização de carbono em nanoestruturas foi pesquisado por Miyoshi et al. (2005), que empregou nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWNT) como lubrificante sólido. Utilizou-se as provas tribológicas de *ball-on-ring*, *pin-on-disk*, e escorregamento ao atrito unidirecional em ambiente de vácuo e ar, com objetivo de avaliar o comportamento do MWNT. Foi verificado que o coeficiente de atrito em ambiente ao ar de 0,05, enquanto ao vácuo obteve-se 0,009, conforme GRA.2.14. Foram atribuídos três fatores a este comportamento: a) redução da resistência ao atrito devido a quebra dos MWNTs com as lâminas de grafeno depositadas ao longo da pista de desgaste do corpo de provas, b) redução da área real de contato devido ao elevado módulo elástico dos MWNTs e redução da energia superficial nas interfaces proporcionado pela presença dos MWNTs. **MIYOSHI** et al. (2005).

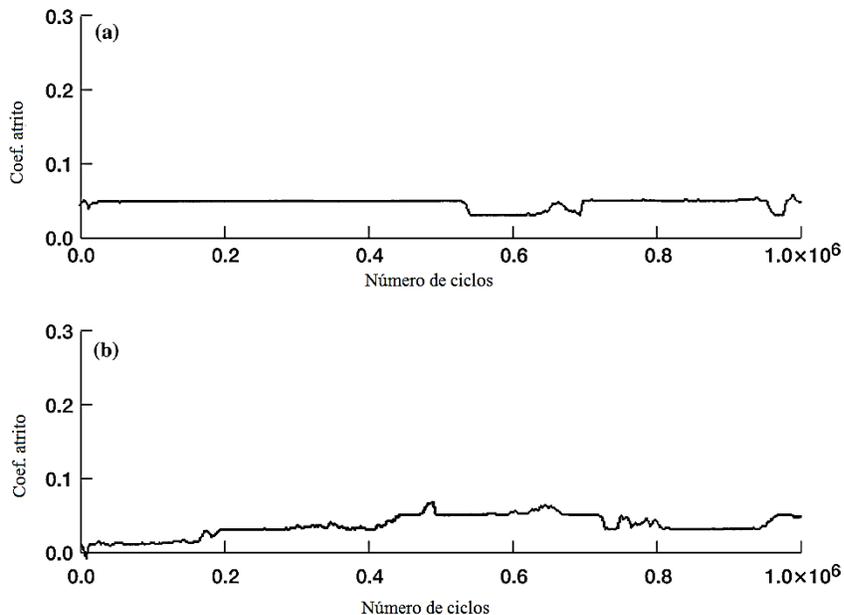


GRÁFICO 2.14 – Coeficiente de atrito com MWNT, a) em ambiente ao ar, b) ao vácuo

FONTE – MIYOSHI et al., 2005, p. 196

Outra pesquisa envolvendo nanotubos de carbono foi realizada por Lu et al. (2007), através da sinterização em emulsão de 2,2-azobisisobutironitrila (AIBN) dispersa em estireno, hexadecano (HC) e lauril sulfato de sódio como agente surfactante. O nanotubo de carbono de parede simples (SWNT) foi disperso nesta emulsão através de processo de sonificação. Os resultados tribológicos obtidos indicaram uma redução de desgaste próximo a 20% com 0,2%p/p de SWNT, com a necessidade de registro das seguintes considerações: a) a emulsão a base de água proporciona instabilidade da solução, com formação de aglomerados após um período de tempo, b) a fim de evitar problemas com a emulsão a base de água, aditivos foram adicionados, como 2%p/p de trietanolamina e 0,5%p/p de polióxidoetileno alquil éter fosfato de zinco (OPZ). O autor não cita nenhuma menção de como estes aditivos influenciaram o comportamento global tribológico da emulsão, c) o aumento do desgaste no diâmetro do corpo de prova utilizando uma maior concentração de SWNT parece estar ligado à formação de aglomerados de SWNT, d) o autor propõe que o mecanismo da redução de desgaste proporcionado pelo SWNT está

ligado à formação de estrias geradas durante o processo de desgaste do corpo de prova, onde as SWNT foram depositadas. LU et al. (2007). Zhang et al. (2009) também estudaram a aplicação de SWNT em condições tribológicas. Neste caso, os autores consideraram o alinhamento vertical dos SWNTs e com a utilização do microscópio de força atômica (MFA), obtiveram coeficiente de atrito entre 0,03-0,04. Entretanto, quando a avaliação do coeficiente de atrito foi feita na micro-escala, utilizando prova no *pin-on-disk*, um maior coeficiente de atrito foi verificado, obtendo valores próximos a 0,2. Uma das possíveis explicações para este fato reside na geometria do pino utilizado na prova, com raio de curvatura de 2mm. Isto porque este tamanho de pino induz a elevadas deformações através da flambagem dos SWNTs alinhados, que apresentam dimensões da ordem de 3nm e 5nm de diâmetro e 2 μ m de comprimento. O efeito desta flambagem dos SWNTs alinhados aos demais criam uma nova superfície deformada, proporcionando o aumento da rugosidade gerando uma falsa superfície, que é a provável causa para o aumento do coeficiente de atrito na micro-escala, conforme mostra a FIG. 2.13. ZHANG et al. (2009).

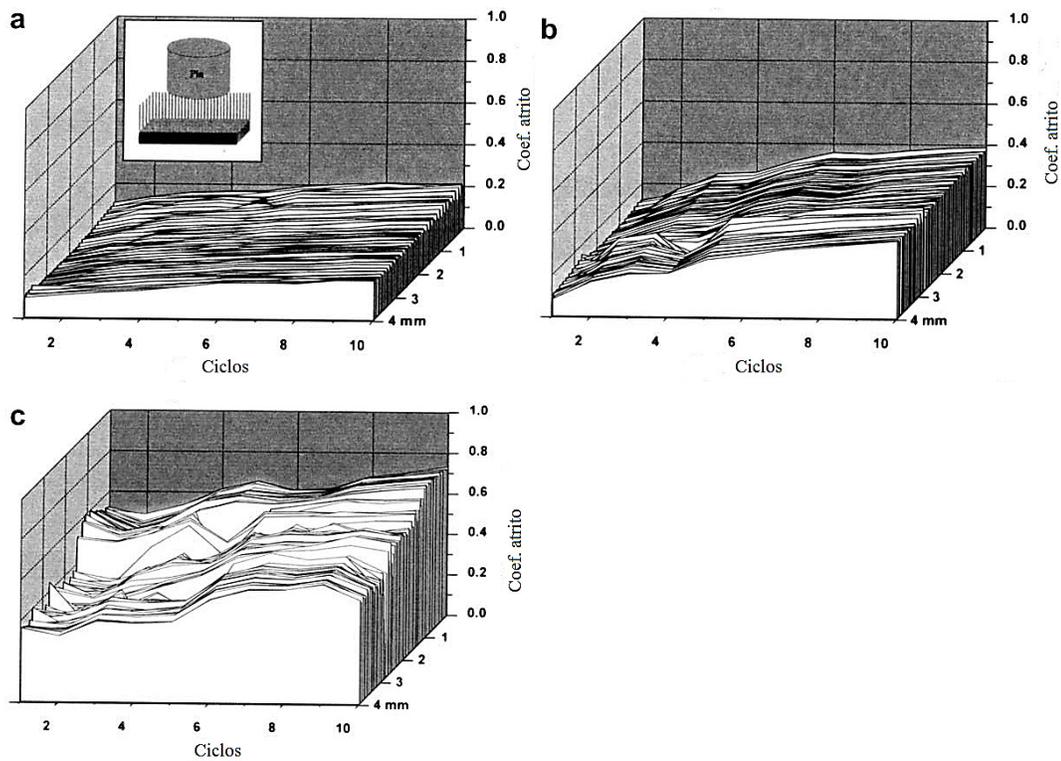


FIGURA 2.13 – Coeficiente de atrito utilizando a) SWNT com 3nm diâmetro, b) SWNT com 5nm diâmetro, c) pino de raio de 2mm

FONTE – ZHANG et al., 2009, p. 928

As análises do microscópio eletrônico de varredura (MEV) revelaram a espessura das nanoplacas variando de 10-20nm, que por sua vez contribuíram para determinação de uma concentração ótima de 0,01% de nanopartículas dispersas em óleo, com maior redução do desgaste das esferas após prova, conforme GRA. 2.15. A análise do coeficiente de atrito foi realizada com 1500rpm a 245N de carga aplicada, demonstrando uma estabilização a $\mu=0,01$ após 30 minutos de prova, conforme GRA. 2.16. O processo de modificação da superfície das nanoplacas, que manteve estável a solução, contribuiu para obtenção dos resultados encontrados, além do tamanho das nanopartículas, que possibilitou a formação de filme físico lubrificante entre as superfícies de contato das esferas do *Four-ball* durante a prova. HUANG et al. (2006).

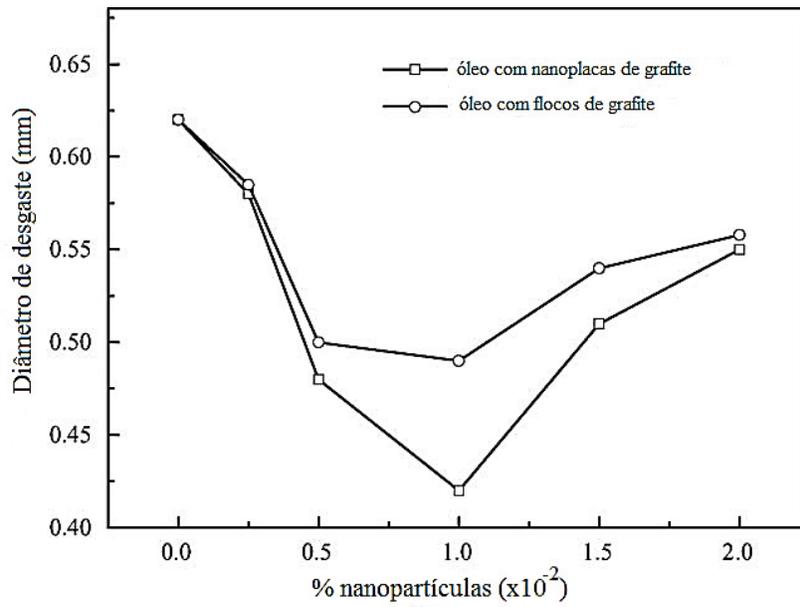


GRÁFICO 2.15 – Diâmetro de desgaste em função do % nanoplacas e flocos de grafite

FONTE – HUANG et al., 2006, p. 142

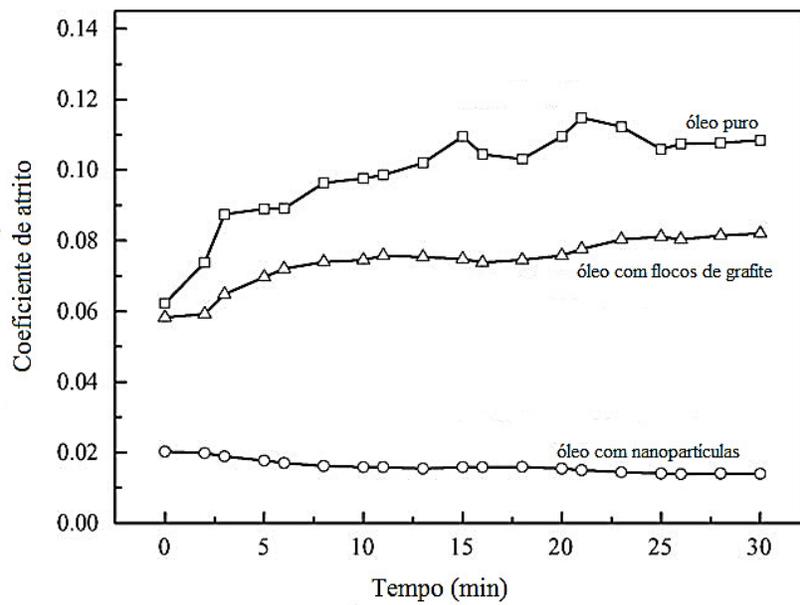


GRÁFICO 2.16 – Coeficiente de atrito comparativo com óleo puro, flocos de grafite e nanoplacas

FONTE – HUANG et al., 2006, p. 143

Lin et al. (2011) prepararam placas de grafeno através da modificação química utilizando ácido oleico e esteárico disperso com ciclohexano durante 30 minutos, obtendo placas de grafeno com espessura 10-15nm e diâmetro médio de 1,2 μ m. Verificou-se que a concentração com 0,075%p/p de nanoplaças de grafeno dispersas em óleo obteve a maior resistência a aplicação de carga ~650N em relação às demais concentrações e melhores resultados em relação ao óleo com flocos de grafite, conforme GRA. 2.17. As provas de desgaste realizadas com *Four-ball* com 1200rpm e carga aplicada de 147N, a uma concentração de 0,075%p/p, demonstrou menor taxa de desgaste das esferas ~0,3% quando comparado com óleo base, ~0,8% e óleo com flocos de grafite, ~0,6%, conforme GRA. 2.18. Também a prova de medição do coeficiente de atrito demonstrou menores valores utilizando placas de grafeno com $\mu=0,12$ quando comparado com óleo base $\mu=0,19$ e óleo com flocos de grafite com $\mu=0,17$, conforme GRA. 2.19. LIN et al. (2011).

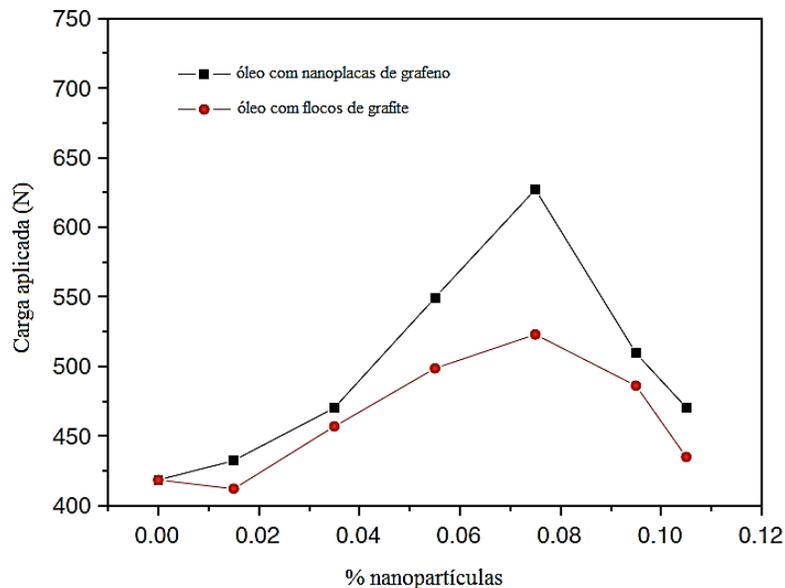


GRÁFICO 2.17 – Comparativo carga aplicada e % nanopartículas dispersas em óleo

FONTE – LIN et al., 2011, p. 212

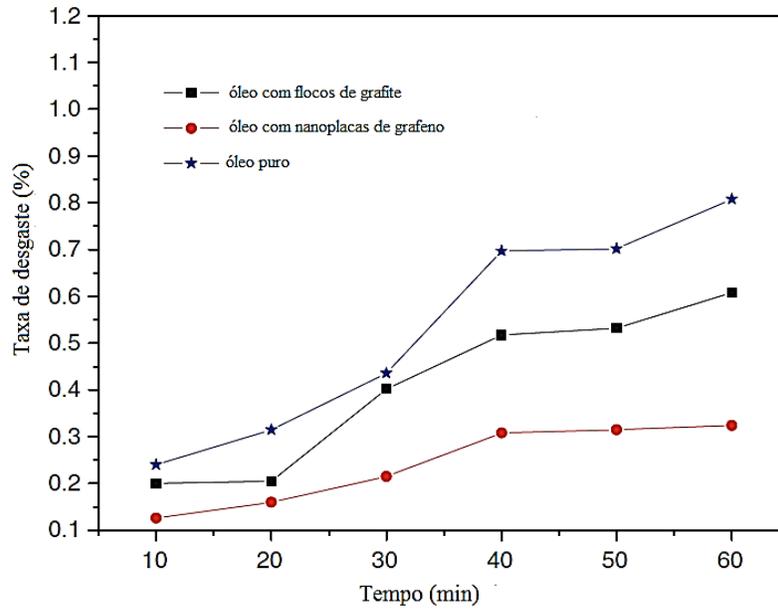


GRÁFICO 2.18 – Taxa de desgaste x tempo comparativo com as dispersões em óleo

FONTES – LIN et al., 2011, p. 212

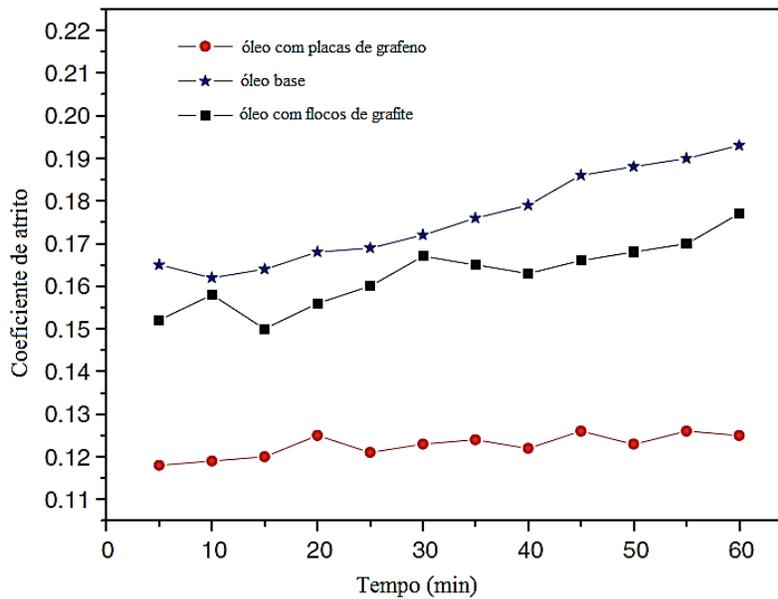


GRÁFICO 2.19 – Coeficiente de atrito x tempo comparativo com as dispersões em óleo

FONTES – LIN et al., 2011, p. 213

Os trabalhos realizados por Belmonte et al. (2013) chamaram atenção com a utilização de nanopartículas a base de grafeno. Foram estudadas a adoção de nanoplacas de grafeno (GNP) em compósitos de nitreto de silicone. Os resultados demonstraram que a adição de 3%p/p de nanoplacas de grafeno em nitreto de silicone (Si_3N_4) reduziram o coeficiente de atrito em 32%, passando de $\mu=0,32$ para $\mu=0,16$, através da orientação de 200 nanoplacas de grafeno. Isto ocorreu devido a orientação do plano basal paralelo à direção do escorregamento o que proporcionou mudanças superficiais entre as GNPs e o Si_3N_4 .

BELMONTE et al. (2013). Diferentemente de Belmonte et al. (2013), as pesquisas realizadas por Nieto et al. (2012) consolidaram as GNPs por sinterização em plasma por faísca (SPS). As placas geradas durante o processo de SPS obtiveram espessura entre 6-8nm e diâmetro de 120-150 μm e foram avaliadas em provas tribológicas utilizando *ball-on-disk*. Os resultados apresentaram coeficiente de atrito entre 0,16 e 0,37 sob carga de 3N e 1N, respectivamente. Foi verificado que a elevada aplicação de carga promoveu um maior cisalhamento das lâminas de grafeno, sendo estas lâminas destacadas proporcionaram um efeito lubrificativo na superfície, resultando em um menor coeficiente de atrito (FC). Além disto, os autores relatam que o complexo processo de obtenção por SPS proporciona no máximo 24 lâminas de grafeno. Isto significa que para carregamentos superiores a 3N, carga máxima avaliada, o intenso cisalhamento que proporciona o esfoliação das lâminas de grafeno pode destruir por completo as amostras de GNPs.

NIETO et al. (2012). O baixo coeficiente de atrito com poucas lâminas de grafeno foi demonstrado experimentalmente por Lee et al. (2009) utilizando MFA. Entretanto, os mesmos autores notam que o aumento do carregamento pode causar um colapso das lâminas de grafeno devido a intensa força de cisalhamento gerada. **LEE** et al. (2009). Lin et al. (2011) também utilizaram o MFA para avaliar o comportamento tribológico de 4-8 lâminas de grafeno. De acordo com estes estudos, o fenômeno do desgaste pôde ser definido pela ruptura das ligações inter-planares entre os átomos de carbono ao longo da borda da pista de desgaste e pelo cisalhamento das lâminas de grafeno submetida também ao esforço na pista de desgaste. **LIN** et al. (2011). Este mesmo fenômeno foi verificado por Berman et al. (2013). As 2-3 lâminas de grafeno avaliadas foram esfoliadas em

etanol. Esta solução lubrificante foi testada no *ball-on-plate*, com a carga aplicada de 2N a 60 rpm ($\approx 9\text{cm/s}$). Foi verificada redução no coeficiente de atrito passando de 0,38, utilizando somente etanol como lubrificante, para 0,23, com adoção de grafeno + etanol, com a substituição deste lubrificante a cada 400 ciclos de prova. **BERMAN** et al. (2013). Com objetivo de aumentar a vida à lubrificação, as amostras foram submetidas a novas provas tribológicas em atmosfera de nitrogênio, com pressão de 10^{-3}Pa . Como observado por Miyoshi et al. (2005), a redução da pressão atmosférica está ligada diretamente a redução no coeficiente de atrito. Entretanto, a redução no coeficiente de atrito obtido por Berman et al. (2013) de (0,15-0,30) para obtenção de um aumento da vida lubrificante (acima de 2000 ciclos), pode ser atribuída a baixa pressão de nitrogênio entre os componentes em prova de escorregamento e não efetivamente ao grafeno esfoliado em solução de etanol. A partir destes estudos, verifica-se que para uma pesquisa tribológica macroscópica, o número de lâminas de grafeno, ou nanoplacas de grafeno deve ser aumentada em relação às poucas utilizadas.

Os trabalhos realizados por Alberts et al. (2009), com foco em lubrificação durante processo de manufatura de ranhuras ou texturas, utilizaram a aplicação de nanoplacas de grafite ao invés de nanoplacas de grafeno, sendo esta diferenciação ligada à quantidade de lâminas de grafeno utilizada nas nanoplacas. O método proposto por Fukushima e Drzal (2003) foi utilizado para esfoliar as nanoplacas de grafite, com diâmetro do grafite em diferentes tamanhos de $1\mu\text{m}$ e $15\mu\text{m}$ e espessura média das nanoplacas de $\sim 5\text{-}10\text{nm}$, identificados neste trabalho como xGnP, fornecidos pela XG Sciences. Dois outros tipos de placas de grafite foram utilizadas, fornecidas pela Timcal, com diâmetro $15\mu\text{m}$, identificado como TimrexSFG-15, e $4\mu\text{m}$, identificado como TimrexKS-4. O grafite utilizado foi disperso em álcool isopropílico (IPA) durante 30 minutos através de sonificação, sendo imediatamente introduzido no processo de texturização a fim de evitar aglomeração. Este processo de introdução foi feito de duas formas a título de comparação: a) durante texturização através do processo deposição contínua por spray a 200ml/min , b) pintura somente na amostra momento antes da texturização. O objetivo foi

verificar se a solução de grafite atua com a formação de filme lubrificante durante o processo de texturização. Como mencionado por Alberts et al. (2009) o grafite tem um bom desempenho tribológico devido a sua estrutura lamelar. Em presença de forças cisalhantes, as placas deslizam uma nas outras reduzindo assim as forças de atrito, com isto, a lubrificação é alcançada com presença de pequenas concentrações de grafite, proporcionando a formação de filme lubrificante nas interfaces. A título comparativo com o IPA, o grafite também foi disperso em fluido de corte, identificado com TrimSC200. O QUADRO 2.1 mostra comparativo dos parâmetros utilizados no trabalho. **ALBERTS** et al. (2009).

QUADRO 2.1
Descritivo dos parâmetros utilizados no trabalho e tipos de variação

Parâmetro	Tipos de variação
1. concentração xGnP	0-2%p/p
2. diâmetro xGnP	1 e 15 μ m
3. fornecedor grafite	xGnP e Timcal
4. dispersante	IPA e TrimSC200
5. método aplicação	Spray, pintura

FONTE: ALBERTS et al., 2009, p. 967

Alberts et al. (2009) concluíram que os diâmetros maiores de grafite 15 μ m foram mais eficazes para a redução das forças de cisalhamento passando de \approx 140 N para \approx 118 N, energia específica e rugosidade. A concentração ótima de grafite a 1%p/p associado a dispersão em IPA possibilitou na melhor relação de custo x benefício em relação a maiores concentrações de grafite e dispersão com TrimSC200. O método de aplicação por pintura se mostrou mais adequado para este processo de texturização, visto que permite maior homogeneidade e uniformidade da superfície em relação ao spray, que por sua vez pode ocorrerem em variação na distância de aplicação das nanoplaças.

Os resultados obtidos por Alberts et al. (2009) e Fukushima e Drzal (2003) demonstraram que a utilização de nanoplacas de grafite podem reduzir o atrito e o desgaste entre as superfícies. Neste trabalho serão avaliados os efeitos da adição de nanoplacas de grafite (NGPs) em óleo mineral (MBO). A adição das NGPs em MBO com diferentes processos de fabricação, dimensão, composição, morfologia e dispersão em diferentes condições de testes serão avaliados, com objetivo de estabelecer condição ideal da NGP-modificada em MBO para reduzir desgaste e atrito de esferas metálicas. O processo de dispersão das NGPs “de cima para baixo” (*top-down*) proporcionou melhorias significativas nos resultados tribológicos.

2.1.2 Preparação e Caracterização

A forma de preparação do grafeno é um dos desafios para obtenção de uma qualidade elevada e produção em larga quantidade para diversos campos de aplicação. Desde 2004 quando foi isolado pela primeira vez, vários métodos de preparação tem sido utilizados. A clivagem micromecânica ou esfoliação da fase líquida, também chamada de construção “de cima para baixo” (*top-down*), foi primeiro método utilizado para isolar uma única folha de grafeno, desenvolvido por Geim e Novoselov. Este método consiste na utilização de fita adesiva imersa em acetona para liberação do grafeno e depositado em uma pastilha com óxido de silício em sua ponta, proporcionando a quebra das ligações fracas de van der Waals entre as lâminas de grafite. Este procedimento é delicado e consome um tempo relativamente alto para obtenção do grafeno e por isto torna-se inviável para produção em larga escala. **DONG** e **CHEN** (2010). A FIG. 2.14 mostra uma única folha de grafeno preparado por esta técnica.



FIGURA 2.14 – Cristal de grafeno largo preparado através da técnica de fita adesiva
FONTE – GEIM, 2009, p. 1530

A clivagem química é outro método utilizado, que é um avanço em relação a clivagem mecânica, e que pode ser produzido em larga escala. Sua preparação é feita a partir do óxido de grafite, visto que a presença de grupo óxido permite a intercalação e o destaque dos planos atômicos do grafite. Após limpeza ultrasônica durante algumas horas, as amostras são esfoliadas obtendo uma dispersão estável das folhas individuais de grafeno. Este método pode produzir de uma a quatro folhas de grafeno e suas propriedades óticas são inferiores ao primeiro método de preparação. O terceiro método é o crescimento epitaxial de grafeno em substratos de SiC, através do aquecimento por bombardeamento de elétrons em atmosfera de ultra alto vácuo ($\sim 1,33 \times 10^{-8}$ Pa) até temperatura de 1000°C , e em seguida aquecido novamente a temperatura de 1250°C a 1450°C durante 1-20 minutos. Geralmente estas amostras de grafeno apresentam vários defeitos na sua microestrutura devido a rápida transferência do grafeno no substrato de SiC. A deposição química de vapor (CVD), também conhecido como construção de baixo para cima (*bottom-top*), é um método que tem potencial de produção em larga do grafeno e consiste na precipitação durante aquecimento dos átomos de carbono em superfície de níquel para obtenção do grafeno. Geralmente o grafeno obtido neste processo apresenta uma composição de uma a várias folhas de grafeno misturadas, além da qualidade do grafeno obtido ser um ponto a ser ainda aprimorado. **DONG** e **CHEN** (2010), **RAO** et al. (2010). A FIG. 2.15 mostra uma folha de grafeno obtida através desta técnica.

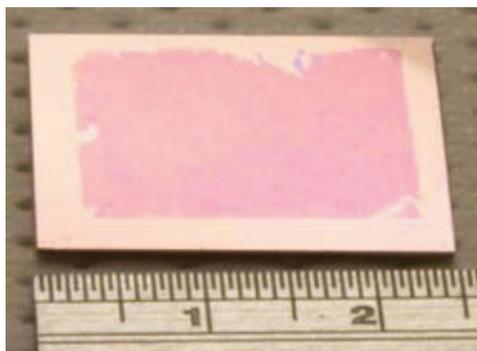


FIGURA 2.15 – Grafeno produzido pela precipitação dos átomos C em superfície de Ni
FONTE – GEIM, 2009, p. 1530

As formas de expansão do grafite tem sido desenvolvidos há mais de 100 anos, e recentemente estas formas de expansão tem alcançado resultados satisfatórios, obtendo folhas de grafite em formas bastante finas, conhecidas como nanoplacas de grafite, ou placas nanografite (NGPs). Elas podem ser produzidas utilizando várias técnicas, dentre elas, a exposição do grafite e intercalado em ácido com exposição à radiação de micro-ondas, ultrasonificação, além de moagem. **YOUNG** et al. (2012).

A caracterização dos nanomateriais pode ser realizada por uma variedade de técnicas. Em particular, a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a microscopia eletrônica de transmissão (MET), a difração de raio x (DRX), a espectroscopia Raman, a espectroscopia de energia dispersiva de raio x (EDX) e a termogravimetria (TG) são essenciais para a determinação das propriedades das nanopartículas. **RAO** et al. (2010). Esta caracterização é necessária para compreensão e análise dos seguintes fatores principais: **MITTAL** (2012).

- a) qualidade da dispersão das nanopartículas, orientação e alinhamento de nanofibras;
- b) efeito da modificação da superfície em função do nanomaterial disperso e efeitos das interações entre os materiais;
- c) morfologia e propriedades dos nanomateriais, além dos seus efeitos em função das variações do tipo de processamento.

2.1.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET)

Vários autores publicaram análises morfológicas utilizando o MEV e MET. Apresenta-se aqui algumas imagens típicas de nanoplacas de grafeno que foram caracterizadas utilizando esta técnica. A FIG. 2.16 mostra imagem MEV de placas de grafeno com espessura 10-15nm quimicamente modificadas por ácidos oleico e esteárico disperso com ciclohexano. **LIN** et al. (2011).

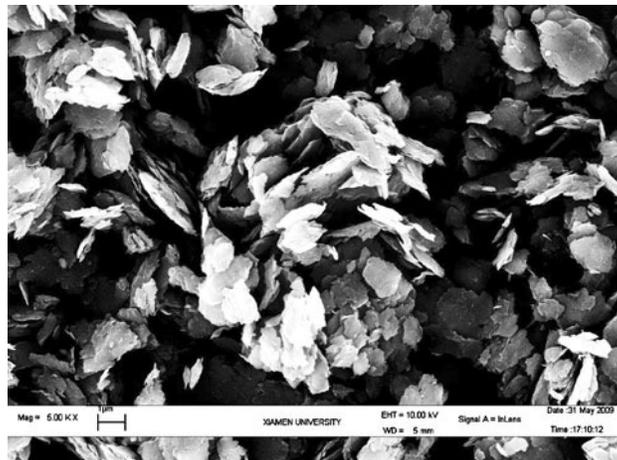


FIGURA 2.16 – Imagem MEV típica de placas de grafeno quimicamente modificadas
FONTE – LIN et al., 2011, p. 211

A FIG. 2.17 mostra morfologia da nanoplaca de grafite através do MEV, com diâmetro médio de 500nm e espessura de 10-20nm, processada através de agitação com sucessiva moagem dos flocos de grafite. **HUANG** et al. (2006).

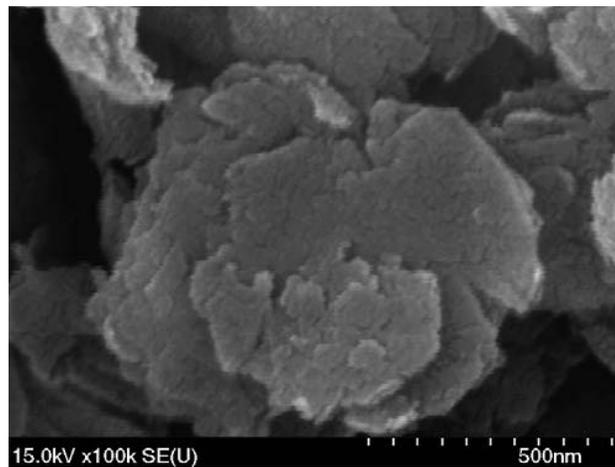


FIGURA 2.17 – Morfologia da nanoplaca de grafite

FONTE – HUANG et al., 2006, p. 141

Alberts et al. (2009) caracterizaram as nanoplacas de grafite produzidas por método de esfoliação e micro-ondas, onde verifica-se diâmetro médio de 15 μ m utilizando MEV, conforme FIG. 2.18 (a), e espessura de 5-10nm utilizando MET, conforme FIG. 2.18 (b). ALBERTS et al. (2009).

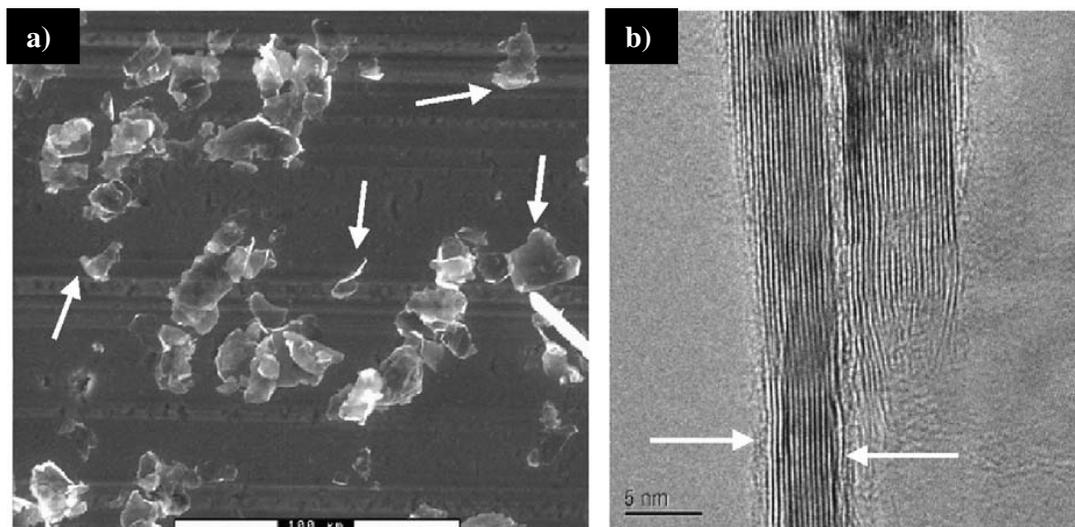


FIGURA 2.18 – Nanoplacas de grafite caracterizadas por: a) MEV e b) MET

FONTE – ALBERTS et al., 2009, p. 967

A FIG. 2.19 mostra imagem MET onde verifica-se a morfologia do grafeno, o número de folhas de grafeno em quatro amostras avaliadas, além da distância entre as lâminas de grafeno $\approx 0,34\text{nm}$. Além disto, através do MET é possível também avaliar a estrutura hexagonal de um cristal de grafite. **DONG e CHEN** (2010).

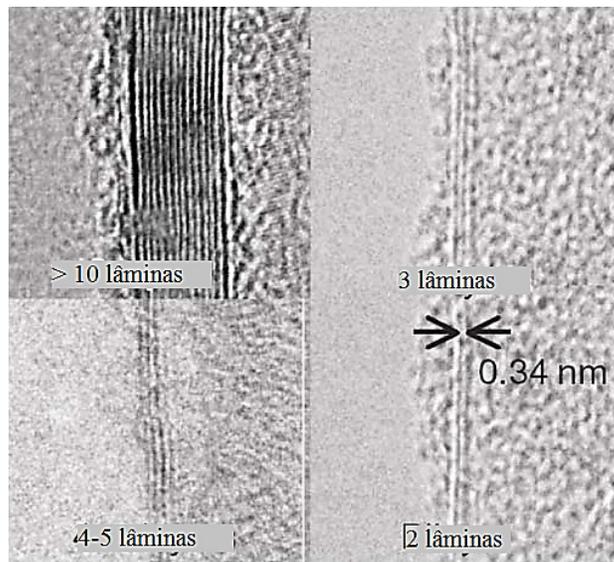


FIGURA 2.19 – Imagem MET de quatro amostras de lâminas de grafeno

FONTE – DONG e CHEN, 2010, p. 49

2.1.2.2 Termogravimetria (TG)

Esta é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e tempo. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas mantêm sua composição química estável e constante. Permite também avaliar a temperatura em que a substância começa a se decompor por meio do andamento das reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, dentre outras. O GRA. 2.20 mostra uma curva típica de perda de massa

em função da temperatura para 3 materiais distintos, onde a partir de 450°C todas as amostras começam a perder massa. WENDLANDT (1986).

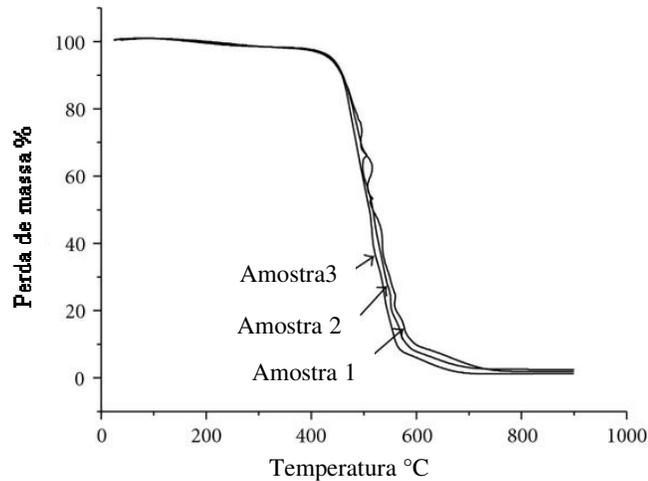


GRÁFICO 2.20 – Termogravimetria realizada em 3 amostras

FONTE – WENDLANDT, 1986, p. 145

2.1.2.3 Difração de raio x (DRX)

Esta técnica é muito comum para caracterização do grau de dispersão de uma nanoestrutura, através da medição do espaçamento entre seus planos cristalinos. Esta medição é feita através da lei de Bragg:

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (2.1)$$

onde,

d é o espaçamento entre planos atômicos

λ é o comprimento de onda do raio x

A intensidade do raio x difratado é medido em função do ângulo de difração 2θ e a orientação da amostra, conforme mostra a FIG. 2.20. Este valor de difração é utilizado

para caracterizar a fase cristalina da amostra e suas propriedades. Este método não é destrutivo e não requer uma preparação muito elaborada da amostra. O resultado desta avaliação demonstra se a nanoestrutura está imiscível, decomposta, intercalada ou esfoliada na amostra de referência. **KOO** (2006).

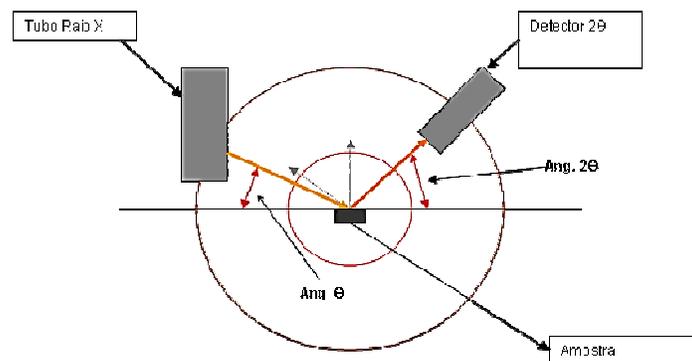


FIGURA 2.20 – Esquema difração de raio x

FONTE – WANG, 2000, p. 18

2.1.2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que utiliza o resultado do espalhamento da luz gerada pela colisão de moléculas de fóton para avaliar as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e magnéticas de moléculas e sólidos cristalinos dos materiais. Quando a luz monocromática incide sobre um sistema contendo gases, líquidos ou sólidos, grande parte desta luz é transmitida sem alterações. Entretanto, uma pequena parte da luz incidente é espalhada. Embora grande parte da luz espalhada ter o mesmo comprimento de onda da luz incidente, uma pequena parte dela tem comprimento de onda diferente, chamada de espalhamento Raman. A origem física do espalhamento Raman está ligada a colisões inelásticas entre partículas que compõe o sistema, como por exemplo, em líquidos e fótons. Esta colisão inelástica significa que existe uma troca energética entre os fótons e moléculas e conseqüentemente há uma mudança de energia envolvida, e por isto alteração no comprimento de onda do fóton. Além disto, desde que a

energia total é conservada durante o processo de espalhamento, a energia ganha ou perdida pelo fóton deve ser igual a alteração de energia da molécula. **VAN DUYNÉ e HAYNES** (2003).

A utilização desta técnica para análise de materiais a base de grafite como nanotubos, nanografite, carbono amorfo e recentemente o grafeno, vem ganhando uma importância significativa na caracterização estrutural destes materiais. Isto devido aos resultados obtidos relacionados ao grau de desordem da amostra, sendo possível a avaliação da cristalinidade ao longo do seu plano. **ZHU et al.** (2010). Ferrari et al. (2006) utilizaram espectrômetro de Renishaw a 514nm e 633nm a temperatura ambiente com objetiva de 100x e potência incidente de ~4mW a ~0,04mW, para avaliar amostras de lâminas de grafeno em comparação com amostras de flocos de grafite. O GRA. 2.21 mostra o espectro Raman a 514nm onde verifica-se dois picos com intensidades características, sendo um pico a $\sim 1580\text{cm}^{-1}$, também chamado de pico ou banda *G*, e um segundo pico a $\sim 2700\text{cm}^{-1}$, chamado de pico ou banda *G'*. Verifica-se diferenças significativas na forma e na intensidade dos picos entre as amostras de grafite e grafeno. O GRA. 2.22 mostra o espectro utilizando diferentes números de lâminas de grafeno e comparação com o grafite, onde a medida que o número de lâminas de grafeno aumenta a intensidade diminui. Isto quer dizer que através do espectro Raman uma amostra de grafeno com mais de cinco lâminas é praticamente indistinguível em relação a uma amostra de grafite. Por outro lado, é possível distinguir claramente uma amostra de grafeno com somente uma lâmina de outra amostra com duas lâminas, por exemplo. **FERRARI et al.** (2006).

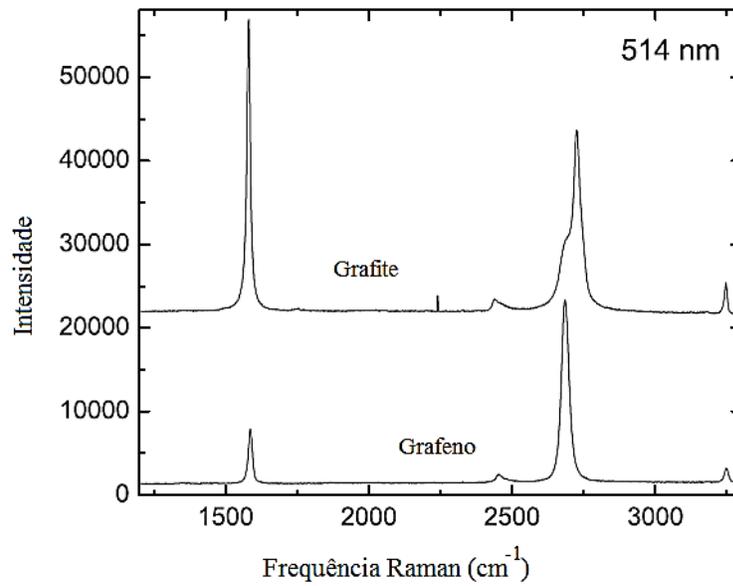


GRÁFICO 2.21 – Espectro Raman comparativo entre grafite e grafeno
 FONTE – FERRARI et al., 2006, p. 187401-2

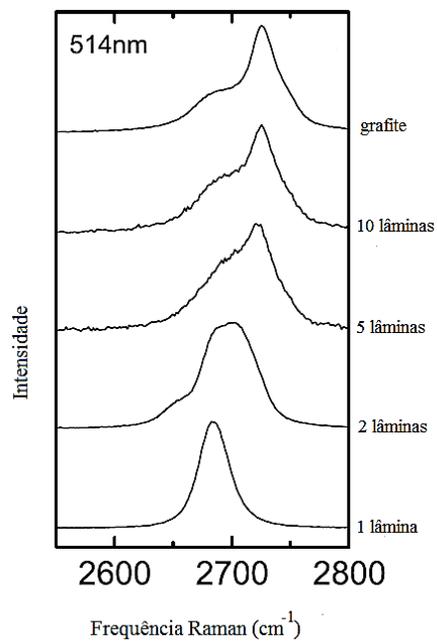


GRÁFICO 2.22 – Espectro Raman em função das camadas de grafeno
 FONTE – FERRARI et al., 2006, p. 187401-2

O GRA. 2.23 mostra o espectro Raman para os diferentes tipos de materiais a base de carbono e as diferenças entre eles. Pode-se verificar que o espectro é diferente para cada tipo de material. O grafeno típico apresenta um pico característico a frequência de 1580cm^{-1} e um segundo pico chamado de banda G'. Já o nanotubo de carbono (SWNT) apresenta somente um pico na frequência de 1580cm^{-1} e o grafeno com defeito na sua estrutura cristalina apresenta vários pequenos picos ao longo de toda a banda de frequência. A 1580 cm^{-1} o carbono amorfo mostra um pico suave e não tão característico em relação ao grafeno. **MALARD** et al. (2009).

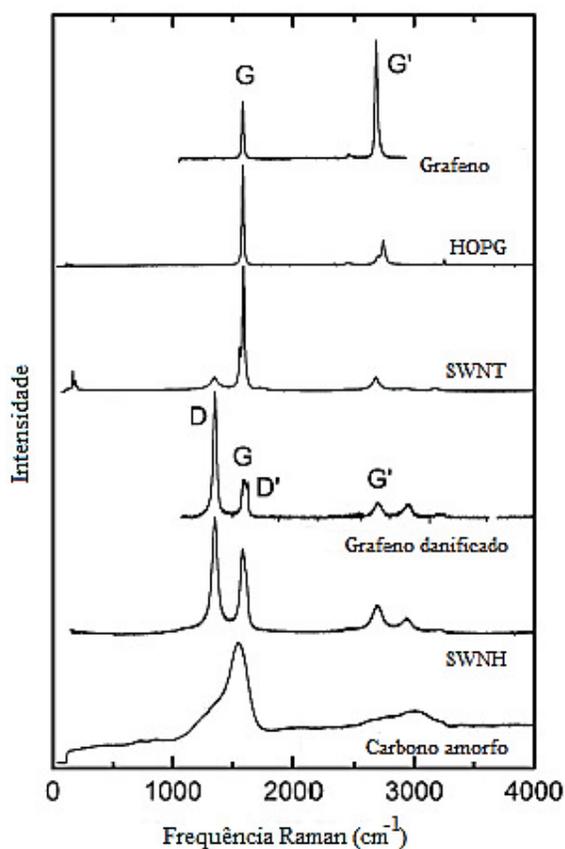


GRÁFICO 2.23 – Espectro Raman para os diferentes tipos de materiais a base de carbono

FONTE – MOREIRA, 2009, p. 10

2.1.2.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raio x (EDX)

Esta técnica é baseada na microanálise química e é utilizada em conjunto com o microscópio de varredura (MEV). Consiste na detecção de raio x emitido pela amostra durante bombardeamento de feixe de elétrons, a fim de caracterizar a composição química elementar da amostra. Quando a amostra é bombardeada pelo feixe de elétrons, o detector EDX coleta e mede o número de raio x emitido versus a sua energia envolvida. Quando o raio x incidente atinge o detector o mesmo cria uma carga pulsante que é proporcional a energia do raio x . Esta carga pulsante é convertida em voltagem, sendo enviada ao pré-amplificador e analisador. A energia determinada pela voltagem de cada raio x incidente é correlacionada pelo sistema de coleta de dados e transformada em um espectro, onde são apresentadas as composições químicas da amostra avaliada. **HANKE** (2010). Brabazon e Raffer (2009) citam que a avaliação dos resultados apresentados a partir desta técnica deve ser feita com extrema cautela, visto a possibilidade de detecção errada de certos elementos, já que a emissão dos elétrons feita a partir do elemento K, por exemplo, pode excitar outros elementos presentes na amostra. Além disto, a avaliação EDX é feita de forma qualitativa dos elementos presentes na amostra e não de forma a quantitativa. **BRABAZON** e **RAFFER** (2009). Utilizando este método Ilyin et al. (2010) caracterizaram lâminas de nanografite e grafeno depositadas em um substrato de borracha a partir de sua esfoliação mecânica. A FIG. 2.21 (a) mostra imagem do MEV com três regiões pré-determinadas para avaliação da intensidade de carbono e a FIG. 2.21 (b) mostra outra imagem MEV com mais duas outras regiões. A FIG. 2.21 (c) mostra o resultado EDX utilizando baixa energia primária de elétrons (2keV), demonstrando uma maior intensidade de carbono na região 3. **ILYIN** et al. (2010).

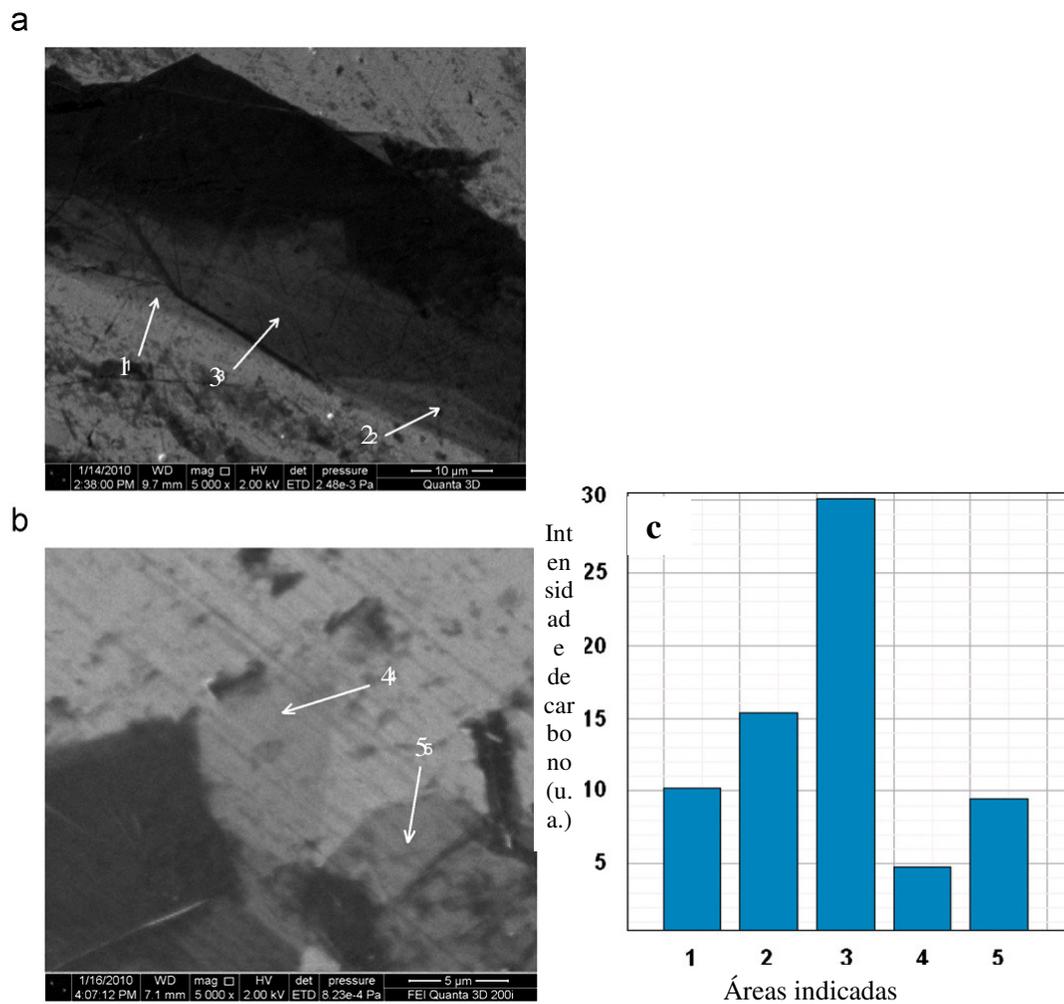


FIGURA 2.21 – Intensidade de carbono em função das áreas 1, 2, 3, 4 e 5, indicadas

FONTE – ILYIN et al., 2010, p. 2079

2.2 Tribologia

Tribologia pode ser definida como a ciência que estuda as superfícies de contato com movimento relativo entre si. Em vários campos de aplicação, como por exemplo, indústria aeronáutica e automotiva, a redução do atrito e do desgaste é essencial para aumento da vida à fadiga de componentes, aumento no tempo de operação de máquinas, redução nos

custos de manutenção e várias outras aplicações submetidas a carregamento mecânico. **TAUBE e BEWILOGUA (2001).**

Desgaste pode ser definido com dano gerado em uma superfície sólida, geralmente envolvendo perda de material progressiva, ocasionado pelo movimento relativo entre superfícies. Em várias aplicações, os materiais em contato entre si são o resultado do movimento intencional de sua operação, como por exemplo, para aplicação em rolamentos, pistão de motores a combustão, discos de freio, ou em processos de fabricação como extrusão. Na presença de partículas sólidas como agente contaminante em um sistema lubrificante, o resultado do desgaste será diretamente influenciado por estas partículas. Deve-se ressaltar que a resistência ao desgaste não é uma propriedade do material, mas sim um mecanismo de resistência, que é associado à taxa de desgaste, que depende essencialmente das condições e meio ao qual está submetido. **HUTCHINGS (1992).**

A FIG. 2.22 mostra três tipos de atrito durante o escorregamento de superfícies. Na FIG.2.22 (a) ocorre o escorregamento entre duas superfícies com movimento contínuo ou descontínuo, onde geralmente existe um lubrificante presente entre as superfícies. Na FIG. 2.22 (b) e FIG. 2.22 (c) o desgaste abrasivo com presença de uma partícula sólida contaminante em ação, sendo na FIG. 2.22 (b) esta partícula está estática em sua posição e na FIG. 2.22 (c) está livre durante o movimento de escorregamento. As condições de desgaste abrasivo podem ser determinadas como sendo de baixa tensão ou deformação, onde as superfícies envolvidas têm um baixo índice de desgaste, ou de alta tensão ou deformação onde existe uma elevada remoção de material da superfície. **HUTCHINGS (2001).**

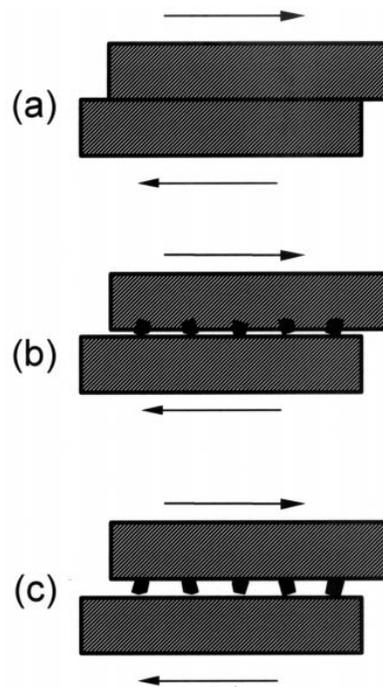


FIGURA 2.22 – a) escorregamento entre duas superfícies com movimento contínuo ou descontínuo, b) desgaste abrasivo com presença de uma partícula sólida estática, c) desgaste abrasivo com presença de uma partícula sólida deslizando

FONTE – HUTCHINGS, 2001, p. 133

A fim de quantificar o desgaste durante o escorregamento das superfícies, vários modelos foram desenvolvidos. O modelo de Archard, um dos mais utilizados, determina que o desgaste sugere a associação nas interações entre deformações plásticas e rugosidade da superfície como sendo:

$$Q = \frac{KF_N}{H} \quad (2.2)$$

Onde,

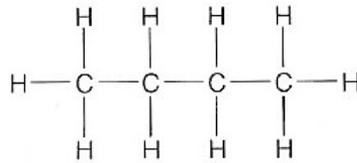
Q é o volume de material removido da superfície, F_N é a força normal aplicada entre às superfícies e H a dureza da superfície. A constante K é conhecida como coeficiente de

Archard. **HUTCHINGS** (2001).

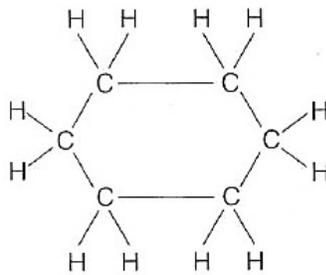
A lubrificação pode ser definida como sendo o fenômeno da redução do atrito entre duas superfícies em movimento relativo de uma sobre a outra, por meio da introdução de uma substância entre as mesmas. Sempre que uma superfície se mover em relação a outra superfície, haverá uma força contrária a esse movimento chamada atrito. Em consequência deste mecanismo de geração de atrito surgem ainda aquecimento, ruído e desgaste das superfícies envolvidas. A principal função do lubrificante é a de reduzir o atrito ao substituir o atrito sólido pelo atrito fluido, sendo este muito menor do que o primeiro. Cabe ao lubrificante também minimizar o desgaste, o ruído, bem como o aquecimento gerado pelo deslocamento relativo das superfícies. A redução do desgaste ocorre quando o lubrificante impede o contato entre as superfícies e ainda remove partículas abrasivas. A redução do calor se dá pela dissipação do mesmo no lubrificante. Além disto, o lubrificante pode atuar na transmissão de força, na remoção de contaminantes pela ação dos detergentes e dispersantes ou através da circulação do óleo por filtros. Pode funcionar também como agente de vedação e de proteção contra a corrosão, como isolante elétrico e amortecedor de choques ao dispersar vibrações. Os lubrificantes podem ser encontrados nos estados sólidos, líquidos, gasosos e pastosos e subdivididos da seguinte forma:

- a) Lubrificantes sólidos: grafite, MoS_2 , talco e mica
- b) Lubrificantes líquidos: óleos minerais, graxos e compostos, fluidos sintéticos e semissintéticos
- c) Lubrificantes gasosos: gases nobres (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)
- d) Lubrificantes pastosos: graxa de sabão metálico, bentonita e sintéticas

Os óleos minerais são obtidos do petróleo e formados basicamente por carbono e hidrogênio, sob forma de hidrocarbonetos, que por sua vez podem ser parafínicos, naftênicos ou mistos, conforme FIG. 2.23. O QUADRO 2.2 mostra comparativo entre os óleos parafínicos e naftênicos. Fonte PETRONAS



Parafínico



Naftênico

FIGURA 2.23 – Tipos de hidrocarbonetos

FONTE – PETRONAS

QUADRO 2.2
Comparativo entre óleo parafínico e naftênico

Característica	Parafínico	Naftênico
Ponto de fluidez	Alto	Baixo
Índice de viscosidade	Alto	Baixo
Resistência à oxidação	Grande	Pequena
Resíduo de carbono	Grande	Pequena
Capacidade de emulsificação	Baixa	Alta
Oleoginiosidade	Baixa	Alta

FONTE – PETRONAS

Os lubrificantes apresentam certas características físicas e químicas que permitem avaliar seu nível de qualidade, bem como o controle de sua uniformidade. As principais propriedades estão relacionadas a seguir:

- a) Viscosidade: A viscosidade de um fluido é a medida da sua resistência ao

escoamento. É a principal característica a ser observada na indicação do lubrificante a ser utilizado em determinado sistema. A viscosidade é função inversa da temperatura.

- b) Índice de viscosidade (IV): Número adimensional que indica a taxa de variação da viscosidade de um óleo quando se varia a temperatura. Um alto IV indica que esta taxa de variação é pequena, significando que sua viscosidade é mais estável às variações térmicas.
 - c) Densidade
 - d) Ponto de fulgor: É a temperatura em que o óleo, quando aquecido em condições padrão, desprende vapores que se inflamam momentaneamente ao contato com uma chama.
 - e) Demais características: cor, ponto de fluidez, acidez e basicidade, teor de cinzas, resíduo de carbono, demulsibilidade, espuma, ponto de anilina, extrema pressão, saponificação, resistência à oxidação, corrosão, insolúveis, detergência, dispersância, oleoginosidade ou poder lubrificante.
- Fonte PETRONAS.

Uma das formas para a redução do desgaste é adoção de lubrificantes, uma outra é modificação de superfície com deposição de filme ou aplicação de tratamento especial sobre a superfície, como por exemplo, adoção plasma ou implantação de íons. Em alguns casos, tanto o lubrificante quanto a aplicação de filme podem ser necessários, sendo que o filme pode reduzir a quantidade necessária de aplicação de lubrificante, a fim de melhorar o rendimento mecânico. Para seleção do melhor tipo de lubrificação, alguns fatores, tais como, ambiente de operação (vácuo, seco, ambiente corrosivo), velocidade relativa entre os componentes, forças normais e geometria da superfície de contato devem ser levadas em consideração. **TAUBE e BEWILOGUA** (2001).

O lubrificante mais comum utilizado é o óleo mineral natural, o qual contém uma série de diferentes espécies de hidrocarbonetos. Predominantemente são utilizados com base

parafínica, que contem cadeias saturadas de hidrocarbonos lineares ou ramificadas contendo 20 a 30 átomos de carbono. Componentes aromáticos também estão presentes, porém em menor proporção. A grande maioria dos óleos e graxas contem uma variedade de aditivos para melhorar seu poder lubrificante e prolongar a vida do componente. A propriedade mais importante de um óleo é a sua viscosidade, que em determinadas condições de trabalho pode alterar sua capacidade de lubrificação em função da deformação elasto-plástica entre as superfícies sujeita a uma determinada força ou pressão de trabalho. Neste sentido, a viscosidade se torna fator de extrema importância a fim de modificar a distribuição de pressão sob determinada área de contato, também conhecido como filme lubrificante. **HUTCHINGS** (2001).

Lubrificantes sólidos, ou lubrificantes secos, são materiais que, apesar de estarem em sua fase sólida, são capazes de reduzir o atrito entre duas superfícies que deslizam uma sobre a outra, sem necessidade de um meio líquido. O reduzido atrito entre as camadas, característico desses materiais, é atribuído às fracas ligações de van der Waals entre elas, que permitem com que se desloquem umas sobre as outras com uma força muito baixa. Contudo, o fato de ser um material em camadas não é suficiente para garantir uma boa lubrificação. Como exemplo, pode-se citar a mica e o seleneto de bismuto que, apesar de lamelares, possuem uma interação muito forte entre suas camadas, que não podem se deslocar facilmente umas sobre as outras e por isso não são considerados lubrificantes sólidos. **BARBOZA** (2012).

O atrito é uma força e pode ser definido como sendo o movimento relativo entre dois corpos em contato. O grau de atrito é expresso em coeficiente de atrito (μ) e está relacionado à força (F_T) relativa ao movimento inicial e a força normal ao plano (F_N). Vários trabalhos foram realizados a fim de estudar o atrito, sendo Leonardo da Vinci um dos pioneiros, que postulou a primeira da lei do atrito com sendo a força necessária para iniciar ou sustentar o escorregamento (F_T) é proporcional à força normal (F_N):

$$F_T \propto F_N \quad \text{ou} \quad F_T = \mu F_N \quad (2.3)$$

A segunda lei do atrito determina que a força (F_T) é independente da área de contato aparente (A_a). Coulomb introduziu a terceira lei, que determina que o atrito é independente da velocidade de escorregamento. Isto implica que a força necessária para iniciar o escorregamento será a mesma necessária para manter o escorregamento em qualquer velocidade estipulada. **BHUSHAN e GUPTA (1991)**.

Todas as superfícies, naturais ou industrializadas, não são perfeitamente lisas. O material mais liso conhecido na natureza é a mica. A clivagem da mica tem uma rugosidade de aproximadamente $0,002\mu\text{m}$. A rugosidade de materiais manufaturados varia de micro milímetros até aproximadamente $25,4\mu\text{m}$, dependendo do processo de corte e do tratamento superficial. Rugosidade pode ser definida com um desvio na superfície nominal do material, que pode ser classificada como ondulações. Estes fenômenos são superfícies curvas menores do que a forma do componente e podem ser consideradas superfícies micro onduladas com altura da ordem de 2 a 5% do comprimento da ondulação do material, conforme FIG. 2.24 e 2.25. **SEIREG (1998)**.

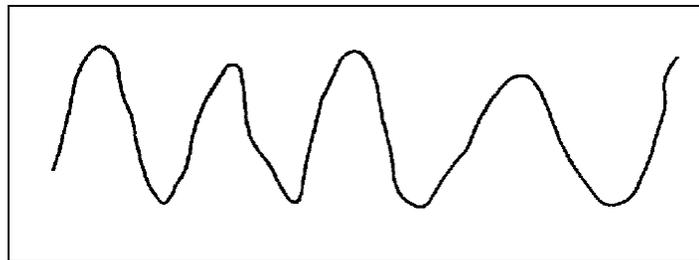


FIGURA 2.24 – Perfil de uma superfície rugosa

FONTE – SEIREG, 1998, p. 102

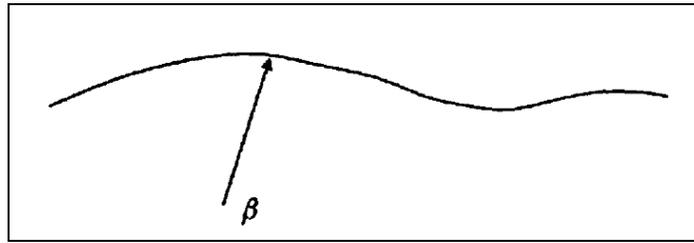


FIGURA 2.25 – Perfil de uma ondulação

FONTE – SEIREG, 1998, p. 102

Alguns fatores afetam diretamente na qualidade da superfície de uma peça, dentre eles: parâmetros de corte, velocidade, profundidade do corte, acabamento do molde de peças plásticas injetadas, tipo de matéria prima, dentre outros. A FIG. 2.26 mostra uma superfície onde os pontos de contato real acontece isoladamente, ou seja, onde as ondulações ocorrem, e constitui em uma pequena área de contato na superfície plana demonstrada. Já a FIG. 2.27 mostra os pontos de contato real para superfícies esféricas. **SEIREG** (1998).

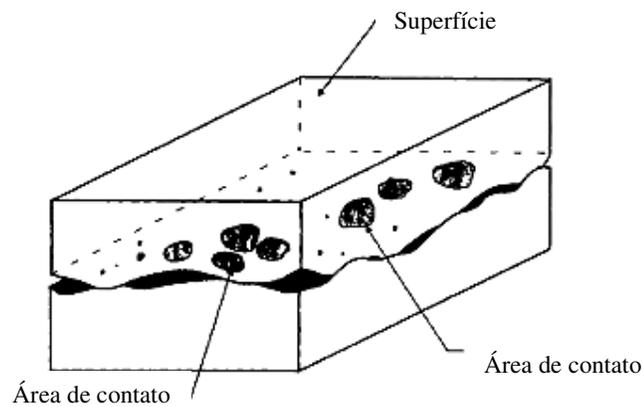


FIGURA 2.26 – Contato em superfícies planas

FONTE – SEIREG, 1998, p. 106

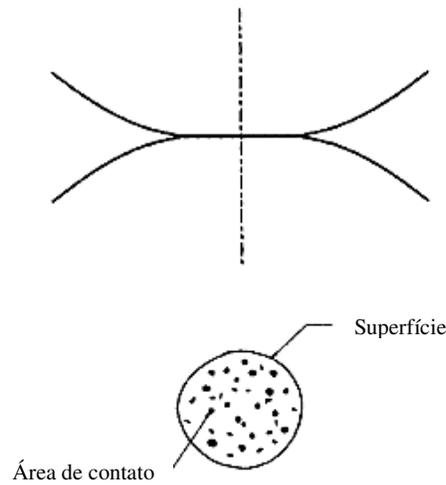


FIGURA 2.27 – Contato em superfícies esféricas

FONTE – SEIREG, 1998, p. 106

As superfícies compostas por ondulações podem estar sujeitas a uma distribuição de deformação elástica ou plástica, dependendo das forças atuantes na interação da superfície. As interações entre dois corpos na área real de contato é o que determina a resistência ao atrito e também o desgaste durante o escorregamento. Neste momento, a força interagindo entre os corpos é determinada pela soma individual de cada força de ondulação agindo na distribuição de pressão. **BHUSHAN** e **GUPTA** (1991). Quando esta distribuição de deformação elástica ou plástica ocorre sob determinado carregamento, conforme apresentado na FIG. 2.25 e FIG. 2.26 define-se como índice de plasticidade (Ψ) os valores de $\Psi < 0,6$ para as deformações sujeitas ao contato elástico e $\Psi > 1,0$ para as deformações sujeitas ao contato plástico. Este índice pode ser representado, a partir de **GREENWOOD** e **WILLIAMSON** (1966), como sendo:

$$\Psi = \frac{E'}{H} \left(\frac{\sigma_p}{\beta} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

Onde,

$\Psi < 0,6$ para contato elástico

$\Psi > 1,0$ para contato plástico

E' = modulo de elasticidade

H = dureza do material

σ_p = variação da altura das ondulações = $(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2}$

β = raio médio de curvatura = $1/(1/\beta_1 + 1/\beta_2)$

ν = coeficiente de Poisson

Para o contato elástico, a área real de contato é definida por **BHUSHAN** e **GUPTA** (1991), como sendo:

$$A = \frac{3,2F_N}{E'(\sigma_p / \beta)^{1/2}} \quad (2.5)$$

E para contato plástico, a área real de contato é definida como sendo:

$$A = C \frac{F_N}{P_Y} \approx \frac{F_N}{H} \quad (2.6)$$

Onde,

o termo C é uma constante dependente do comportamento plástico dos materiais e P_Y é a pressão de escoamento do material. Se a resistência ao cisalhamento entre as interfaces é τ_s , o coeficiente de atrito pode ser escrito utilizando a lei de Amontons que descreve:

BHUSHAN e **GUPTA** (1991).

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} = \frac{\tau_s}{H} \quad (2.7)$$

Para o caso das deformações plásticas envolvidas quando duas ondulações entram em

contato entre si, o coeficiente pode ser descrito como sendo:

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} = \lambda \tan \text{arc} \left\{ \text{sen} \left[\frac{\sqrt{2} (2 + \alpha)}{4 (1 + \alpha)} \right] \right\} \quad (2.8)$$

Onde,

$\lambda = \lambda(E', H)$ o qual define a proporção de plasticidade suportada pelo carregamento de trabalho

$\alpha = \text{ângulo escorregamento}$, conforme FIG. 2.28b

A FIG. 2.28 mostra duas superfícies em contato, submetidas pela força F_N (FIG. 2.28a) e F_N e F_T (FIG. 2.28b).

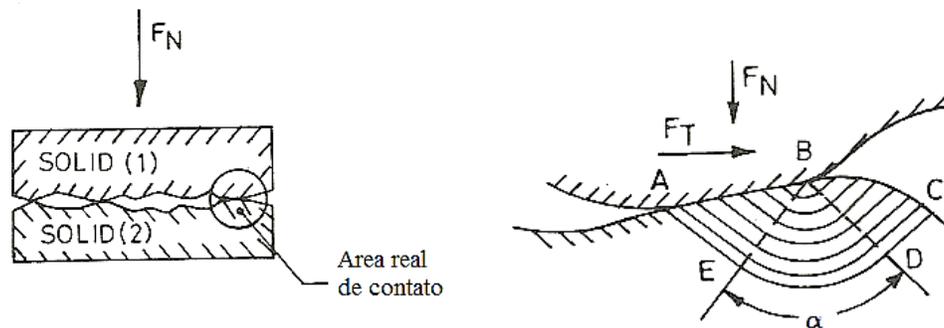


FIGURA 2.28 – Duas superfícies em contato submetidas pela força F_N (a) e F_N e F_T (b)

FONTE – BHUSHAN e GUPTA, 1991, p. 2.3

O estudo da força normal (F_N) envolvida neste estudo foi realizado por **GREENWOOD** e **TRIPP** (1976), e definido como:

$$F_N = \frac{a^2}{\beta_r} \quad (2.9)$$

A área de contato correspondente pode ser definida como:

$$A_i = \pi a^2 = \pi \beta F_N \quad (2.10)$$

Onde,

a é o raio de contato da penetração e β é o raio da ondulação. A FIG. 2.29 ilustra uma superfície nominal e a FIG. 2.30 ilustra em detalhe o contato.

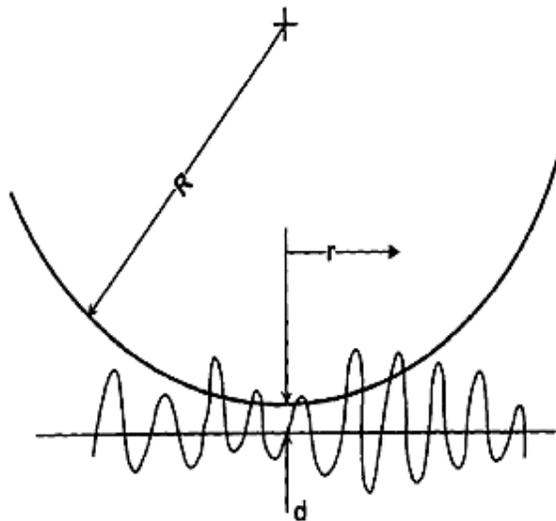


FIGURA 2.29 – Atrito nominal entre duas superfícies
 FONTE – SEIREG, 1998, p. 108

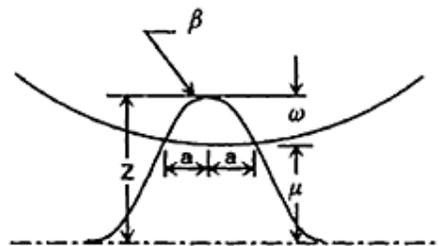


FIGURA 2.30 – Detalhe da ondulação da superfície
 FONTE – SEIREG, 1998, p. 108

No campo da aplicação do comportamento ao atrito e à adesão ao arrancamento, Kim et al. (2011) avaliaram a aplicação do grafeno sinterizado em Cu e Ni por CVD e depositado em substrato de SiO₂/Si através do método utilizado por Kim et al. (2009) e Bae et al. (2010). Na prova de adesão utilizou-se microtribômetro e microscópio de força atômica (MFA), onde verifica-se a redução das forças de arrancamento com a presença de grafeno e que os efeitos desta força é influenciado pelo material da lente do microtribômetro e pelas amostras de grafeno utilizadas. Os materiais da lente utilizados foram sílica, representando materiais duros e polidimetilsiloxano (PDMS), representando materiais flexíveis. Utilizando lentes em sílica a uma carga de aplicação de 10mN sobre base SiO₂ verificou-se arrancamento de 12,4mN contra carga de praticamente zero utilizando amostras de grafeno sinterizadas com Cu (Cu-grow) e Ni (Ni-grow). Com aplicação de carga de 50mN, as forças de arrancamento foram 0,25mN com Cu-grow e 0,14mN com Ni-grow, indicando baixa adesão do grafeno à lente abaixo deste valor de aplicação de carga. Este resultado demonstra que amostras de grafeno em contato com materiais duros, a irregularidade da superfície e energia superficial influenciam diretamente na adesão entre o grafeno e o material de contato, com significativa redução de adesão. Entretanto para materiais flexíveis, como o PDMS, o grafeno deve ser utilizado devido a maior conformabilidade ao contato devido a sua maior adesão em relação aos materiais duros, com carga de arrancamento de 10mN utilizando Cu-grow e 9mN com Ni-grow, conforme GRA. 2.24. **KIM** et al. (2011).

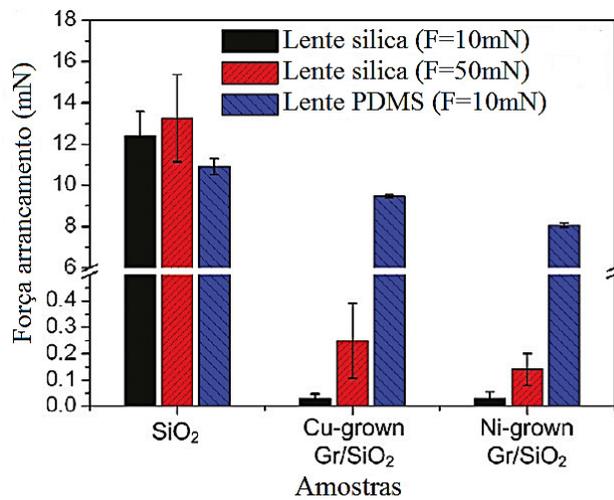


GRÁFICO 2.24 – Força de arrancamento das amostras de grafeno utilizando microtribômetro

FONTE – KIM et al., 2011, p. 5108

As análises sobre o MFA, utilizando ponta com raio $r=50\text{nm}$ e $r=150\text{nm}$, demonstraram também uma redução na força de arrancamento utilizando grafeno, sendo esta força maior na amostra com Cu-grow do que amostra com Ni-grow, conforme GRA. 2.25. O autor cita que este fenômeno está associado ao resíduo de PMMA (polimetil-metacrilato) que ficou depositado no substrato de Cu-grow durante a sua deposição. Além disto, o autor cita as referencias de Shin et al. (2008) e Lee et al. (2008), que demonstraram que a energia superficial e a força de arrancamento do grafeno não está diretamente relacionado com o número de folhas da amostra. **KIM** et al. (2011).

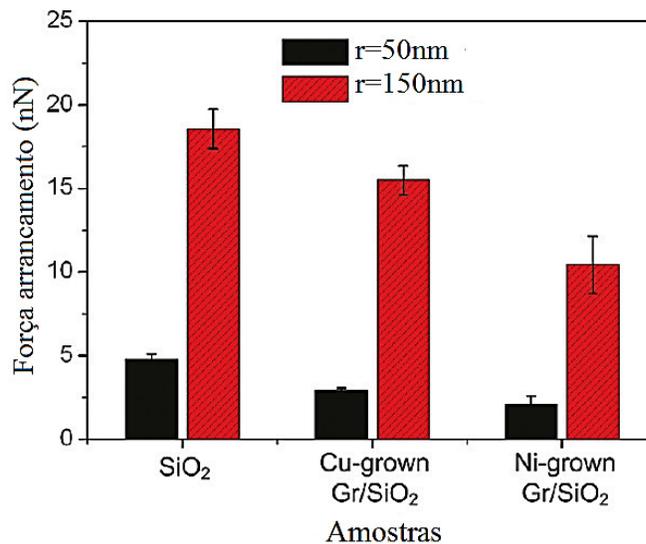


GRÁFICO 2.25 – Força arrancamento das amostras de grafeno utilizando MFA

FONTE – KIM et al., 2011, p. 5108

Kim et al. (2011), citam que os recentes estudos do atrito na escala atômica do grafeno realizados por Lee et al. (2009) e Filleter et al. (2009) revelaram que o grafeno reduz o coeficiente de atrito entre duas superfícies na nanoescala. Também cita os autores Erdemir e Donnet, Bowden e Tabor que sugerem que o grafeno poderia ser utilizado em larga escala nas aplicações de redução do atrito, devido ao seu material base carbono, ser amplamente utilizado na indústria em aplicações lubrificativas. Neste sentido Kim et al. (2011) demonstram no GRA. 2.26 que os filmes de grafeno reduzem o coeficiente de atrito e que esta redução está ligada ao tipo do tipo de filme de grafeno. O coeficiente de atrito do substrato SiO₂/Si obteve valores de $\mu=0,68$, sendo a aplicação do grafeno neste substrato em Cu-grow obteve $\mu=0,22$ e em Ni-grow com $\mu=0,12$. O coeficiente de atrito encontrado em Ni-grow é muito próximo aos valores obtidos por Bowden e Tabor de $\mu=0,1$ obtidos em flocos de grafite. Além disto, o coeficiente de atrito do grafeno em Ni com $\mu=0,03$ obtiveram os menores valores em relação às demais aplicações, demonstrando que as características do grafeno multi-lâminas reduzem o comportamento tribológico quando aplicado em finas espessuras nos substratos sujeitos ao atrito e desgaste. **KIM** et al. (2011).

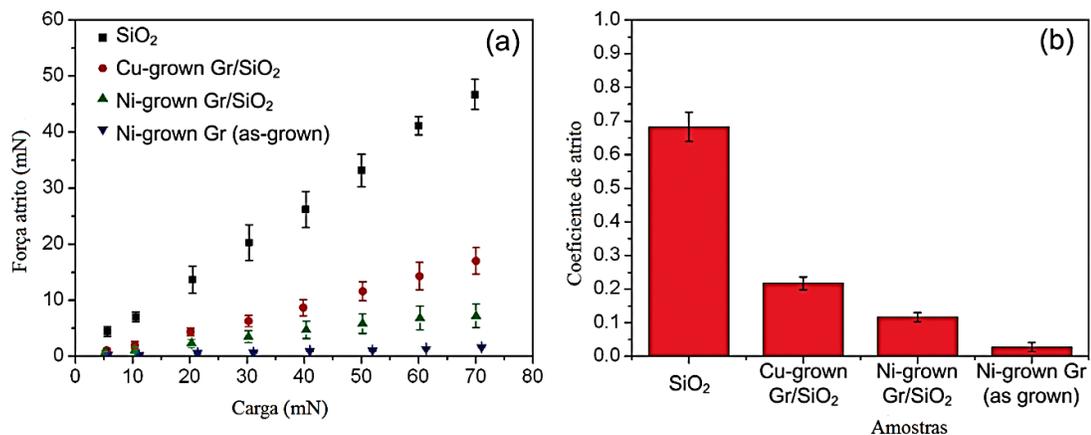


GRÁFICO 2.26 – a) Força de atrito \times carga aplicada , b) Coeficiente de atrito \times amostras de grafeno

FONTE – KIM et al., 2011, p. 5108

Vários métodos podem ser utilizados para caracterização do atrito e do desgaste de superfícies. Dentre eles pode-se citar o *Four-ball*, *Pin-on-disk*, *Ball-on-disk*, Rolamento excêntrico e Tribômetro de rolamento em orbita espiral, dentre outros. O objetivo destes equipamentos é acelerar os testes aos quais os lubrificantes são submetidos em serviço, utilizando métodos com aplicação de carga, temperatura, rotação, ambiente vácuo ou ar, entre outros. Com isto, objetiva-se reduzir o tempo e o custo necessário para validação de lubrificantes, que em condições normais de operação, poderiam demorar meses e em alguns casos até anos para avaliação do seu comportamento. **JONES Jr. e JANSEN** (2001). Neste trabalho será utilizado *Four-ball* para avaliação do comportamento do lubrificante com adição de nanopartículas, por ser o equipamento disponível na Fiat Brasil e Centro de Pesquisas da Fiat na Itália.

2.2.1 Caracterização por *Four-ball*

Este equipamento consiste em quatro esferas dispostas em uma configuração de um tetraedro regular, conforme mostra a FIG. 2.31. A esfera superior gira em torno do seu eixo a uma rotação pré-determinada contra as três esferas inferiores estacionárias,

posicionadas a 120° entre si. As esferas inferiores estão imersas ao lubrificante a ser avaliado e permanecem estacionárias dentro de um recipiente durante a prova. **BHUSHAN e GUPTA (1991).**

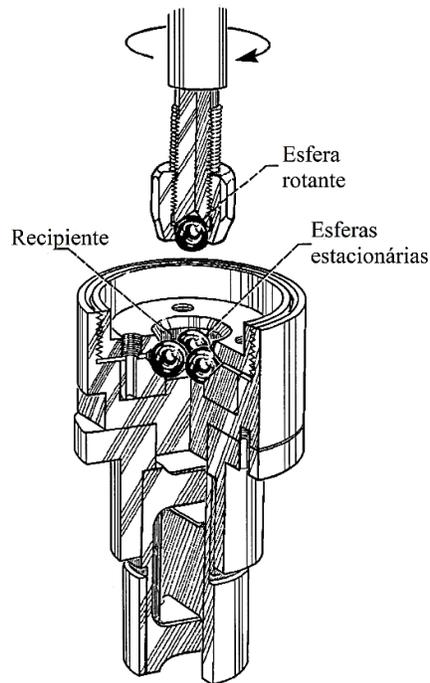


FIGURA 2.31 – Detalhe do *Four-ball*

FONTE – JONES Jr. e JANSEN, 2001, p. 1082

As normas internacionais, como por exemplo, ASTM D4172-94, ASTM D2783-03, ASTM D5183-05 e IP239, sugerem as provas em *Four-ball* para avaliação de lubrificantes. A norma ASTM D4172-04 é utilizada para avaliação de desgaste e sugere aplicação de carga de 147N ou 392N dependendo do tipo de aplicação, a uma rotação constante de 1200rpm, e temperatura constante de $75\pm 2^{\circ}\text{C}$, durante uma hora de prova. A ASTM D2783-03 e IP239 são utilizadas para avaliação da carga de solda entre as esferas do *Four-ball* com variação da aplicação de carga ao longo do tempo, e são indicadas para determinação das propriedades dos fluídos à extrema pressão. Já a ASTM D5183-05 é indicada para avaliação do coeficiente de atrito dos lubrificantes com aplicação de carga

de 392N a uma rotação constante de 600rpm e temperatura constante de $75\pm 2^\circ\text{C}$ durante uma hora de prova.

2.3 Acústica

O som é um componente ubíquo do nosso meio ambiente, a partir da qual não há escapatória. Apenas nos confins do espaço e no vácuo a existência do som pode ser desprezível. O som é um dos principais meios de comunicação entre os seres humanos, portanto de vital importância. Porém, efeitos adversos do som podem gerar elevados níveis de stress, distúrbios ao descanso e sono, e contribuir para ocorrência de acidentes, devido ao desvio de atenção. Por isto, a prevenção do desempenho acústico de um determinado produto é um desafio de fundamental importância para o projeto de produtos e sistemas. Para isto, existem atualmente técnicas de detecção de ruído como análise estatística de ruído, onde é possível prever o resultado acústico de um determinado produto, porém em alguns casos esta prevenção é limitada, visto a capacidade de precisão das técnicas utilizadas. **FAHY** (2001).

A acústica como ciência pode ser definida como sendo ondas vibratórias em um corpo, determinadas a partir da geração, transmissão e recepção de energia. Quando moléculas em um fluido ou sólido são deslocadas da sua posição de repouso, energias vibratórias são envolvidas gerando e transmitindo ondas acústicas. **KINSLER** et al. (2000). Para um gás perfeito, a pressão sonora pode ser definida como sendo a relação entre a pressão total P em pascal (Pa), a densidade do meio ρ em kg/m^3 e a temperatura absoluta T_p em kelvin (K):

$$P = \rho RT_p \quad (2.11)$$

O termo R é a constante específica do gás e depende de seu peso molecular M . Para o ar, $R \sim 287\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$. **FAHY** (2001).

É comum descrever a intensidade e pressão sonora utilizando escala logarítmica, conhecida como nível sonoro. Uma das razões é o amplo intervalo de pressões e intensidades sonoras presentes no ambiente, o que torna difícil sua visualização quando se utiliza uma unidade linear como o Pascal (Pa), por exemplo. Por isso, a adoção da escala logarítmica decibel (dB), em homenagem a Alexander Bell, é a mais indicada por compactar a escala de valores. Verificou-se ainda que 1dB era a mínima variação da potência sonora detectável pelo sistema auditivo. **BARRON** (1993). Pode-se descrever o nível de intensidade do som IL com uma intensidade I como sendo:

$$IL = 10 \log(I / I_{ref}) \quad (2.12)$$

onde I_{ref} é a intensidade de referência e IL é expresso em decibéis (dB).

O nível de pressão sonora pode ser definido como sendo:

$$SPL = 20 \log(P_e / P_{ref}) \quad (2.13)$$

onde P_e é a pressão efetiva medida e P_{ref} é a pressão sonora de referência, normalmente tomada como a do limiar de audibilidade, ou seja, $P_{ref} = 20,4 \mu\text{Pa}$. **KINSLER** et al. (2000). Para ondas planas ou esféricas progressivas no ar à temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$), o nível de intensidade sonora coincide numericamente com o nível de pressão sonora. **BISTAFA** (2006). Normalmente, os microfones e hidrofones utilizados na medição acústica levam em conta a pressão e portanto, os níveis de pressão sonora são mais comumente utilizados do que o nível de intensidade do som. **KINSLER** et al. (2000). A FIG. 2.32 mostra a passagem de uma onda acústica através do ar, onde pode-se notar as partículas movendo na direção do movimento em áreas de rarefação e compressão. **BARRON** (1993).

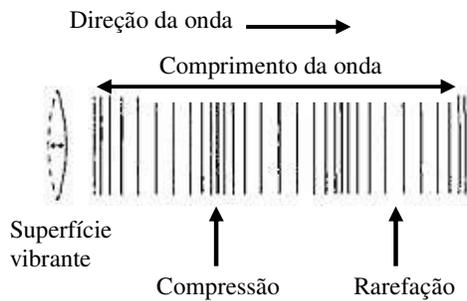


FIGURA 2.32 – Deslocamento da onda sonora em áreas de rarefação e compressão

FONTE – BARRON, 1993, p. 9

A onda sonora é caracterizada pela sua amplitude, frequência e direção. A amplitude é determinada pelo valor de flutuação da pressão sonora. A qualidade que permite distinguir um som grave de um som agudo chama-se altura. Assim, costuma-se dizer que o som do violino é “alto” ou “agudo”, e do violoncelo é “baixo” ou “grave”. A altura de um som depende da frequência. Quanto maior a frequência, mais agudo será o som e vice-versa. Podem ser considerados graves os sons de frequência inferior a 200Hz; os médios situam-se entre 200 e 2000Hz; e os agudos acima de 2000Hz. Sons numa única frequência são chamados de tons puros, porém os sons comumente ouvidos quase nunca são tons puros. Na realidade, os sons são quase sempre uma combinação de tons puros em diversas frequências. **BISTAFÁ** (2006).

O som é caracterizado por grandezas físicas, enquanto que as sensações são caracterizadas por grandezas psicoacústicas. No desenvolvimento destas grandezas, uma das principais tarefas está em determinar a variação mínima da grandeza física capaz de provocar uma variação apenas perceptível da sensação subjetiva. Essa variação pode ser chamada de limiar diferencial. Este limiar é de aproximadamente 1dB para sons de baixos níveis sonoros, em torno de 30 a 40dB e de 0,3 a 0,5dB para sons de níveis elevados em quaisquer frequências, como mostra o GRA. 2.27. **BISTAFÁ** (2006).

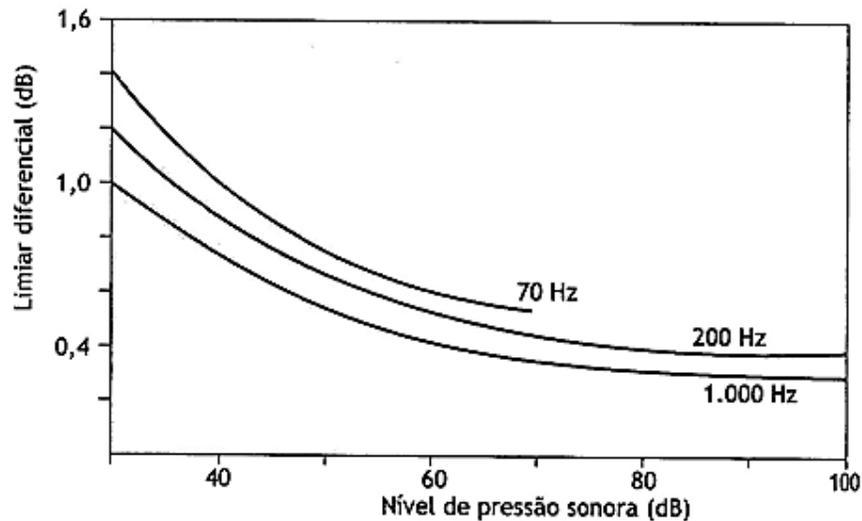


GRÁFICO 2.27 – Variação da pressão sonora em relação ao limiar diferencial

FONTE – BISTAFA, 2006, p. 52

O sistema auditivo é bastante sensível a variações de frequência. O limiar diferencial para tons puros com frequências abaixo 500Hz é de aproximadamente 2 a 3Hz. Para tons puros com frequências acima de 500Hz, o limiar diferencial relativo ($\Delta f/f$) está em torno de 0,5%, conforme mostra o GRA. 2.28. **BISTAFA** (2006).

A fim de se obter o domínio das frequências de uma onda sonora, utiliza-se a transformada de Fourier, que consiste em uma operação matemática aplicada a uma forma de onda. Sinais periódicos são analisados utilizando a série de Fourier. A base da análise de Fourier de um sinal periódico é a representação de um sinal por adição das funções seno e cosseno da frequência apropriada, além da amplitude e relativa fase. Para uma onda senoidal simples, tem-se:

$$x(t) = X \text{sen}(wt + \phi_f) = X \text{sen}(2\pi ft + \phi_f) \quad (2.14)$$

Onde, X é a amplitude

w é a frequência angular em radianos (rad/s)

f é a frequência em ciclos (Hz)

ϕ_f é o ângulo de fase (rad)

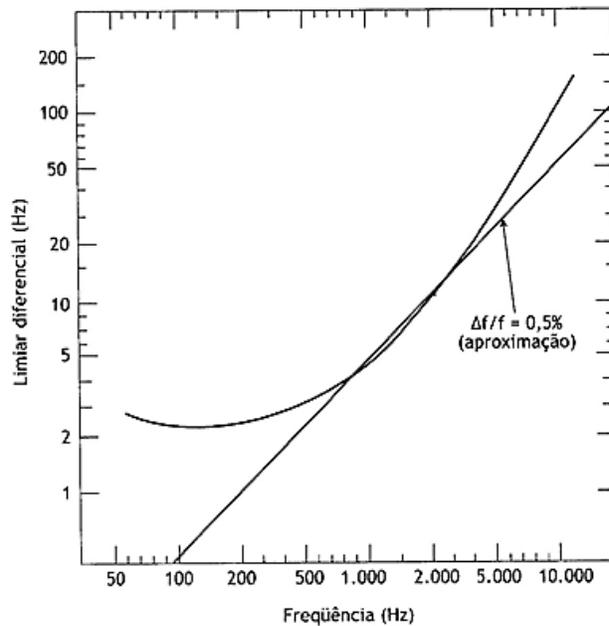


GRÁFICO 2.28 – Variação da frequência em função do limiar diferencial

FONTE – BISTAFA, 2006, p. 53

O período da onda senoidal é dado por:

$$T = 1/f = 2\pi / \omega \quad (2.15)$$

O GRA. 2.29 mostra um sinal aparentemente não periódico. Porém, pode-se notar a partir do GRA. 2.30 no domínio da frequência, que existe uma periodicidade na sua estrutura devido ao ruído nas frequências de 122Hz, 366Hz e 488Hz. Com isto considerar-se então que estes sinais não são verdadeiramente periódicos, mas quase periódicos. **SHIN e HAMMOND** (2008).

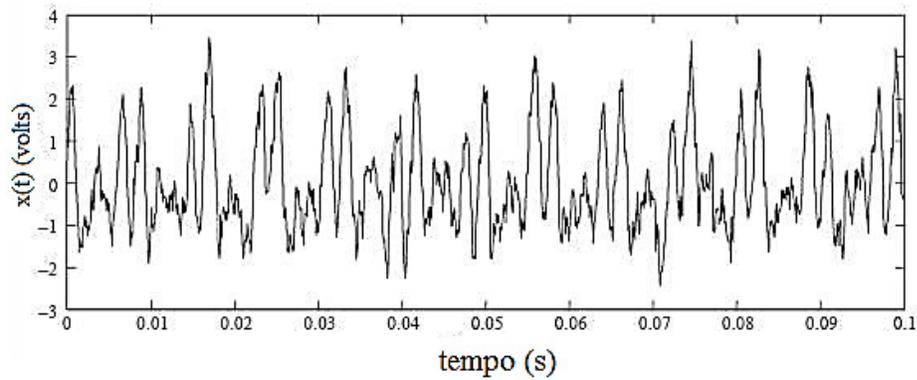


GRÁFICO 2.29 – Sinal quase-periódico no domínio do tempo

FONTE – SHIN e HAMMOND, 2008, p. 23

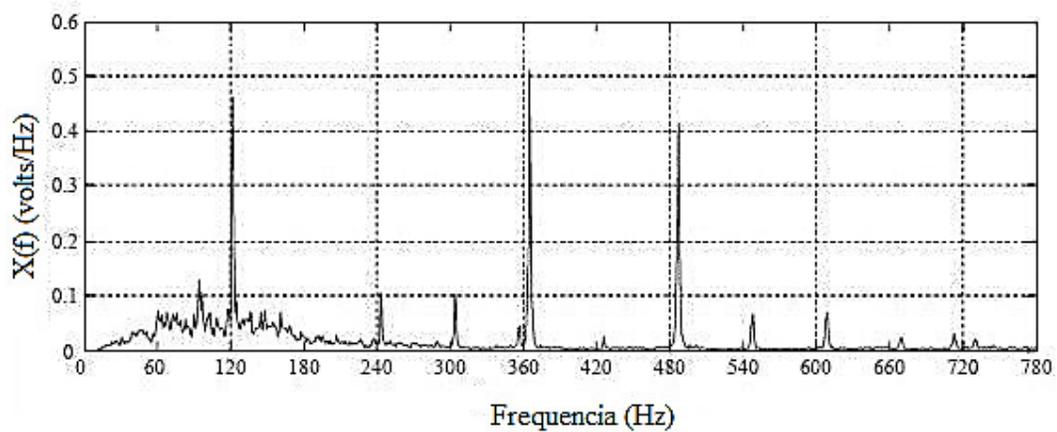


GRÁFICO 2.30 – Sinal quase-periódico no domínio da frequência

FONTE – SHIN e HAMMOND, 2008, p. 23

No campo da aplicação, uma das maiores fontes de ruído em máquinas e corpos em movimento é originária do atrito. Exemplos de numerosos estudos da geração destes ruídos podem ser encontrados em **JAKOBSEN** (1986), **MATSUHISA** e **SATO** (1986), **HOJJOH** e **UMEZAWA** (1986), **LYON** (1985). Entretanto, existem poucos estudos aprofundados com intuito de investigar as propriedades acústicas deste referido ruído, como por exemplo, frequência e pressão sonora, porém dois aspectos importantes devem

ser levados em consideração. O primeiro é o ruído devido ao atrito em duas superfícies ocasionado pela ondulação entre os componentes e o segundo é o ruído de batimento devido à vibração mecânica entre os materiais. A abordagem realizada por **SEIREG** (1998) é apresentada no GRA. 2.31, que representa a influência do aumento da carga de contato entre os materiais de 0,25N e 0,50N, obtendo uma diferença significativa na geração do ruído.

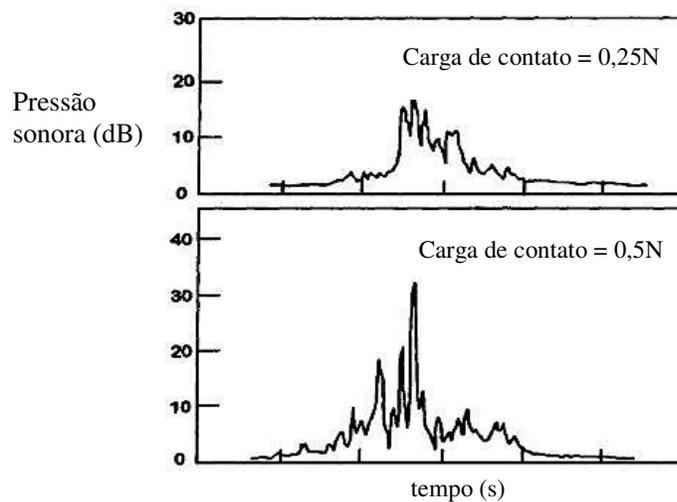


GRÁFICO 2.31 – Influência da carga de contato x pressão sonora

FONTE – SEIREG, 1998, p. 427

Da mesma forma o GRA. 2.32 apresenta a mesma carga de contato de 0,5N, porém utilizando materiais diferentes, obtendo resultados diferentes no nível de pressão sonora. A literatura não cita quais foram os materiais utilizados neste experimento.

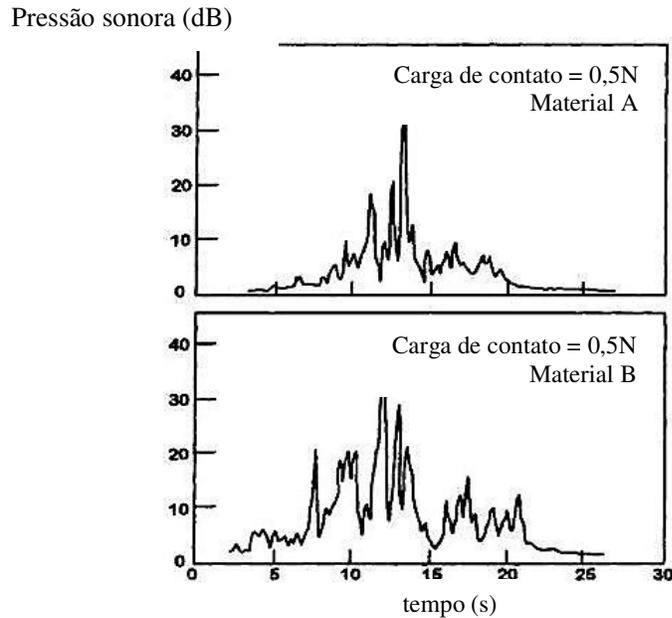


GRÁFICO 2.32 – Influência de materiais diferentes na pressão sonora mantendo mesma carga de contato

FONTE – SEIREG, 1998, p. 427

2.3.1 Acústica veicular

Durante os últimos anos, o avanço nas pesquisas da acústica veicular permitiu uma redução significativa do ruído no interior dos veículos, oriunda principalmente do conjunto motopropulsor. Isto ocorreu devido aos melhoramentos nas técnicas de absorção sonora, otimização dos componentes internos do motor, entre outras. Devido a estes fatos, vários tipos de ruídos indesejáveis que antes não eram percebidos no interior do veículo, começaram a ter uma relevância significativa, visto que passaram a ser percebidos e indesejados, o que tomou uma importância fundamental na avaliação da boa qualidade acústica do veículo. KWON e LEE (2005).

Outro fator que contribuiu para uma maior percepção dos ruídos internos indesejáveis foi o aumento do número de componentes plásticos na parte interna e externa do veículo, com objetivo de dar um maior conforto na qualidade visual e tátil ao veículo. Em

consequência da maior utilização destes componentes, verificou-se um aumento significativo no risco de combinação entre duas forças de atrito entre materiais incompatíveis acusticamente, resultando nestes ruídos indesejáveis. Geralmente, estes ruídos são gerados pelas interfaces plástico-plástico ou vidro-plástico e a utilização de materiais incompatíveis entre suas interfaces deve ser evitada, como por exemplo, a utilização de dois componentes com interface da matéria prima ABS-ABS (acrilonitrila butadieno estireno). **TRAPP e PIERZECKI (2005)**.

Os diferentes componentes movendo relativamente entre si como resultado de deformação elástica e vibração ocorre durante a utilização do veículo. A deformação elástica é o mecanismo de armazenamento de energia e quando esta energia é liberada o ruído é produzido. A queda na força de atrito durante a transição de estático para condição cinética na interface dos componentes é responsável pela liberação de energia. A força de atrito representa a resistência na qual é desenvolvida a deformação das superfícies entre os materiais. **PETERSON et al. (1999)**. Do ponto de vista acústico, estes ruídos estão concentrados no campo de frequência de 200Hz-8kHz. Estas movimentações e impactos produzem sons audíveis quando as superfícies em contato são capazes de gerar uma energia de radiação sonora. Normalmente, o painel de instrumentos, os bancos e as portas, são as principais fontes geradoras de ruído quando o veículo está em movimento. **CHANDRIKA e KIM (2009)**. Chen e Trapp (2012) citam que de acordo com as características do veículo, tais como: rigidez torcional e flexional da estrutura da carroceria, capacidade de isolamento de ruídos e amortecimento, as excitações oriundas dos tipos de pavimentação (calçamento, terra, asfalto irregular) são propagadas para as regiões do trinco e o encalhe da fechadura da porta, por exemplo. Para estes componentes ocorre que, em alguns casos, nem mesmo a utilização de encapsulamento em material plástico do encalhe da fechadura é capaz de eliminar o ruído gerado pelas forças de travamento e atrito envolvidas. A FIG. 2.33 mostra alguns tipos de trinco e encalhe da fechadura que são normalmente utilizados nos veículos. **CHEN e TRAPP (2012)**.



FIGURA 2.33 – a) trinco fechadura, b) encalhe normalmente utilizados nas portas dos veículos

FONTE – CHEN e TRAPP, 2012, p. 11

Atualmente, existem revestimentos que proporcionam o aumento do deslizamento entre as superfícies com redução do atrito e redução na geração do ruído. Conforme citam Trapp e Pierzecki (2003), estes revestimentos foram submetidos a experimentos com o objetivo de avaliar o seu desempenho. Dos 16 testados, 3 apresentaram um desempenho satisfatório na redução de ruído. Porém, conclui-se que variações na aplicação destes revestimentos no interior do veículo devem ser avaliados com cautela, devido a diferenças de rigidez e interface de contato entre os materiais, o que pode significar em um resultado insatisfatório em determinada aplicação. O GRA. 2.33 mostra a variação da pressão sonora em função dos tipos de amostras avaliadas com variação na temperatura do teste. **TRAPP e PIERZECKI (2003).**

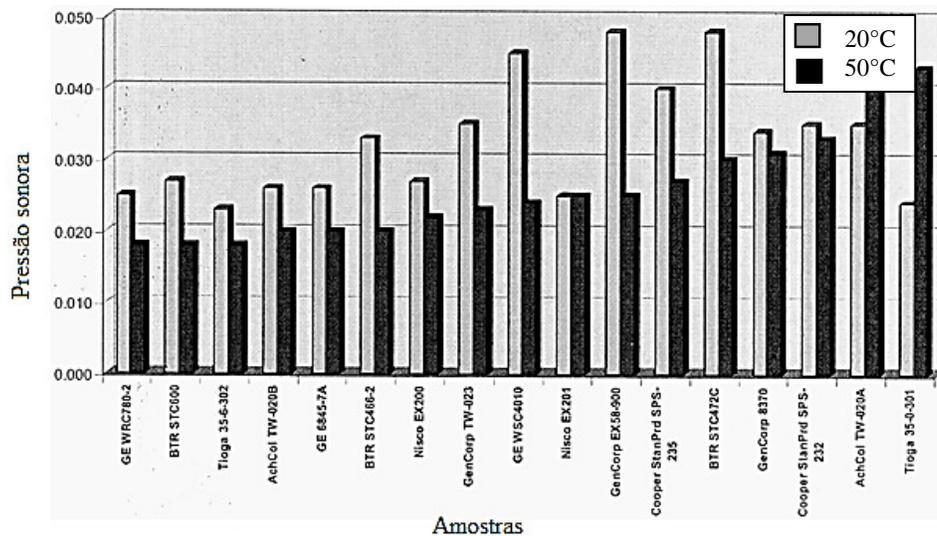


GRÁFICO 2.33 – Variação da pressão sonora em função do tipo de amostra e temperatura de operação

FONTE – TRAPP e PIERZECKI, 2003, p. 5

Trapp e Pierzecki (2005) realizaram experimentos acústicos utilizando dispositivo de prova com deslocamento de 0-10mm, velocidade constante de 4mm/s, e aplicação de carga de 10-20N sobre corpos de prova de painéis termoplásticos automotivos. Verificou-se durante a prova que nas amostras contendo fibra de vidro em 20%-30%, existe o risco a propensão no surgimento de ruído. Entretanto, utilizando os mesmos materiais e mesma condição de prova com a adição de talco, a possibilidade de surgimento de ruído foi reduzida. **TRAPP** e **PIERZECKI** (2005). Além disto, o uso de soluções como revestimentos, graxas, óleos e feltros contribuem para eliminação dos ruídos internos. Porém, a técnica de prevenção é a mais indicada para a eliminação destes ruídos indesejáveis, partindo desde a fase de projeto em CAD e a partir de dados de materiais a serem utilizados. Para isto, Daams sugere uma análise de projeto detalhada no interior de um veículo com objetivo de identificar as suas interfaces de contato principais. Entretanto, algumas exigências estilísticas devem ser respeitadas, proporcionando um aprofundamento ainda mais detalhado para a prevenção de ruídos, sendo que dois pontos principais básicos devem ser observados conforme cita **DAAMS** (2009):

1- A cadeia de tolerância estática deve ser respeitada. Não devem ser observados pontos de contato entre as interfaces, após a variação das tolerâncias de fabricação do componente em estudo e a tolerância de montagem de suas interfaces com outros componentes.

2- O segundo passo é levar em consideração a dinâmica do componente, ou seja, o objeto em estudo durante o veículo em movimento. Para isto, o estudo se torna um pouco mais complexo, pois o seu comportamento varia de acordo com o tipo de pavimentação que o veículo está submetido, além das características específicas do mesmo, tais como: tipo de suspensão, pneu, rigidez da carroceria.

2.3.2 Caracterização

Tradicionalmente, a grandeza usada em acústica quantifica parâmetros, como nível de pressão sonora, nível de potência sonora e nível de intensidade sonora. Estas grandezas caracterizam o ruído, porém falham em refletir a percepção humana. A percepção humana é quantificada através de parâmetros de psicoacústica tais como *Loudness (L)*, *Sharpness (S)*, *Roughness (R)*, *Fluctuation Strength (FS)*, *Pleasantness (P)*, *Annoyance (A)*, *Tonality (T)*, *Kurtosis (K)*, entre outros. O objetivo principal é quantificar a percepção do consumidor em relação ao som gerado por um produto. O processo de medição e análise consiste na gravação do som, através de dois microfones eletroestáticos (gravação binaural) extremamente sensíveis localizados em ambos os canais de audição do fone de ouvido. **BRIZON e MEDEIROS (2012)**.

Os sinais são captados e filtrados através de funções de transferência de acordo com a direção de incidência do som e armazenados em um sistema analisador. O trabalho realizado por Brizon e Medeiros (2012) avaliou o Índice de Conforto Acústico (ICA) no interior de cinco veículos avaliados de diferentes marcas. Isto devido aos sinais característicos coletados nos trechos urbanos e de estradas serem bons descritores para a impulsividade deste sinal. Com isto, conseguiu-se determinar a melhor correlação entre os

dados objetivos demonstrados pela coleta de dados e dados subjetivos realizados por meio de questionário em avaliadores. Durante a avaliação no percurso de calçamento verificou-se oito fontes principais de ruído no interior dos cinco veículos avaliados. Destes, o que chamou mais atenção foi o ruído proveniente dos rangidos internos com 71,6% de observações pelos avaliadores, conforme GRA. 2.34. Além disto, verificou-se que este tipo de ruído não é uma característica de um determinado veículo somente, mas de todos os cinco veículos avaliados dos diferentes fabricantes de automóveis, com uma diferença de 5% entre o melhor veículo avaliado (E) em relação ao pior veículo (B), conforme GRA.2.35. **BRIZON** (2012).

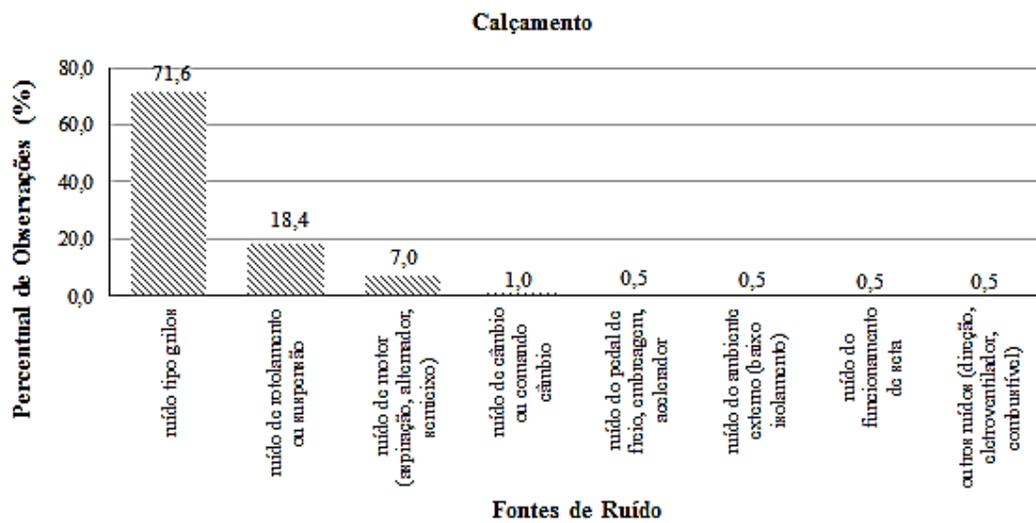


GRÁFICO 2.34 – Fontes de ruído observadas pelos avaliadores x percentual de observações

FONTE – BRIZON, 2012, p. 145

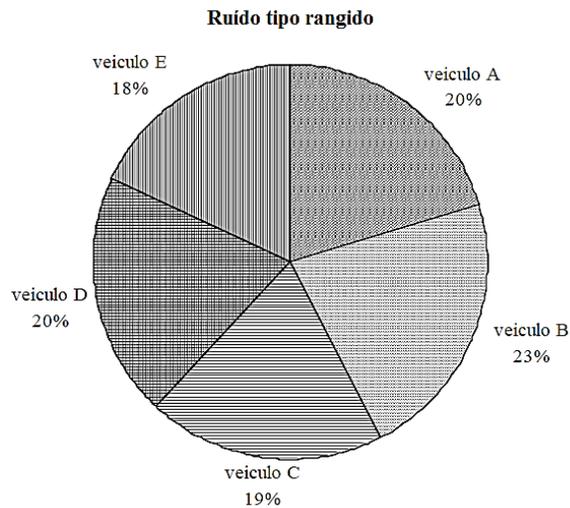


GRÁFICO 2.35 – Ruído tipo rangido nos veículos avaliados

FONTE – BRIZON, 2012, p. 145

Brines (2012) descreve que a pressão sonora, duração do evento, frequência de ocorrência do ruído e frequência de excitação são características que influenciam diretamente no ruído tipo rangido no interior do veículo. Além disto, cita a variedade de tipos de pavimentação tais como: calçamento, terra e asfalto irregular, que influenciam e dificultam na caracterização destes ruídos. Para isto, sugere que o primeiro passo durante uma avaliação deve ser determinar os tipos de pavimentação válidos para homologar um produto. Algumas montadoras utilizam campos de provas e sinais de entrada específicos e padronizados para avaliação e homologação dos níveis de ruído, aliado à técnica de simulação veicular. **BRINES** (2012). A tecnologia da simulação se baseia em teorias relacionadas à fadiga e dinâmica veicular, que aliadas formam uma ferramenta que abrange também a análise acústica e vibracional, com avaliação das falhas ocorridas devido à geração de ruído, caracterizando a qualidade sonora no interior de um veículo. **BISHOP** e **WAY** (2000). Para a simulação de um veículo completo ou mesmo sistemas do veículo como: suspensão, escapamento ou o conjunto de motor e transmissão, os simuladores de estradas desempenham um papel fundamental. Estes tipos de simuladores

foram desenvolvidos no final da década de 60, a partir da introdução dos sistemas servo-hidráulicos em circuito fechado, onde foi possível reproduzir esforços com amplitudes constantes e variáveis através da programação de sequências de sinais. **HEULER** e **KLÄTSCHKE** (2005). Anterior a este período, os fabricantes de automóveis testavam seus produtos no próprio ambiente de utilização do cliente, ou seja, nas vias públicas. Eles verificaram que a realização de todos os testes nestes ambientes era muito dispendiosa, pois muitos deles deveriam ser feitos em localidades distantes das próprias fábricas. Com o desenvolvimento da tecnologia de simulação, foi possível trazer os testes de validação para dentro do laboratório. **BONNEN** et al. (1999). Existem diversos simuladores desenvolvidos e adaptados para ensaios em sistemas ou veículos, reproduzindo e controlando forças, momentos e deslocamentos em uma ou nas três direções, dependendo do objetivo e do sistema estudado. O simulador de estradas tipo *Four-poster*, como mostra a FIG. 2.34, é composto de quatro atuadores hidráulicos onde o veículo é apoiado e excitado na direção vertical. Esse simulador pode ser instalado dentro de um câmara climática para reprodução de variações de temperaturas, e câmara acústica para avaliação de ruído. Além disto, é capaz de reproduzir ao veículo os esforços verticais e os momentos torcionais e flexionais, devido a combinação da defasagem entre os lados e entre os eixos do veículo. Esses momentos são a arfagem e rolagem da carroceria induzindo momentos de flexão e torção. Os deslocamentos verticais são reproduzidos dentro de uma faixa de frequência entre 0,5Hz e 70Hz. Uma limitação desse equipamento e a falta dos esforços nas demais direções como lateral e longitudinal o que limita seu uso para componentes sensíveis a esses esforços. **FERREIRA** e **BRACARENSE** (2010).



FIGURA 2.34 – Disposição dos atuadores hidráulicos do simulador de estradas

FONTE: site MOOG, <http://www.moog.com/markets/automotive/automotive-test-and-simulation/automotive-structural-testing/4-poster-test-rig/>

Brines (2012) cita vantagens em se utilizar avaliação acústica em simuladores de estrada, tais como: capacidade de isolar os ruídos do ambiente externo, simular condições ambientais, acessibilidade de regiões no veículo onde não seria possível em prova na estrada, reprodução sistemática do mesmo tipo de pavimento com aumento da confiabilidade dos resultados, redução do tempo e custo de prova. O GRA. 2.36 mostra sinal do espectro de potência coletado durante avaliação do veículo em piso de concreto, onde nota-se maiores amplitudes de potência na faixa de frequência predominante de 0-100Hz. **BRINES** (2012).

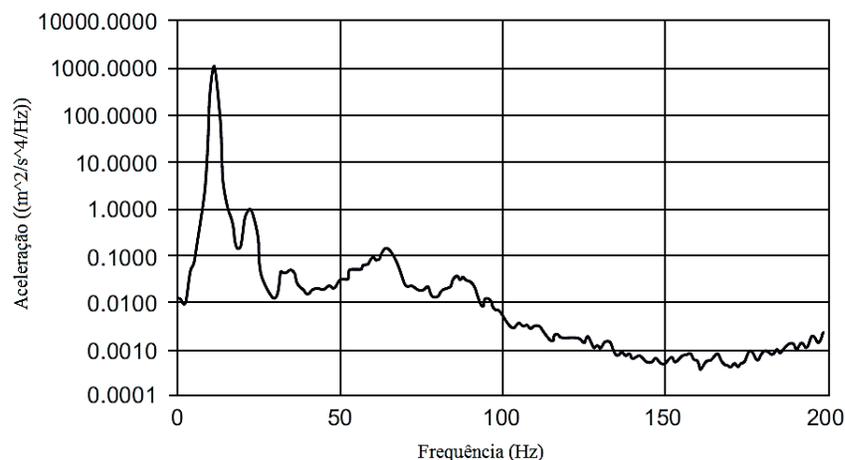


GRÁFICO 2.36 – Espectro de potência coletado em piso de concreto

FONTE: BRINES, 2012, p. 120

Para reprodução nos simuladores de estradas dos sinais coletados nos diversos tipos de pavimentação é necessário a instrumentação do veículo ou componente a ser analisado. Esta instrumentação normalmente consiste na instalação de acelerômetros ao longo da carroceria do veículo ou no componente, e posterior reprodução destes sinais no simulador através do processo de iteração. Este método consiste no comparativo sistemático entre o sinal desejado da pavimentação e o sinal reproduzido pelos atuadores hidráulicos do simulador. Normalmente se utiliza de 5-10 loops de iteração até que se atinja uma variação entre 7-10% entre o sinal desejado e o sinal dos atuadores. O GRA.2.37 mostra este comparativo entre o sinal da estrada (desejado) e o do simulador após o processo de iteração.

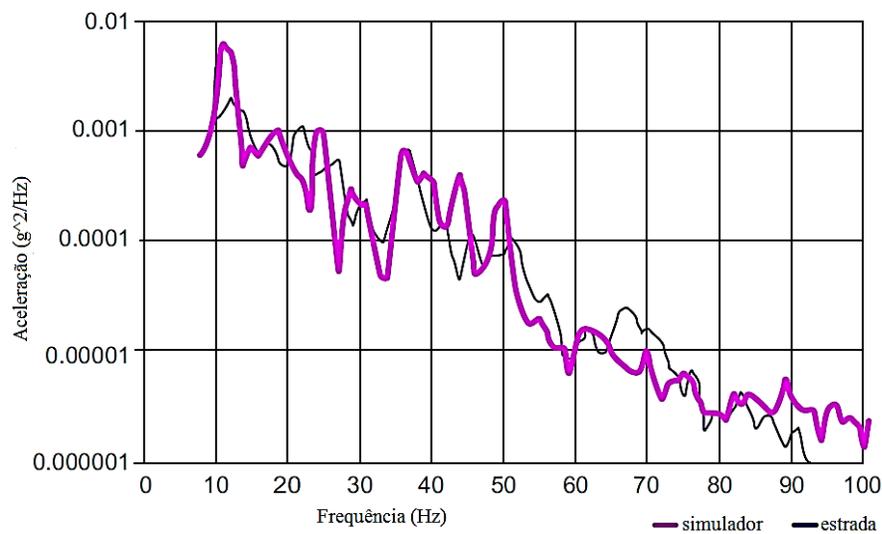


GRÁFICO 2.37 – Comparativo entre sinal de estrada e o do simulador

FONTE: BRINES, 2012, p. 127

Além disto, os acelerômetros capacitivos foram utilizados, por exemplo, por Ferreira e Bracarense (2010) no desenvolvimento de um ciclo de provas de durabilidade em laboratório do sistema de exaustão automotivo e Vidal e Palma (2001) para o desenvolvimento da fadiga à torção da carroceria de um veículo, sendo os mais utilizados para avaliação de ensaios acelerados, principalmente por apresentarem uma boa resolução

em frequências muito baixas. Nas faixas de amplitude utilizadas, esses acelerômetros mantem a linearidade para sinais até 1000Hz, muito acima da frequência de interesse que na maioria das vezes não ultrapassa 150Hz. **FERREIRA e BRACARENSE (2010)** e **VIDAL e PALMA (2001)**.

Com objetivo de reduzir o tempo de duração de prova utilizando a técnica de iteração e simulação, **Xiong e Sheno (2007)** realizaram estudos baseados em testes acelerados avaliando os efeitos dos sinais de aceleração gerados sobre corpos de prova de liga de alumínio LY12, 40CrNiMoA e 30CrMnSiNi2A. Estes sinais de aceleração foram coletados em campo e caracterizados em três tipos distintos: sinais principais, sinais secundários e sinais de suporte, conforme GRA. 2.38. Os resultados demonstraram que os sinais de suporte apresentam baixas amplitudes de aceleração e portanto sem a geração de esforço mecânico que represente dano real aos corpos de prova. Com isto, esta parte do sinal foi eliminada do ciclo de teste acelerado, restando os sinais principais que apresentam níveis de aceleração elevados e dano real aos corpos de prova e os sinais secundários. Estes sinais secundários de média e baixa amplitude foram analisados e fundidos em um espectro de potência, que aliado aos sinais principais determinaram o ciclo de teste acelerado. O resultado deste trabalho foi a redução significativa no tempo de prova de ~100 horas, passando de 149h e 46,7 minutos utilizando o ciclo original para 49h e 13 minutos utilizando o novo ciclo acelerado. O GRA. 2.39 mostra o sinal original coletado em campo e o GRA. 2.40 mostra o novo sinal determinado, com fusão dos eventos dos sinais secundários e principais. **XIONG e SHENOI (2007)**.

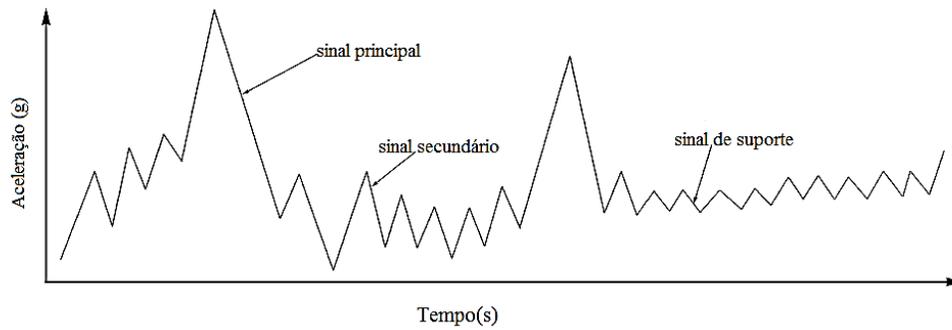


GRÁFICO 2.38 – Sinal de aceleração coletado em campo e identificação das regiões ao longo do tempo

FONTE – XIONG e SHENOI, 2007, p. 3228

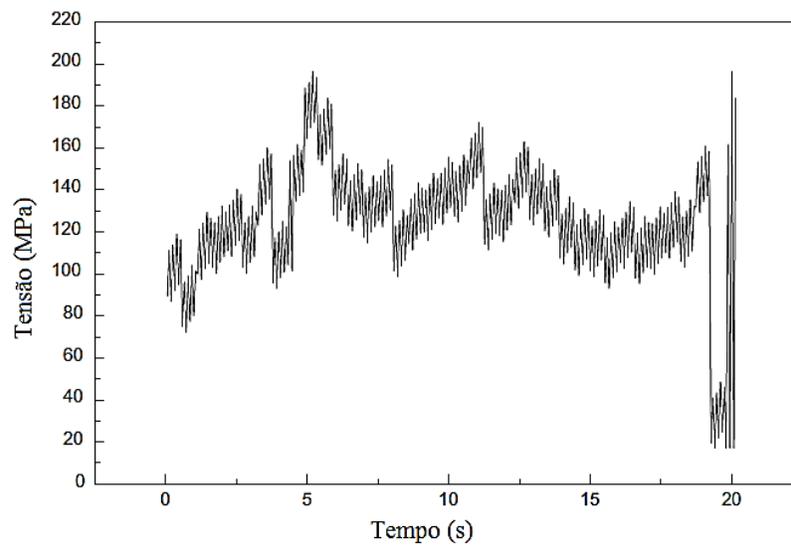


GRÁFICO 2.39 – Sinal original coletado em campo

FONTE – XIONG e SHENOI, 2007, p. 3234

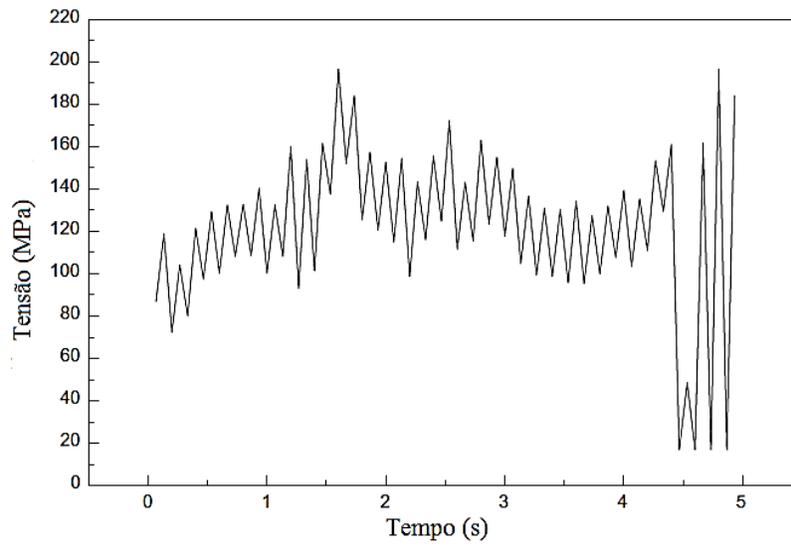


GRÁFICO 2.40 – Novo sinal determinado

FONTE – XIONG e SHENOI, 2007, p. 3228

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Seleção das nanoplacas de grafite e do óleo lubrificante

A primeira etapa deste trabalho foi a seleção dos materiais a base de nanoplacas de grafite a serem estudados. É relatado por Filleter et al. (2009) e Lee et al. (2008) que as propriedades tribológicas dos nanografites são influenciadas por vários fatores, como por exemplo, número de camadas, tamanho de partícula, espaçamento entre planos. Filleter et al. avaliou que os filmes de grafeno e seu movimento ao escorregamento, energia cinética e comportamento a vibrações variam de acordo com deposição de uma e duas camadas de grafeno em superfícies de SiC. **FILLETER** et al. (2009). Lee et al. (2008) verificou que as propriedades elásticas e as características ao atrito das amostras de grafeno variam de acordo com sua espessura entre uma e quatro lâminas, utilizando microscópio de força atômica (MFA). **LEE** et al. (2008). Por isto, foram selecionados quatro tipos de nanoplacas de grafite a serem utilizados neste trabalho, fornecidos pela Nacional de Grafite, identificados como NGPs da seguinte forma: NGP-1, NGP-2, NGP-3 e NGP-4. A correspondência entre esta nomenclatura utilizada e a referência da Nacional de Grafite foi feita utilizando a seguinte nomenclatura: NGP-1 = HC11IQ, NGP-2 = HC30, NGP-3 = HC50 e NGP-4 = Micrograf. A escolha destas quatro NGPs deveu-se ao fato de apresentarem os menores diâmetros e os menores espaçamentos entre os planos das nanopartículas de grafite dentre os demais produtos fabricados pela Nacional de Grafite.

Utilizou-se dois tipos diferentes de processamento para obtenção das NGPs. As NGP-1, NGP-2 e NGP-3 foram obtidas através das seguintes etapas: extração do grafite (lavra), concentração mecânica do percentual de carbono variando de 70% a 90%, aumento do percentual de carbono de 99% a 99,8%, através do processo de concentração química, secagem, intercalação com H_2SO_4 , expansão e moagem final. Já a NGP-4 foi obtida sem a intercalação e expansão do H_2SO_4 . Estas informações foram fornecidas pela Nacional de

Grafite, e com isto tem-se diferenças na estrutura molecular da NGP-4 e consequente diferenças de tamanhos de partículas e empilhamento entre os planos de grafeno em relação as demais NGPs. Fonte NACIONAL DE GRAFITE.

Utilizou-se MBO (óleo mineral base), fornecido por Petronas Lubricants, ausente de aditivos e estabilizantes, pelo fato de ser um produto disponível comercialmente, de larga produção. Com isto objetiva-se evidenciar a real influência das NGPs dispersas em MBO nos resultados obtidos durante as provas de laboratório. Este MBO foi caracterizado no Laboratório Químico da Fiat Automóveis utilizando ASTM D445-12 e ASTM D93-13.

3.2 Método de dispersão

A forma de dispersão da nanopartícula em óleo utilizada no experimento foi através de misturador mecânico do fabricante Fisatom, modelo 713 a uma rotação de 2000rpm durante 1h. Com o objetivo de avaliar a influência somente da dispersão das nanopartículas em MBO nas provas experimentais, optou-se por não aumentar a rotação acima de 2000rpm para não aumentar a temperatura da solução, evitando qualquer possível alteração de microestrutura das nanoplacas. Utilizou-se como padrão 100g de MBO para cada percentual de NGP dispersa na solução. A fim de aumentar a esfoliação e dispersão das nanopartículas em MBO, utilizou-se misturador ultrassônico do fabricante Unique, modelo DES500, durante 6 ciclos a 9 minutos, a uma potência de 500W a 20kHz. Após este procedimento, utilizou-se misturador de alto cisalhamento do fabricante IKA T25 Ultra-Turrax, durante 1h a 22.500rpm, método este desenvolvido por Avila et al. (2000). Com isto objetiva-se avaliar o método de dispersão das NGPs em MBO e sua influência na redução no desgaste e coeficiente de atrito.

3.3 Caracterização das nanoplacas de grafite

Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) e análise de energia dispersiva (EDX), do fabricante Phillips modelo XL30, para caracterizar as nanoplacas de grafite, no

Laboratório de Microscopia da Fiat Automóveis. Utilizou-se o microscópio eletrônico de transmissão (MET) do Laboratório de Microscopia da UFMG, do fabricante Tecnai SuperTwin 200kV, para avaliar as folhas de grafeno presentes na morfologia das NGPs. A preparação utilizada para obtenção da imagem MET consistiu na deposição de uma fina camada de nanopartículas sobre um filme ultra fino, a fim de permitir a passagem do feixe de luz através da amostra. Com objetivo de entender o comportamento das NGPs em temperaturas elevadas, foi realizada análise termogravimétrica (TG) no Laboratório Químico da Fiat Automóveis, utilizando equipamento do fabricante TA *instruments* modelo 2950, em atmosfera de N₂, com rampa de aquecimento de 20°C/min. Esta informação pode ser útil para futuros trabalhos onde as NGPs poderiam ser aplicadas como lubrificantes em rolamentos, por exemplo. O espectro Raman foi realizado no Laboratório de Microscopia Raman do Departamento de Física da UFMG, utilizando espectrômetro triplo monocromático de 785nm, fornecido por Jobin Yvon T64000, para excitar a amostra de nanografite. O feixe laser utilizou foco de 100x com potência de 1mW, a fim de minimizar o aquecimento da amostra durante sua exposição.

3.4 Provas Tribológicas

A prova tribológica para exame de desgaste foi feita de acordo com método ASTM D4172-94 e realizada no Laboratório Químico da Fiat Automóveis. Este procedimento prevê a utilização de *Four-ball* com aplicação de uma carga constante de 147N sob 3 esferas estacionárias e 1 giratória a uma rotação constante de 1200rpm durante 60 minutos, submetida a uma temperatura constante de 75±2°C. As esferas utilizadas neste procedimento foram fabricadas conforme AISI E-52100, com diâmetro de 12,7mm, grade 25 EP, fornecidas por Stanhope-Seta-UK. A FIG. 3.1 mostra as esferas estacionárias dentro do suporte do *Four-ball* utilizado, fornecido por Stanhope-Seta-UK modelo 19-800.



FIGURA 3.1 – Esferas estacionárias no suporte do *Four-ball*

A medição do coeficiente de atrito das NGPs foi feita conforme norma ASTM D5183-05 e realizada no Laboratório de Tribologia do Centro de Pesquisas da Fiat Itália (CRF – *Centro Ricerche Fiat*). Este procedimento prevê também a utilização de *Four-ball*, porém com aplicação de uma carga constante de 392N, sob as 3 esferas estacionárias a uma rotação constante de 600rpm durante 60 minutos, submetida a uma temperatura constante de $75\pm 2^{\circ}\text{C}$. A fim de se obter uma melhor correlação dos resultados com a prova de desgaste, realizada conforme ASTM D4172-94, a carga de prova foi reduzida para 147N. As esferas utilizadas neste procedimento também foram fabricadas conforme AISI E-52100, com diâmetro de 12,7mm, grade 25 EP, porém diferentemente da prova de desgaste, as esferas utilizadas foram fornecidas pela SKF. O equipamento Falex modelo *multispecimen* utilizado nesta prova possui uma particularidade, visto que executa simultaneamente a medição do coeficiente de atrito e a prova de desgaste, sendo possível um confronto entre os resultados obtidos na prova de desgaste entre os diferentes equipamentos utilizados Stanhope-Seta e Falex. Devido a uma limitação na quantidade de amostra de MBO disponível, esta prova foi realizada somente com uma repetição para cada tipo de NGPs a uma concentração de 0,25%p/p.

Antes e após as provas *Four-ball* realizadas para avaliação de desgaste e medição do coeficiente de atrito, os recipientes, *holders* e esferas, foram limpos com éter de petróleo durante 30 minutos de banho ultrassônico, e logo em seguida secos com ar comprimido. A leitura do desgaste das esferas foi feita utilizando microscópio ótico Olympus BX60 através da média das duas medições de diâmetro de desgaste perpendiculares entre si, nas esferas estacionárias após cada prova realizada, a fim de se obter uma média nos resultados encontrados, para cada tipo e variação no percentual de concentração das NGPs. Para a realização prova de medição do coeficiente de atrito foi utilizada uma segunda amostra de MBO, devido ao consumo total da primeira amostra contendo 5 litros. Isto significa que foram realizadas aproximadamente 170 provas de *Four-ball* com a primeira amostra, já que para cada prova é necessário um volume de ~30ml. Esta segunda amostra também foi fornecida por Petronas Lubricants. No caso das NGPs utilizadas na prova de medição do coeficiente de atrito, as mesmas foram do mesmo lote da prova de desgaste, bem como sua forma de dispersão.

A FIG. 3.2 mostra a sequência das atividades realizadas para as avaliações tribológicas.

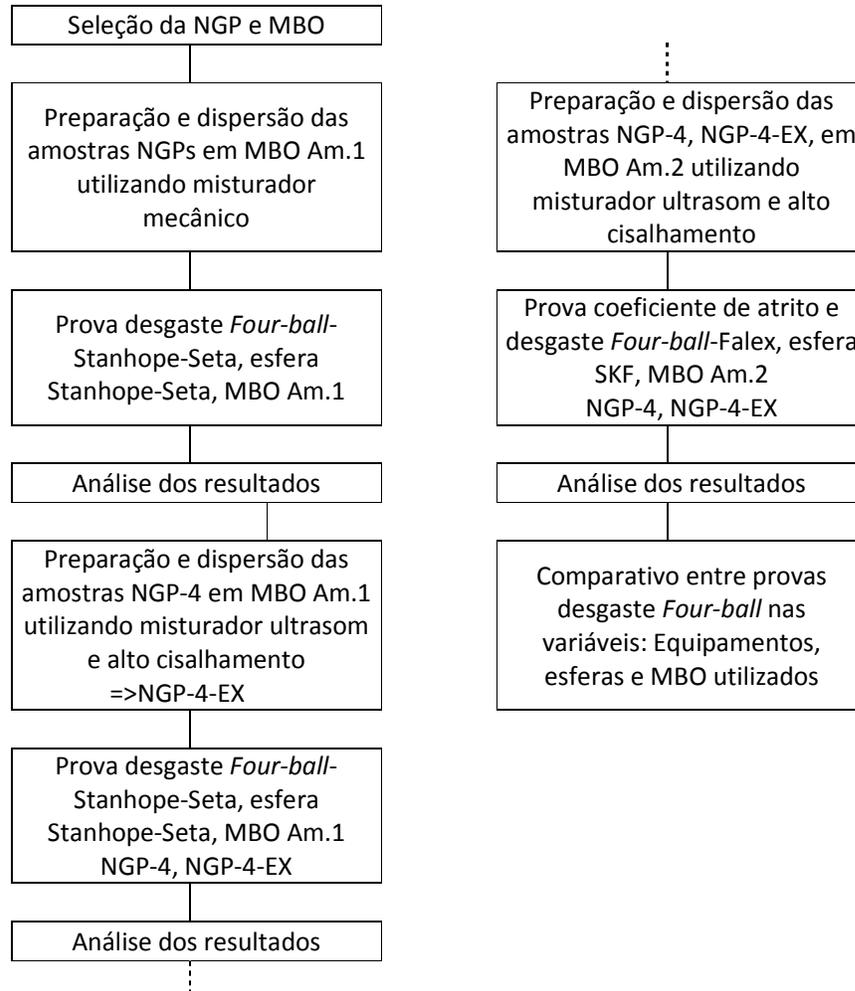
Avaliações Tribológicas

FIGURA 3.2 – Sequência das atividades durante as provas tribológicas

3.5 Ensaio em simulador de estradas e avaliação acústica

A coleta dos dados de aceleração em campo foi feita a partir da instrumentação das portas laterais de um veículo e foi realizada na Experimentação da Fiat Automóveis. Esta escolha baseou-se no fato de que as portas laterais são parte da massa não suspensa do veículo, ou seja, está sujeita a uma aceleração da sua própria massa em relação a

aceleração da carroceria do veículo. Isto quer dizer que durante um percurso de estrada a carroceria do veículo é excitada pela estrada diferentemente das portas laterais. Devido a este fato tem-se uma aceleração relativa entre estes elementos, que pode ser considerado um dos níveis de vibração mais críticos em um projeto de dimensionamento. Além disto, nesta etapa partiu-se para avaliar mais detalhadamente o comportamento das fechaduras das portas e seu encaixe de fechamento, devido às seguintes razões principais:

- 1- Proximidade com o condutor e passageiro, garantindo aos componentes um interesse diferenciado no seu comportamento
- 2- Elevada massa de trabalho sujeita a vibração
- 3- Histórico de ruído devido ao contato
- 4- Dificuldade de reparação, no caso da ocorrência de ruído

A FIG 3.3 mostra o detalhe interno dos componentes de uma fechadura da porta lateral, que é composto principalmente pelo encaixe e sua região de travamento com o trinco, mola de reação e eixo do motor elétrico.

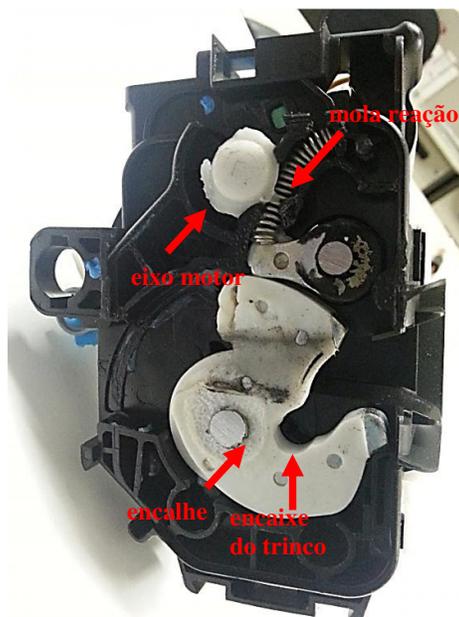


FIGURA 3.3 – Detalhe interno da fechadura da porta

O encaixe da fechadura é composto por uma peça metálica sobreinjetada com um material polimérico, que para a fechadura em questão denomina-se Hytrel 6356, fabricado pela DuPont. Este polímero é caracterizado como sendo um elastômero poliéster termoplástico, com dureza 63 shore D, bom desempenho para processamento de injeção ou extrusão, boa resistência térmica acima de 120°C, resistência aos agentes fluidos e graxas e resistência ao impacto e abrasão. Além de sua aplicação em fechaduras automotivas é também comumente utilizado em outros ramos industriais como no recobrimento de engrenagens, tubos e mangueiras.

A TAB. 3.1 mostra as principais características do Hytrel 6356.

TABELA 3.1
Principais características do Hytrel 6356

Característica	Método	Valor
Tensão 10% deformação	ISO 527-1/-2	15MPa
Tensão limite escoamento	ISO 527-1/-2	46MPa
Módulo flexão	ISO 178	296MPa
Impacto Izod (23°C)	ISO 180/1A	81kJ/m ²
Flexão sob temperatura (45°C)	ISO 75-1/-2	1,8MPa
Temp. transição vítrea (10°C/min)	ISO 11357-1/-2	0°C
Fluidez (230°C ; 2,16kg)	ISO 1133	9g/10min
Densidade	ISO 1183	1220 kg/m ³
Contração (normal / paralela)	ISO 294-4	1,5%

Fonte: DuPont

A FIG. 3.4 mostra o trinco posicionado na carroceria do veículo, onde durante o fechamento da porta lateral, ocorre o travamento do encaixe da fechadura.



FIGURA 3.4 – Trinco da fechadura

A partir da definição em se utilizar a fechadura como sistema a ser avaliado, iniciou-se a instrumentação das portas laterais do veículo em questão, a fim de entender melhor o fenômeno da vibração e geração do ruído proveniente entre a fechadura e seu trinco. Além disto, foi realizada coleta de dados em campo para reprodução dos deslocamentos no simulador de estradas *Four-poster*. A instrumentação do veículo para coleta dos dados em campo foi feita com acelerômetros triaxiais fixados nas portas laterais, na região da fechadura, e no pilar central, tomando-se como premissa a manutenção do mesmo alinhamento entre os acelerômetros no sentido longitudinal e lateral do veículo. Devido a falta de espaço na região interessada e dificuldade de instrumentação na região exata, optou-se pelo posicionamento mais próximo possível da fechadura da porta.

A FIG. 3.5 ilustra croqui dos eixos ‘X’, ‘Y’ e ‘Z’ do veículo.



FIGURA 3.5 – Eixos ‘X’, ‘Y’ e ‘Z’ do veículo

A FIG. 3.6 mostra a instalação dos acelerômetros no veículo.



FIGURA 3.6 – Posicionamento dos acelerômetros no veículo

A FIG. 3.7 mostra o posicionamento do acelerômetro na porta anterior e a FIG. 3.8 mostra o posicionamento na região do encaixe da fechadura anterior.

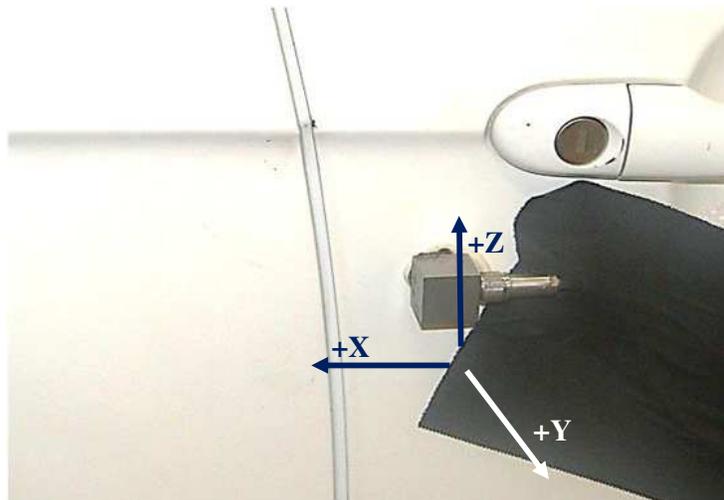


FIGURA 3.7 – Posicionamento do acelerômetro na porta anterior



FIGURA 3.8 – Posicionamento na região do encaixe da fechadura anterior

A FIG. 3.9 mostra o posicionamento da porta posterior e na região da carroceria.

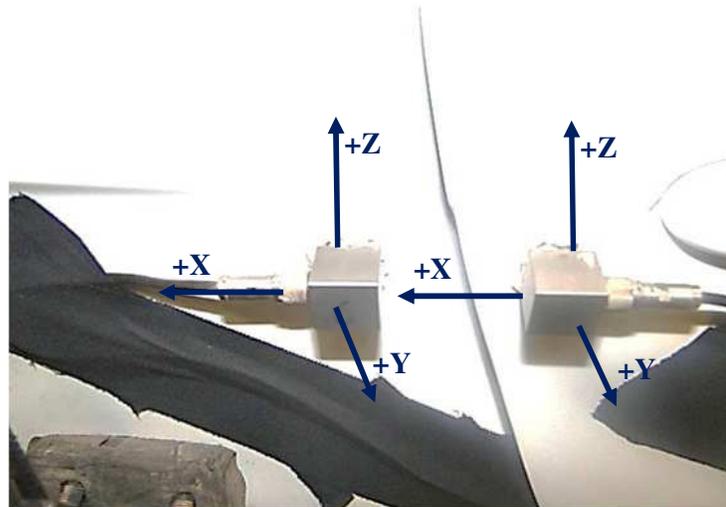


FIGURA 3.9 – Posicionamento da região da porta posterior e carroceria

Para a coleta de dados foi utilizado o sistema HBM Catman 6.0 e condicionador de sinais MGCplus com taxa de amostragem de 2400Hz.

A FIG. 3.10 mostra a instrumentação no interior do veículo.

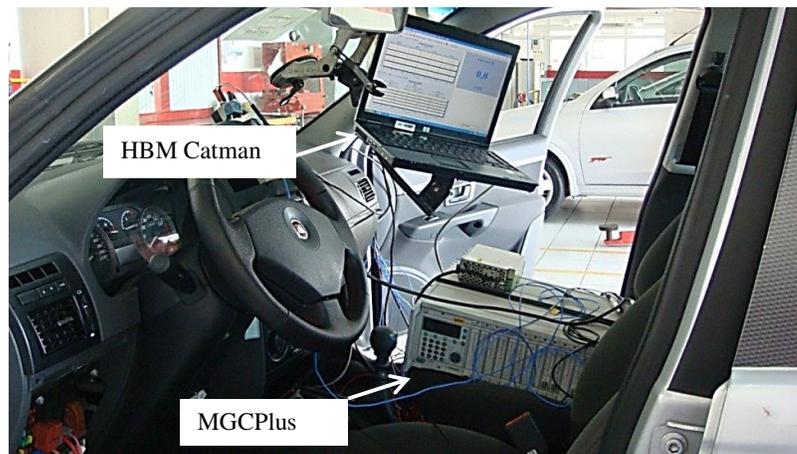


FIGURA 3.10 – Instrumentação do veículo utilizado

A coleta dos dados em campo foi realizada em 5 tipos diferentes de pavimentação, sendo eles compostos por trecho de terra, calçamento e 3 tipos de pavimentação especial: pista de pedra, pista com estrias em forma de espinha de peixe e pista com lombadas. A coleta de dados foi realizada nestes pisos por serem considerados como referência para o desenvolvimento na Fiat Automóveis e por solicitarem bastante o comportamento mecânico dos componentes veiculares. Para cada tipo de piso foi necessário variar a velocidade do veículo devido às condições específicas de cada um. Além disso, para maior confiabilidade dos dados foi realizada mais de uma coleta em cada tipo de piso.

O QUADRO 3.1 mostra a configuração da coleta de dados para cada tipo de piso.

QUADRO 3.1
Configuração da coleta dos sinais de estrada

Tipo de Piso	Velocidade	Número de Repetições	Extensão
Terra	60km/h	4x	39km
Calçamento	60km/h	3x	8,1km
Piso especial N°1	25km/h	3x	0,1km
Piso especial N°2	90km/h	3x	0,1km
	100km/h	3x	0,1km
Piso especial N°3	20km/h	3x	0,1km
	40km/h	3x	0,1km

Todos os sinais foram feitos com o veículo “vazio” (peso carroceria + motorista 70kg + reservatórios líquidos cheios) e taxa de amostragem com 2400Hz.

O QUADRO 3.2 mostra o peso do veículo utilizado para coleta dos sinais na estrada.

QUADRO 3.2
Peso do veículo

	Lado Esquerdo	Lado Direito	Total
Eixo dianteiro	414 kg	394 kg	808 kg
Eixo traseiro	235 kg	240 kg	475 kg
Total	649 kg	634 kg	1283 kg

Após a coleta de dados em campo os sinais foram reproduzidos na Experimentação da Fiat Automóveis no simulador *Four-poster* conforme mostra a FIG. 3.11.



FIGURA 3.11 – *Four-poster* utilizado para reprodução dos sinais

A medição da pressão sonora no interior do veículo foi realizada utilizando equipamento SoNoscout modelo 3653-A, fornecido pela Brüel & Kjaer. Esta coleta de dados foi feita posicionando o fone de ouvido com o motorista dentro do veículo.

A FIG. 3.12 mostra seqüência das atividades realizadas nos ensaios veiculares.

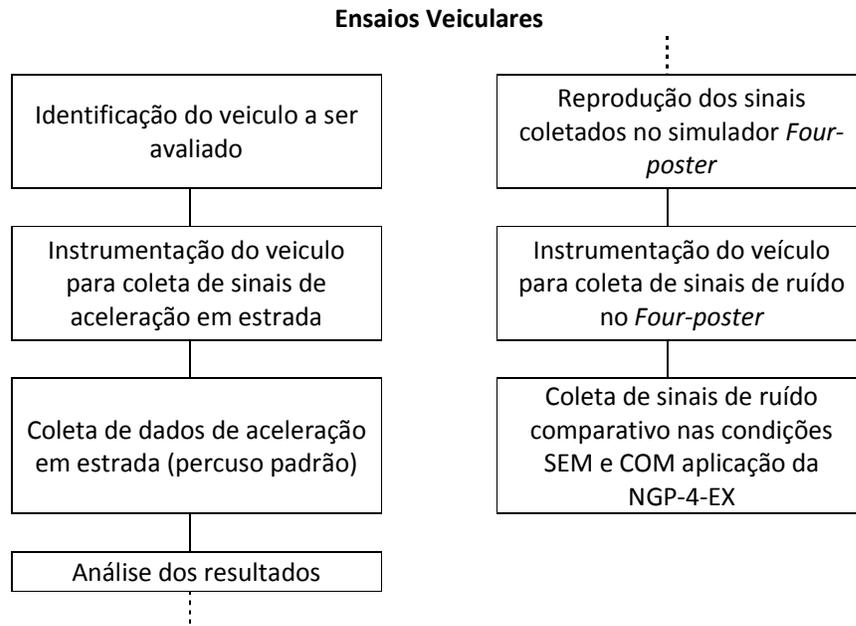


FIGURA 3.12 - Sequência das atividades durante os ensaios veiculares

3.6 Análise de incerteza

As incertezas relacionadas às precisões dos equipamentos para obtenção dos resultados experimentais das provas tribológicas foram calculadas pelo método determinado por Kline e McClintock (1953), citado por Holman (1994). Para obtenção de uma especificação de incerteza de medição, Kline e McClintock (1953) definiram a incerteza de um determinado resultado experimental R_i em função de variáveis independentes ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$), conforme:

$$R_i = R_i(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (3.1)$$

Kline e McClintock (1953) definiram também w_R como a incerteza do resultado e $w_1, w_2, w_3, \dots, w_n$ como as incertezas das variáveis independentes, como sendo:

$$wR = \left[\left(\frac{\partial R}{\partial x_1} w_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial x_2} w_2 \right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial x_3} w_3 \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial R}{\partial x_n} w_n \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.2)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Características das nanoplacas de grafite e do óleo lubrificante

As características das nanoplacas de grafite mostram o resultado dos dois diferentes tipos de obtenção das NGPs, onde as NGP-1, NGP-2 e NGP-3 apresentam intercalação e expansão do H_2SO_4 e a NGP-4 sem esta intercalação e expansão, resultando esta o menor tamanho de partícula ($d_{10}=1,44\mu m$, que representa 10% das nanopartículas abaixo deste valor), e a NGP-3 com o maior tamanho ($d_{10}=19,86\mu m$). A NGP-1 e a NPG-2 apresentam valores intermediários a estes diâmetros d_{10} . A TAB. 4.1 mostra um resumo das principais características das NGPs. Outra característica relevante que diferencia as NGPs é o empilhamento entre os planos das folhas de grafeno (L_c). A NGP-1 apresenta o menor espaçamento ($L_c=292\text{Å}$) e a NGP-4 com maior espaçamento ($L_c=847\text{Å}$), e as demais NGP-2 e NGP-3 com valores intermediários a estes L_c . Estes resultados foram obtidos através da análise da difração de raio x (DRX) realizada comparativamente entre as NGPs, a partir da lei de Bragg a $2\theta \sim 26,5^\circ$, conforme GRA. 4.1. Verifica-se dois diferentes grupos de NGPs, sendo um formado pela NGP-4 e outro formado pelas demais NGPs, confirmando as diferenças morfológicas entre os dois grupos. Esta diferença está associada ao processo de fabricação das nanoplacas de grafite, sendo a NGP-4 com maior número de lâminas de grafeno. As demais NGPs avaliadas obtiveram um número menor de lâminas de grafeno quando comparado com a NGP-4, e como mostra o GRA. 4.1, os resultados obtidos na NGP-1 apresentam quantidade menor de lâminas de grafeno. A NGP-1, NGP-2 e NGP-3 obtiveram 87, 100 e 108 lâminas de grafeno respectivamente, enquanto a NGP-4 obteve 252 lâminas de grafeno. Um pequeno aumento no espaçamento basal (pico deslocado para esquerda) foi verificado na amostra de NGP-4. Esta diferença tem um provável efeito no comportamento tribológico. Pode-se notar que as forças de van der Waals na amostra NGP-4 devem ser menores em relação às demais NGPs, o que pode explicar a diferença destas lâminas de grafeno ter maior facilidade no deslizamento.

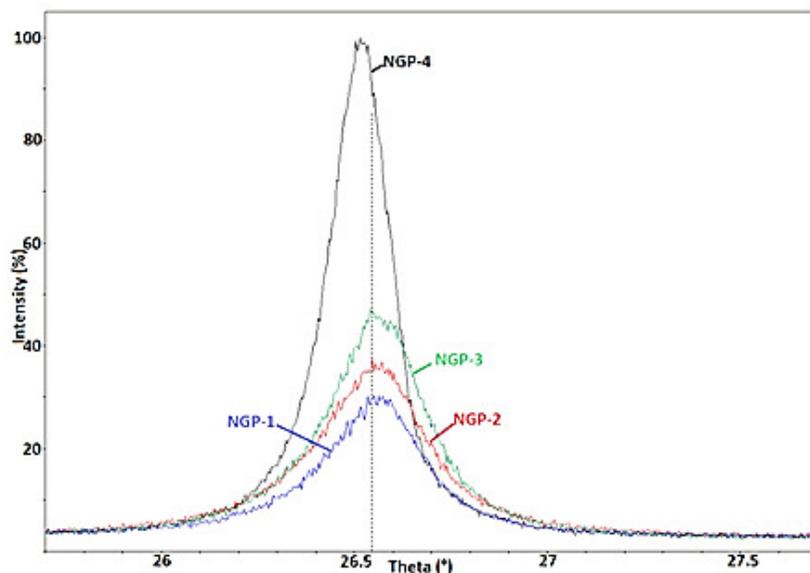


GRÁFICO 4.1 – Difração de raio x das NGPs

FONTE: Nacional de Grafite

O detalhamento das características das NGPs é demonstrado na TAB. 4.1.

TABELA 4.1

NGPs em função do tamanho de partícula, com $d_{10}=10\%$ indicando que existe 10% de nanografite abaixo deste valor ; $d_{50}=50\%$ indicando 50% de nanografite abaixo deste valores ; empilhamento entre planos de grafeno (L_c) e espaçamento, obtidos a partir da Lei de Bragg.

	NGP-1	NGP-2	NGP-3	NGP-4
Identificação Nacional de Grafite	HC-11	HC-30	HC-50	Micrograf
Tamanho da partícula d_{10} (μm)	3,48	8,94	19,86	1,44
Tamanho da partícula d_{50} (μm)	9,88	27,53	52,11	2,60
Espaçamento entre folhas grafeno (Å)	3,3548	3,3528	3,3538	3,3601
Empilhamento entre os planos grafeno – L_c (Å)	292	337	362	847
Nº folhas de grafeno	87	100	108	252

Fonte: Nacional de Grafite

O GRA. 4.2 mostra a distribuição da NGP-1, NGP-2, NGP-3 e NGP-4 em função do tamanho das partículas de grafeno (d_{50}) e o empilhamento entre os planos (L_c), onde se evidencia um grupo de nanopartículas, formado pela NGP-1, NGP-2 e NGP-3 e segundo grupo formado pela NGP-4, em função do diferente tipo de processamento utilizado na sua obtenção.

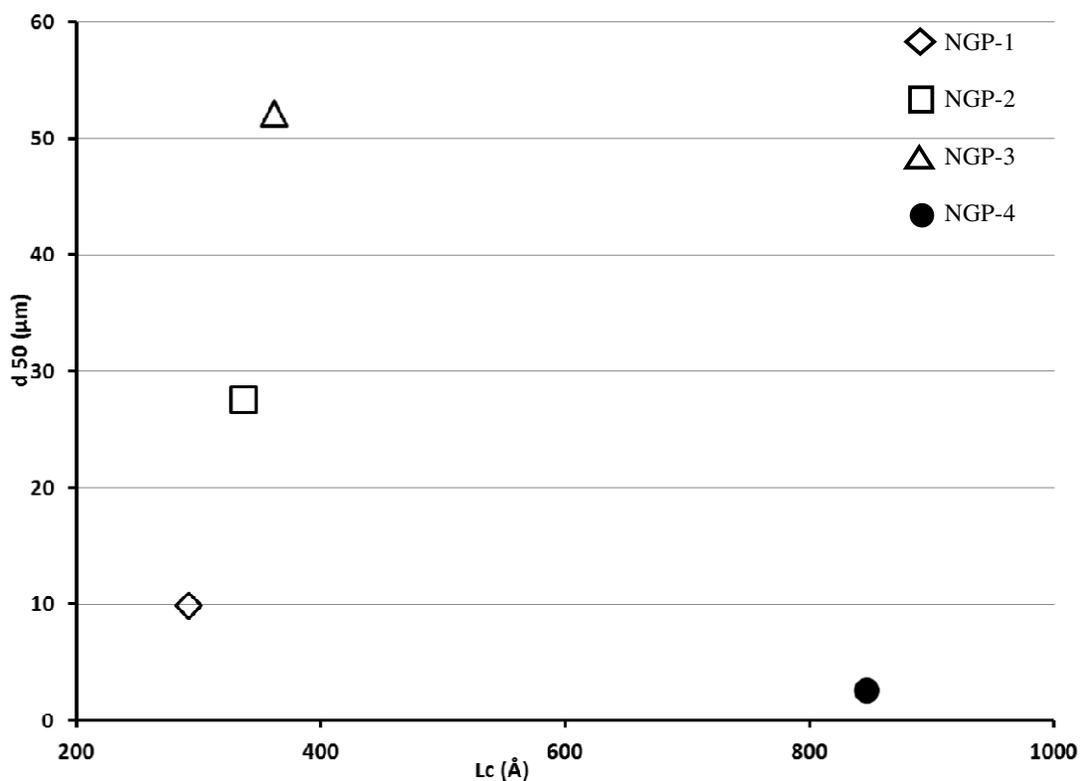


GRÁFICO 4.2 – Distribuição da NGP-1, NGP-2, NGP-3 e NGP-4 em função do tamanho das partículas de grafeno (d_{50}) e o empilhamento entre os planos (L_c)

A TAB. 4.2 mostra a composição química das NGPs, com o percentual de carbono > 99,6% em todas as NGPs avaliadas.

TABELA 4.2
Composição química das NGPs

	NGP-1	NGP-2	NGP-3	NGP-4
Carbono – C (%)	99,83	99,65	99,80	99,98
Alumínio – Al (ppm)	43,1	48,8	49,5	11,9
Antimônio – Sb (ppm)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Arsênio – Ar (ppm)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Cálcio – Ca (ppm)	14,6	22,0	10,5	34,5
Chumbo – Pb (ppm)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Cobalto – Co (ppm)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Cobre – Cu (ppm)	0,84	0,84	0,80	2,3
Cromo – Cr (ppm)	1,9	1,7	2,0	< 0,5
Ferro – Fe (ppm)	71,6	110,2	48,9	12,5
Germânio – Ge (ppm)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Molibdênio – Mo (ppm)	< 0,5	< 0,5	0,6	0,4
Níquel – Ni (ppm)	0,56	< 0,5	3,2	< 0,5
Silicone – Si (ppm)	222	536	464	38,3
Vanádio – V (ppm)	0,84	0,56	0,79	< 0,5

Fonte: Nacional de Grafite

O MBO foi caracterizado no Laboratório Químico da Fiat Automóveis utilizando ASTM D445-12 e ASTM D93-13, e apresentou viscosidade cinemática de $3,13\text{mm}^2/\text{s}$ a temperatura de 100°C , conforme TAB. 4.3 e índice de viscosidade, ponto de fulgor e densidade conforme TAB. 4.4. A segunda amostra também foi fornecida por Petronas Lubricants, porém com variação nos índices de viscosidade cinemática (17% a temperatura de 100°C) em relação às primeiras amostras, conforme TAB. 4.5 e TAB. 4.6. Esta variação, segundo a Petronas Lubricants, atende a sua especificação de fornecimento de um MBO, sendo considerada normal e característico do seu processo de fabricação. Já dispersão das nanoplacas de grafite foi feita em quatro variações de concentração (0,05%p/p ; 0,25%p/p ; 1,0%p/p ; 2,5%p/p).

TABELA 4.3

Viscosidade cinemática da primeira amostra do MBO em função da temperatura

Temperatura	Viscosidade cinemática (mm ² /s)
20°C	28,78
30°C	18,88
40°C	13,10
50°C	9,53
60°C	7,22
70°C	5,66
80°C	4,55
90°C	3,74
100°C	3,13

TABELA 4.4

Índice de viscosidade, densidade e ponto de fulgor da primeira amostra do MBO

	Índice de Viscosidade	Densidade a 20°C	Ponto de Fulgor
MBO	98,1	0,844g/cm ³	188°C

TABELA 4.5

Viscosidade da segunda amostra de MBO em função da temperatura

Temperatura	Viscosidade cinemática (mm ² /s)
20°C	24,24
30°C	15,77
40°C	10,91
50°C	8,80
60°C	6,05
70°C	4,82
80°C	3,84
90°C	3,16
100°C	2,66

TABELA 4.6

Índice de viscosidade, densidade e ponto de fulgor da segunda amostra do MBO

	Índice de Viscosidade	Densidade a 20°C	Ponto de Fulgor
MBO	68,0	0,998g/cm ³	130°C

A FIG. 4.1 mostra imagem do MEV da NGP-1 com $d_{50}=9,88\mu\text{m}$, que significa uma média de 50% do diâmetro das nanopartículas abaixo deste valor. A FIG. 4.2 mostra um aumento de 5000x onde é possível notar a forma das nanopartículas que apresentam morfologia delaminada, característica das folhas de grafeno.

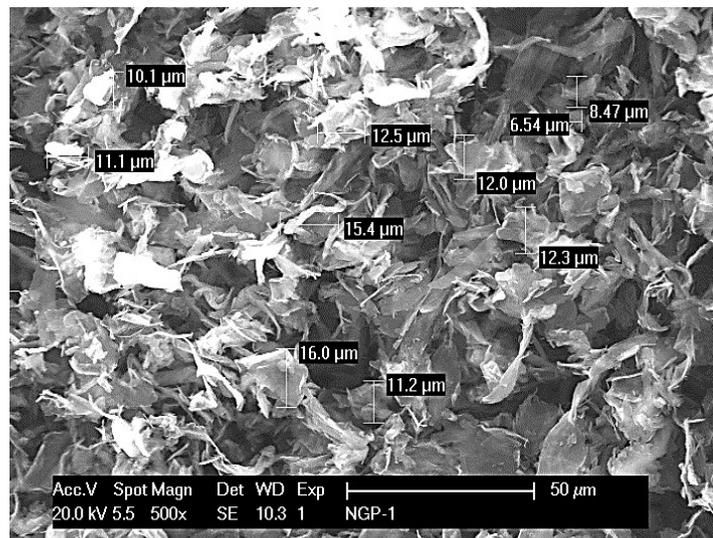


FIGURA 4.1 – Imagem MEV da NGP-1 com 500x aumento

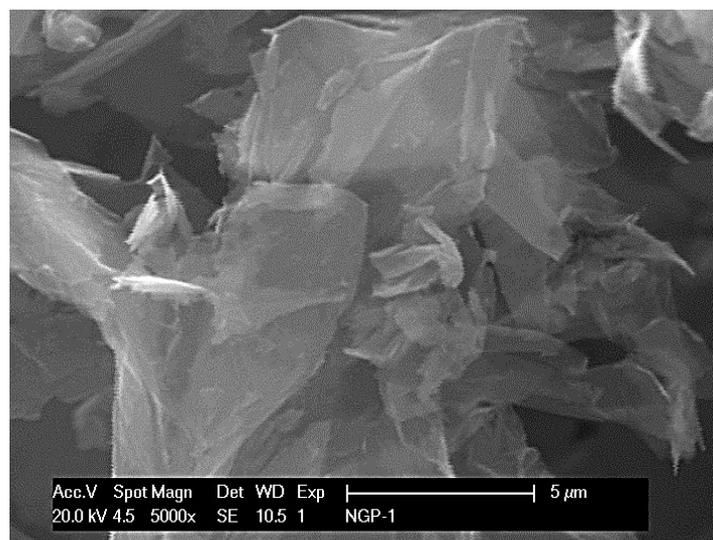


FIGURA 4.2 – Detalhe da NGP-1 com 5000x aumento

A FIG. 4.3 mostra imagem da NGP-2 que apresenta $d_{50} = 27,53\mu\text{m}$, sendo classificada como a segunda maior NGP avaliada dentre todas avaliadas. A FIG. 4.4 mostra em detalhe com aumento 5000x.

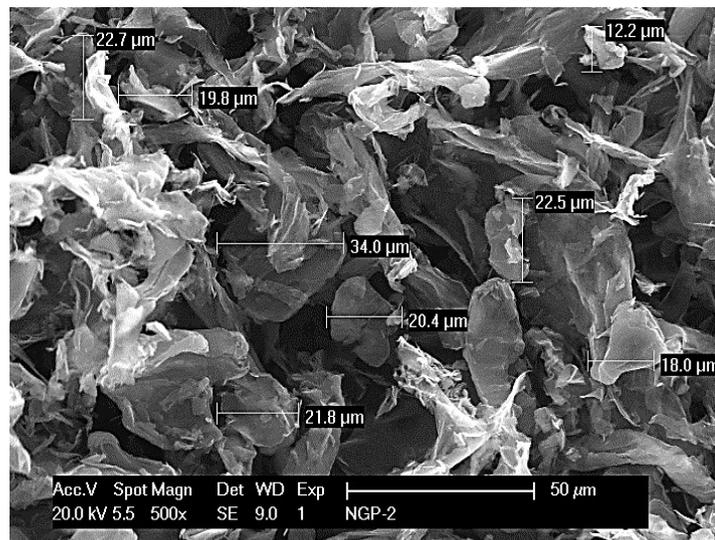


FIGURA 4.3 – Imagem MEV da NGP-2 com 500x aumento

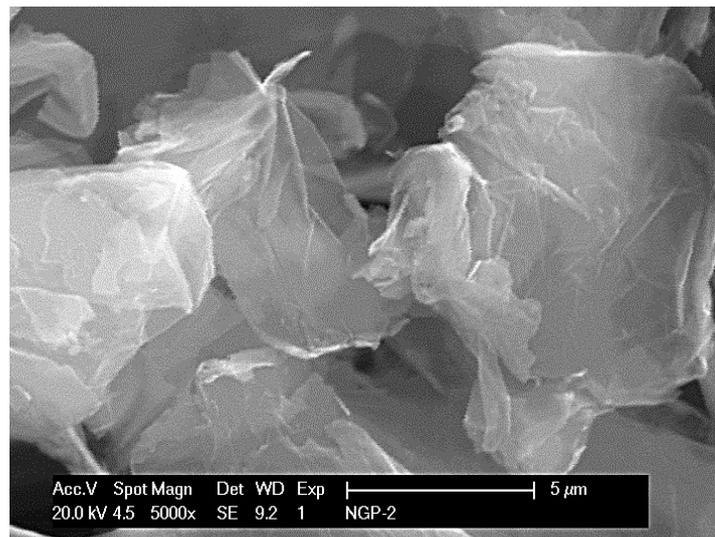


FIGURA 4.4 – Detalhe da NGP-2 com 5000x aumento

A FIG. 4.5 mostra imagem da NGP-3 com $d_{50} = 52,11\mu\text{m}$, que apresenta a maior NGP dentre as demais avaliadas. A FIG. 4.6 mostra em detalhe com aumento 5000x, onde percebe-se uma maior dimensão da nanopartícula em comparação com as outras imagens das NGPs.

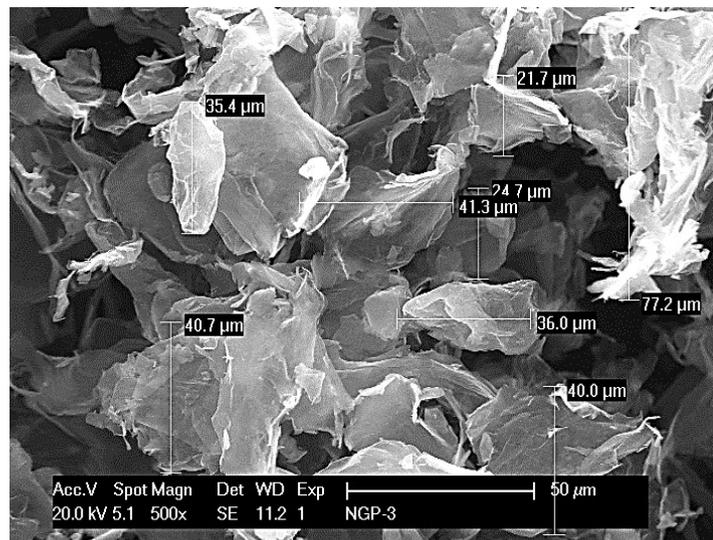


FIGURA 4.5 – Imagem MEV da NGP-3 com 500x aumento

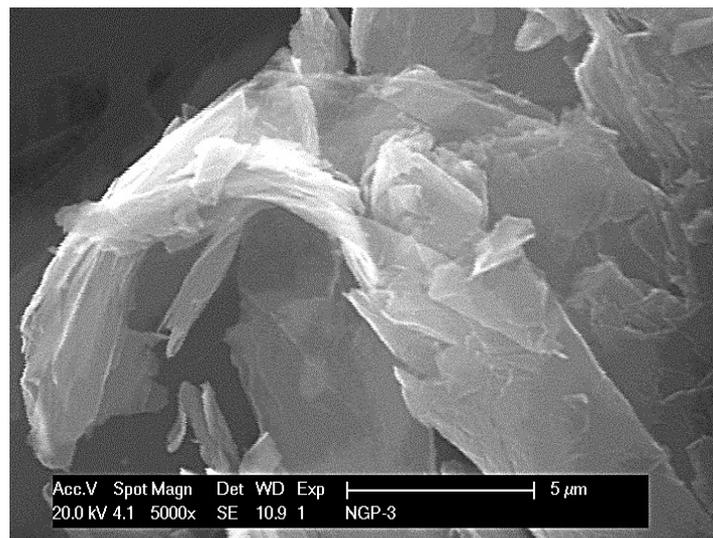


FIGURA 4.6 – Detalhe da NGP-3 com 5000x aumento

A FIG. 4.7 mostra imagem da NGP-4 com $d_{50} = 2,60\mu\text{m}$, sendo a menor nanopartícula avaliada. A FIG. 4.8 mostra em detalhe com aumento 5000x, onde percebe-se uma menores nanopartículas em comparação com as outras imagens das NGPs avaliadas.

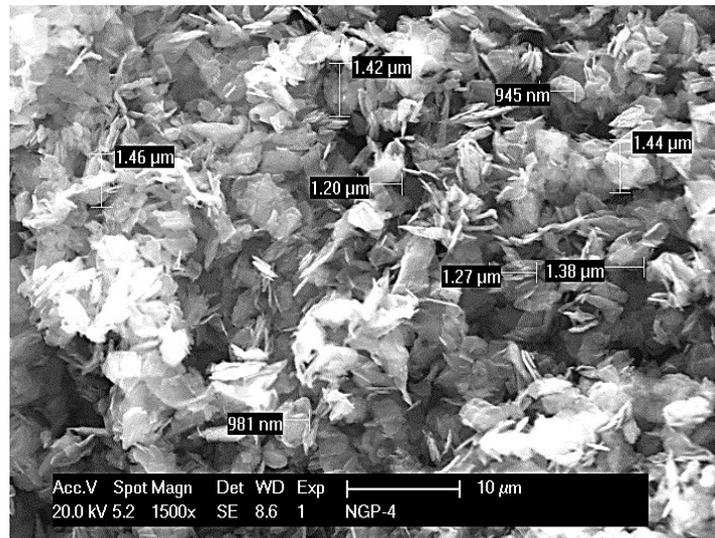


FIGURA 4.7 – Imagem MEV da NGP-4 com 1500x aumento

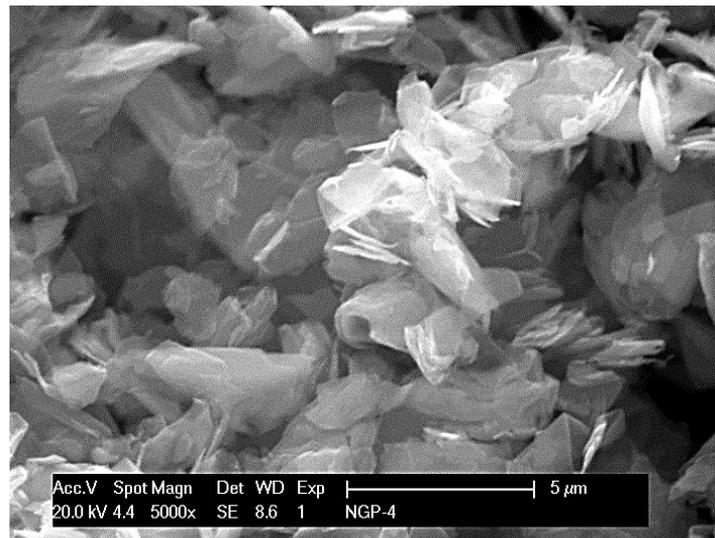


FIGURA 4.8 – Detalhe da NGP-4 com 5000x aumento

O GRA. 4.3 mostra o resultado da análise de energia dispersiva (EDX). Este resultado é representativo para as quatro NGPs avaliadas.

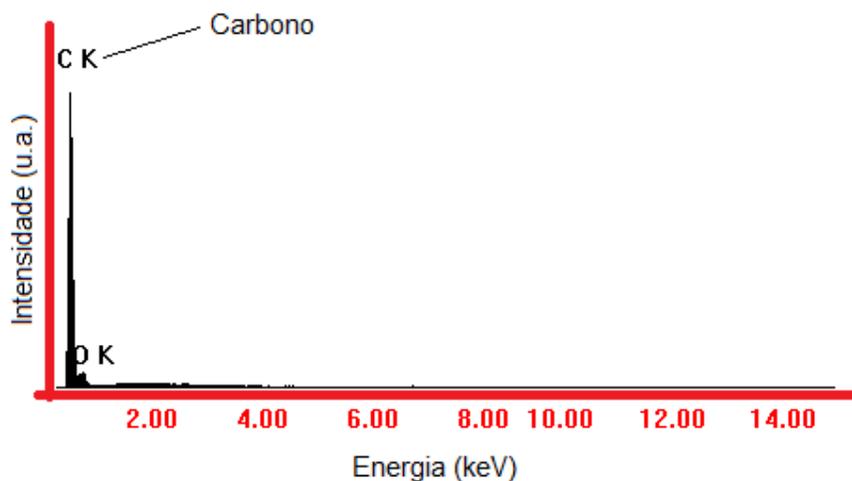


GRÁFICO 4.3 – Análise EDX típica das NGPs

A FIG. 4.9 mostra uma imagem MET típica das NGP-1, NGP-2 e NGP-3, com aumento de 15kx, onde é possível notar as lâminas das nanopartículas depositadas no filme ultra fino. Nas regiões mais escuras, nota-se a presença de um maior número de lâminas de nanopartículas empilhadas, e da mesma forma nas regiões mais claras um menor número de lâminas. A FIG. 4.10 mostra o detalhe típico das NGP-1, NGP-2 e NGP-3, com aumento de 590kx realizado na região mais clara da FIG. 4.9, onde é possível verificar a espessura das plaquetas de nanografite da ordem de 10-20nm.

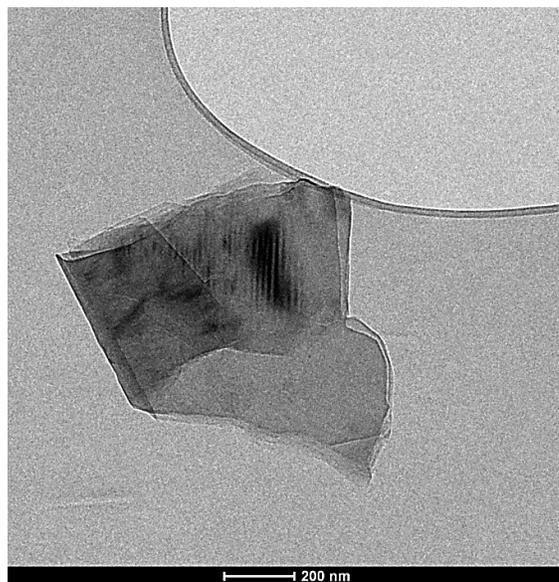


FIGURA 4.9 – Imagem MET típica das NGP-1, NGP-2 e NGP-3

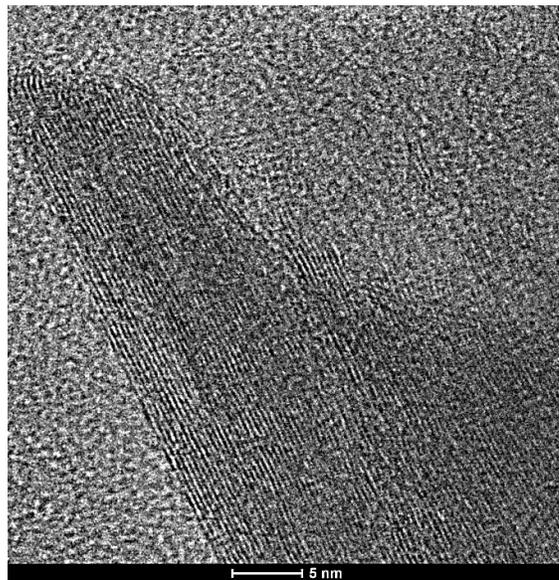


FIGURA 4.10 – Detalhe das NGP-1, NGP-2 e NGP-3

A FIG. 4.11 mostra uma imagem MET típica da NGP-4, com aumento de 10kx, onde também é possível notar as lâminas das nanopartículas depositadas no filme ultra fino. Da

mesma forma que nas demais NGPs avaliadas, aqui também nota-se as regiões mais escuras com a presença de um maior número de lâminas de nanopartículas empilhadas, e as regiões mais claras um menor número de lâminas. A FIG. 4.12 mostra o detalhe típico da NGP-4, com aumento de 690kx realizado na região mais clara da FIG. 4.11, onde é possível verificar a espessura das plaquetas de nanografite da ordem de 20-30nm.

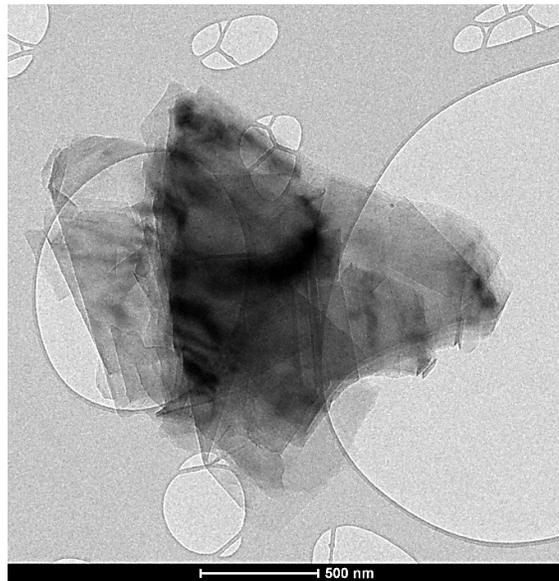


FIGURA 4.11 – Imagem TEM típica da NGP-4

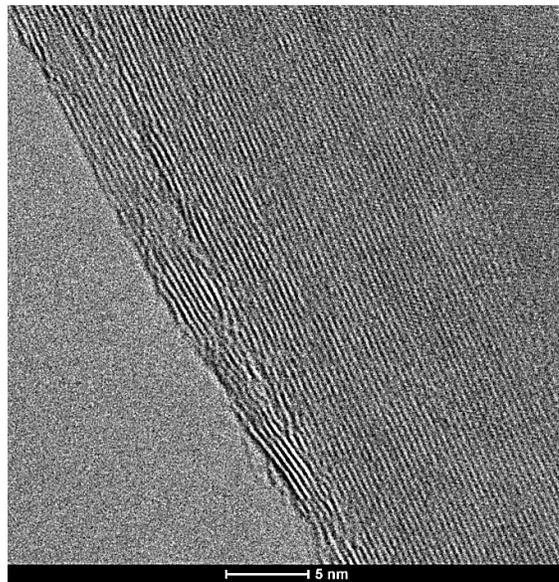


FIGURA 4.12 – Detalhe da NGP-4

A FIG. 4.13 mostra imagem MET da estrutura atômica da NGP, onde pode-se verificar através dos pontos na cor preta ao redor do círculo central (foco), uma configuração típica do primeiro plano do nanografite, com uma estrutura bastante regular e disposto de forma hexagonal. Isto demonstra, além de uma boa qualidade na amostra do grafite utilizado nas avaliações realizadas, uma boa qualidade do mineral extraído e processado para obtenção das NGPs. Os demais pontos na cor preta são os demais planos de nanografite dispostos ao longo da amostra.

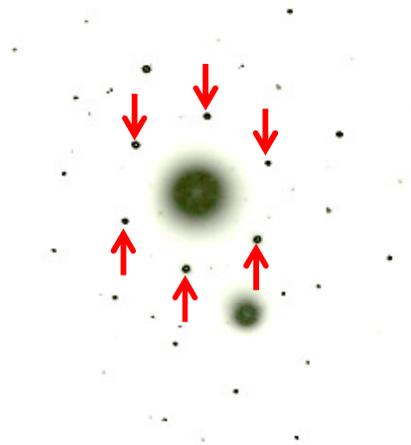


FIGURA 4.13 – Estrutura atômica típica das NGPs

O GRA. 4.4 mostra curva comparativa TG de perda de massa das NGPs dispersas em MBO com aquecimento até 900°C. Pode-se notar uma perda de massa similar entre as soluções a partir de 180°C, que ocorre devido ao ponto de fulgor do óleo. Além disto, verifica-se que a adição de NGP não influenciou na estabilidade térmica da solução. Os resultados demonstraram que não houve degradação significativa a temperatura de $75\pm 2^\circ\text{C}$ (condição de prova *Four-ball*).

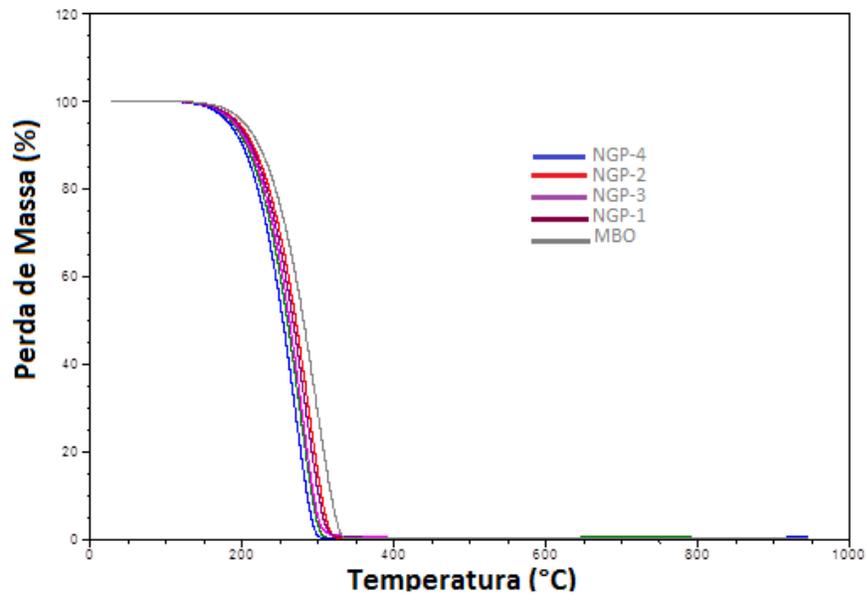


GRÁFICO 4.4 – Análise TG típica das NGPs dispersas em MBO

O GRA. 4.5 mostra curva TG das nanopartículas, sem dispersão em MBO, onde verifica-se uma perda de massa similar entre as diferentes NGPs a partir de 600°C. Após 900°C de aquecimento, verifica-se uma pequena perda de massa variando entre 2% e 7%, o que indica uma boa resistência das NGPs a temperaturas elevadas.

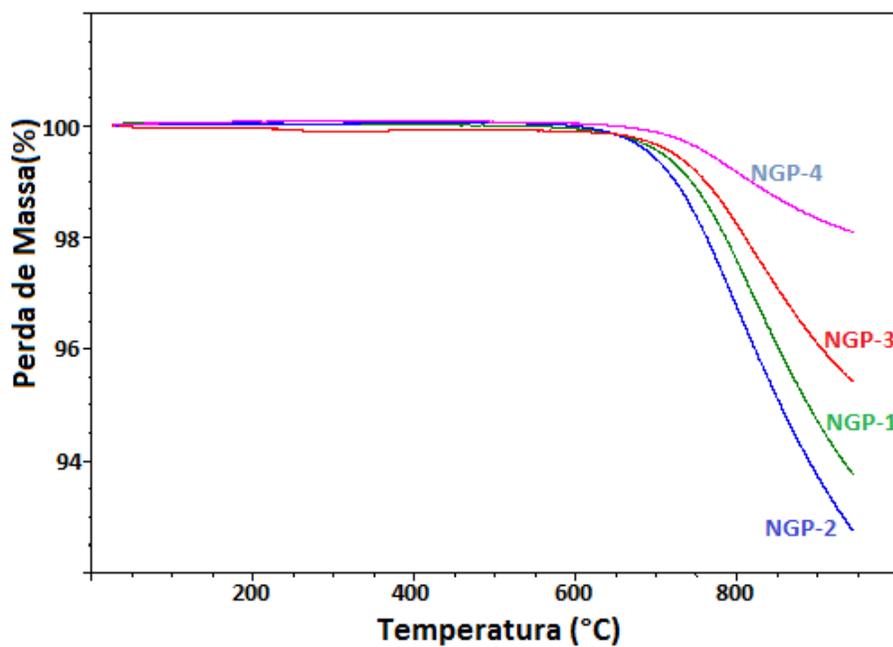
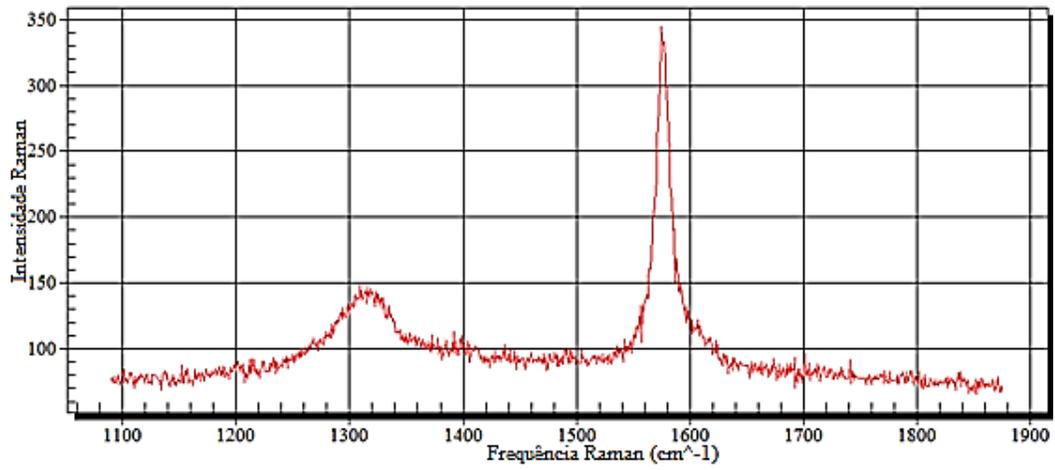
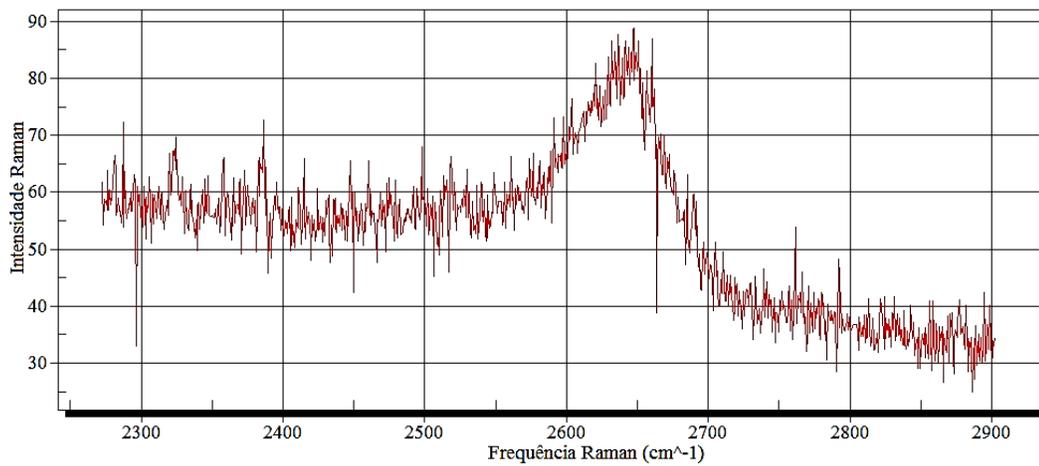


GRÁFICO 4.5 – Análise TG típica das NGPs sem dispersão em MBO

O GRA. 4.6 e GRA. 4.7, mostram o espectro Raman típico das NGPs, onde verifica-se que as nanopartículas apresentam pico característico de materiais a base de grafite na banda de frequência 1600cm^{-1} e 2600cm^{-1} , respectivamente. Além disto, verifica-se que a amostra avaliada apresenta pico de defeitos bastante reduzido na banda de 1300cm^{-1} , confirmando que o processo utilizado para obtenção das NGPs é capaz de produzir amostras com estrutura cristalina ordenada e com poucas imperfeições.

GRÁFICO 4.6 – Espectro Raman típico das NGPs banda 1600cm⁻¹GRÁFICO 4.7 – Espectro Raman típico das NGPs banda 2600cm⁻¹

4.2 Provas tribológicas nas nanoplacas de grafite

4.2.1 Avaliação de desgaste

As provas tribológicas foram realizadas a fim de determinar as propriedades de atrito e desgaste das NGPs dispersas em MBO, submetidas ao contato mecânico e

escorregamento no *Four-ball*. Na prova de desgaste foram utilizadas as nanopartículas NGP-1, NGP-2, NGP-3 e NGP-4, dispersas em MBO, preparadas através de agitador mecânico a 2000rpm durante 1h. O percentual de concentração de 0,05%p/p, 0,25%p/p, 1,0%p/p e 2,5%p/p foi utilizado para cada uma das NGPs avaliadas. Além disto, realizou-se 3 provas de *Four-ball* para cada concentração de NGP e MBO, e os resultados foram comparados, a fim de se obter a real influência das NGPs. Nota-se que ocorre um início de decantação das nanopartículas após 3 horas de dispersão. Por isto, as provas tribológicas foram realizadas imediatamente após a dispersão das nanopartículas em óleo. As amostras de NGP foram submetidas a 60 minutos de prova *Four-ball*, a temperatura constante de $75\pm 2^\circ\text{C}$, conforme norma ASTM D4172-94, utilizando equipamento Stanhope-Seta.

Após as provas realizadas, verificou-se que a NGP-4 com uma concentração de 0,25%p/p apresentou a maior redução do desgaste das esferas com diâmetro final de desgaste médio de $d=664\mu\text{m}$. As demais NGP-1, NGP-2 e NGP-3 apresentaram também uma redução de desgaste em relação ao MBO na mesma concentração de 0,25%p/p, porém inferior aos resultados obtidos quando comparado com a NGP-4, conforme mostra o GRA. 4.8, onde apresenta-se também o respectivo desvio padrão de cada amostra avaliada. O MBO apresentou desgaste final da esfera com média $d=790\mu\text{m}$.

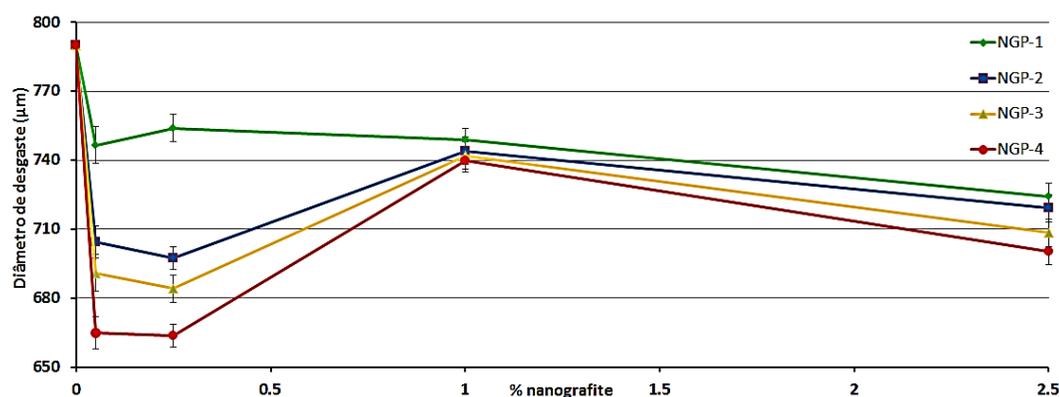


GRÁFICO 4.8 – Diâmetro de desgaste das esferas em função do tipo de NGP e em função do % de nanografite

A FIG. 4.14 mostra o diâmetro de desgaste de uma das esferas utilizadas para avaliação do MBO.

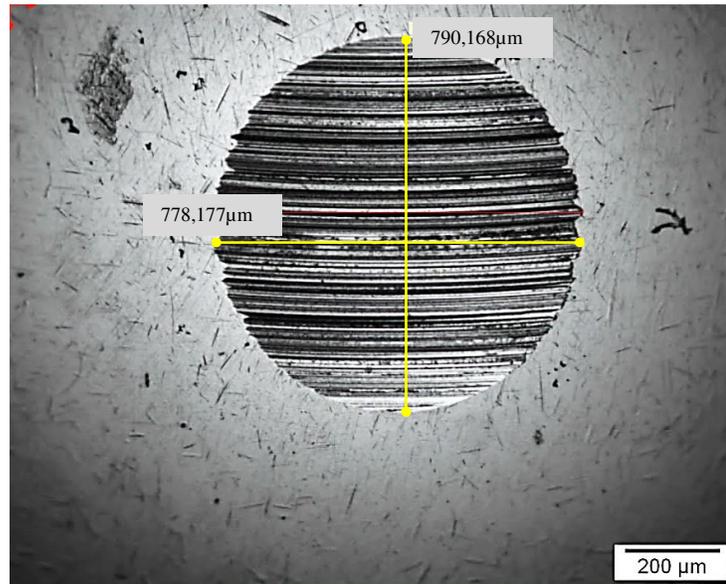
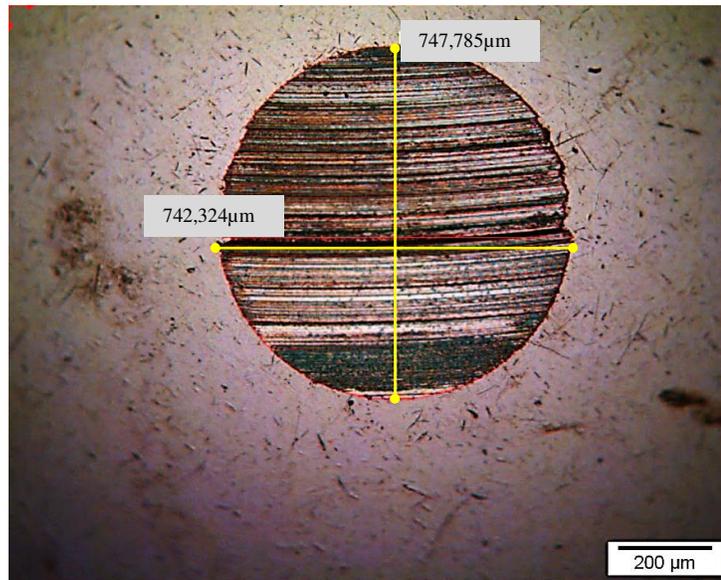
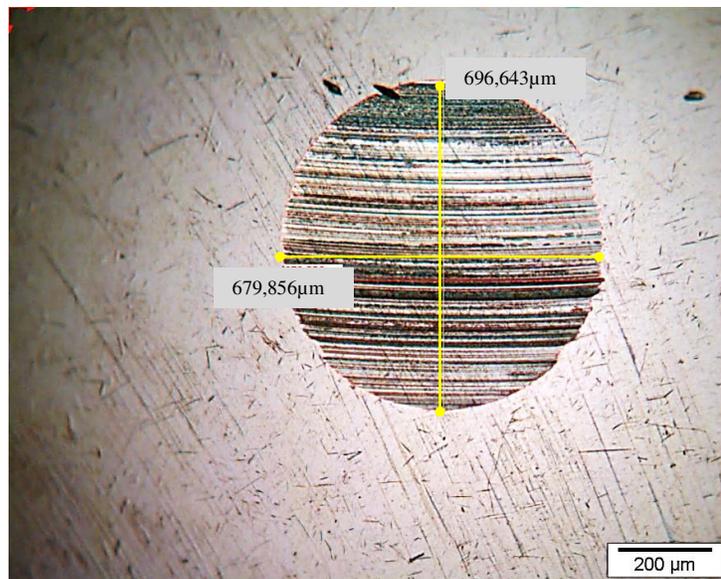


FIGURA 4.14 – Desgaste da esfera com MBO puro após prova *Four-ball*

A FIG. 4.15 mostra o diâmetro de desgaste de uma das esferas utilizadas para avaliação da NGP-1 com concentração de 0,25%p/p. A FIG. 4.16 mostra o diâmetro de desgaste de uma das esferas utilizadas para avaliação da NGP-2 com concentração de 0,25%p/p. A FIG. 4.17 mostra o diâmetro de desgaste de uma das esferas utilizadas para avaliação da NGP-3 com concentração de 0,25%p/p.

FIGURA 4.15 – Desgaste da esfera com NGP-1 com 0,25% p/p após a prova *Four-ball*FIGURA 4.16 – Desgaste da esfera com NGP-2 com 0,25% p/p após a prova *Four-ball*

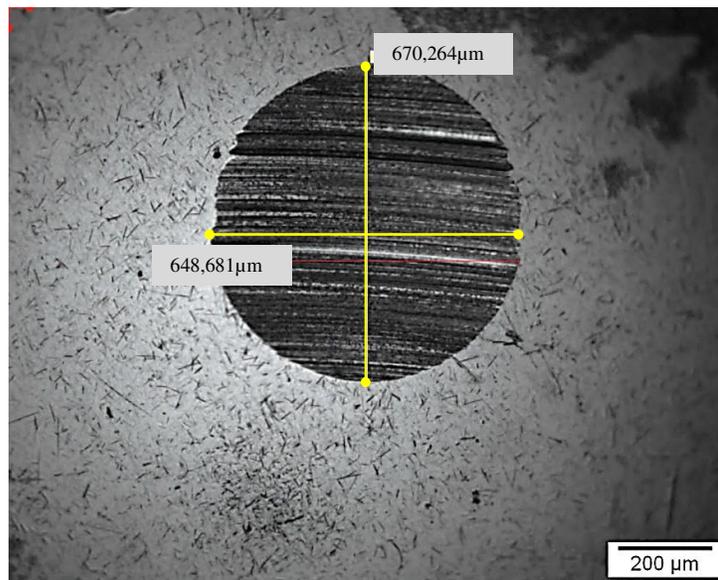


FIGURA 4.17 – Desgaste da esfera com NGP-3 com 0,25%p/p após a prova *Four-ball*

A FIG. 4.18 mostra o diâmetro de desgaste de uma das esferas utilizadas para avaliação da NGP-4 com concentração de 0,25%p/p. A partir dos melhores resultados encontrados na NGP-4 optou-se pelo prosseguimento de novos ensaios somente com esta nanopartícula. Os trabalhos realizados por Fukushima e Drzal (2003) demonstraram que a esfoliação do grafite proporciona, de uma forma geral, uma lubrificação mais eficiente. Seguindo esta observação, utilizou-se a NGP-4 para dispersão em óleo através de misturador ultrassônico do fabricante Unique, modelo DES500, durante 6 ciclos a 9 minutos, a uma potência de 500W a 20KHz e misturador de alto cisalhamento do fabricante IKA T25 Ultra-Turrax, durante 1h a 22.500rpm, a fim de se obter uma maior esfoliação e melhor dispersão da nanopartícula, identificado neste trabalho como NGP-4-EX.

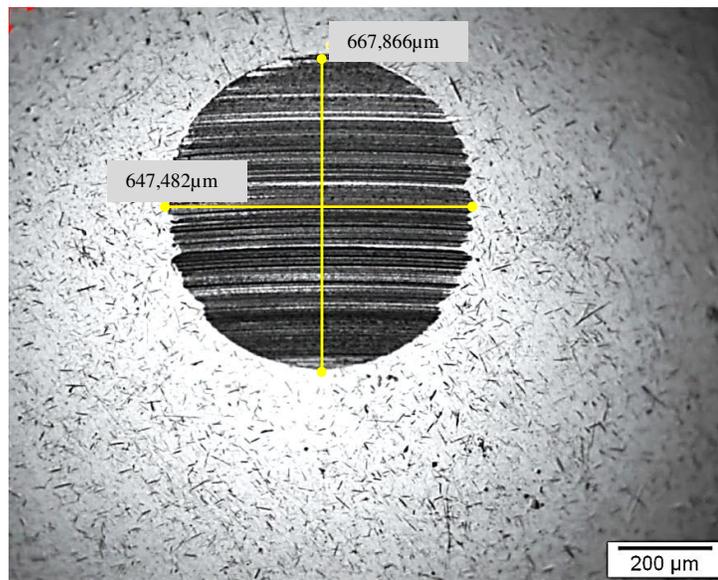


FIGURA 4.18 – Desgaste da esfera com NGP-4 com 0,25%p/p após a prova *Four-ball*

Nesta avaliação utilizou-se também 100g MBO para dispersar as NGPs na solução. O objetivo desta avaliação foi verificar a influência do método de mistura na redução do desgaste. Aqui também nota-se a decantação das nanopartículas após sua esfoliação, porém ligeiramente menor em relação a dispersão com agitador mecânico, em função da maior esfoliação. Por isto, também a NGP-4-EX foi submetida às provas de desgaste imediatamente após a sua esfoliação.

Para a avaliação da NGP-4-EX utilizou-se os mesmos percentuais de concentração de 0,05%p/p, 0,25%p/p, 1,0%p/p e 2,5%p/p das demais NGP-1, NGP-2, NGP-3 e NGP-4, mesmo equipamento e mesma norma de prova, a fim de se obter uma comparação entre os resultados das NGPs. Após realização de novas provas *Four-ball* com a NGP-4-EX, verificou-se uma redução do desgaste das esferas ainda maior com diâmetro final médio $d=600\mu\text{m}$, totalizando uma redução de $\sim 24,1\%$ quando comparado com o MBO. Este método de mistura proporcionou uma redução no desgaste da esfera de $8,1\%$ em relação à mistura com agitador mecânico na NGP-4, conforme mostra o GRA. 4.9, onde apresenta-se também o respectivo desvio padrão de cada amostra.

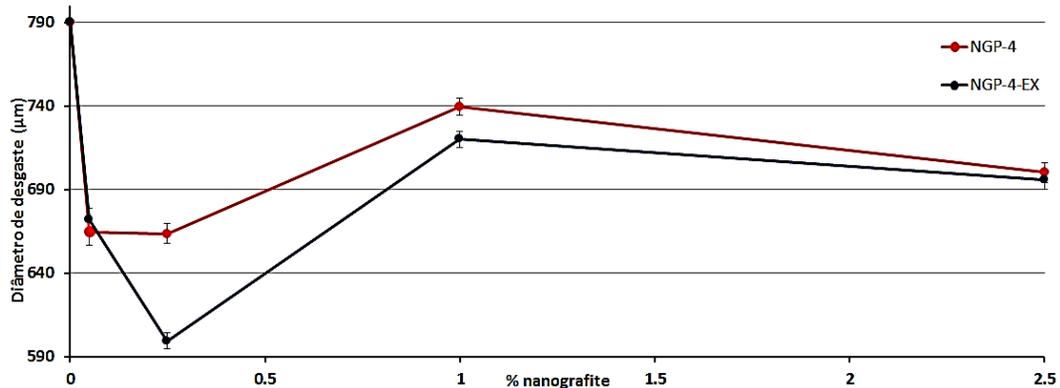


GRÁFICO 4.9 – Diâmetro de desgaste das esferas comparativa NGP-4 e NGP-4-EX em função do % de nanografite

Verifica-se nos resultados obtidos neste trabalho, que a associação do menor diâmetro (d_{10}) das nanopartículas com maior esfoliação proporciona uma capacidade lubrificativa das esferas ainda maior, através da formação de filme lubrificante na superfície das esferas. Lin et al. (2011) e Huang et al. (2006) descrevem que este fenômeno ocorre devido aos mecanismos de deposição do filme lubrificante, o qual em contato em regiões de extrema pressão, reduzem as forças de atrito e aumentam a capacidade de lubrificação. Concentrações acima de 0,25%p/p apresentaram uma menor redução de desgaste das esferas. Uma explicação para este fato está relacionado a ocorrência de acúmulo e aglomeração das nanopartículas nas áreas de contato, e em consequente redução do efeito lubrificante nestas regiões. Rapoport et al. (2005), descrevem que este fenômeno está associado ao fato do espaçamento entre as superfícies se apresentarem menores que o tamanho das nanopartículas, provocando a geração de aglomerados em certas zonas ou regiões, impedindo a ação lubrificante na redução de desgaste em condições severas de utilização. Para análise e aprofundamento das causas que reduziram o desgaste das esferas, também avaliar-se-ará o comportamento do coeficiente de atrito da NGP-4-EX e a morfologia das esferas no MEV.

A FIG. 4.19 mostra o diâmetro de desgaste de uma das esferas utilizadas para avaliação da NGP-4-EX com concentração de 0,25%p/p.

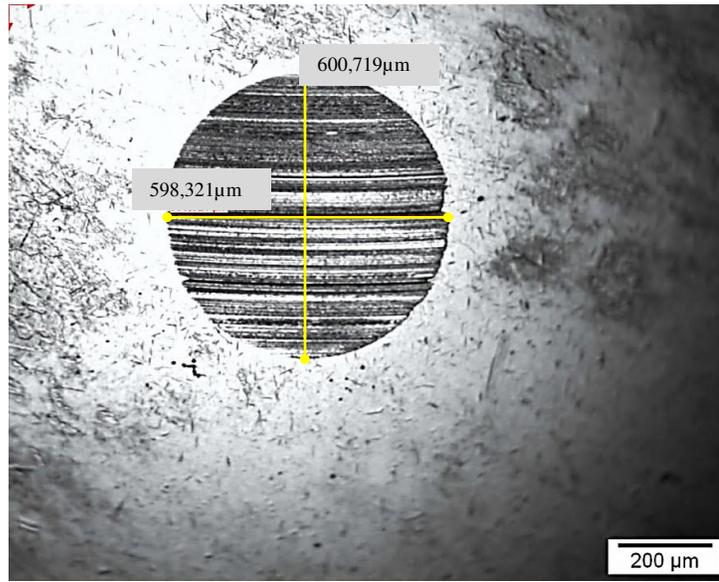


FIGURA 4.19 – Desgaste da esfera com NGP-4-EX com 0,25%p/p após a prova

Com objetivo de melhor compreensão da redução do desgaste ocorrido na NGP-4-EX, foi realizada análise morfológica da superfície das esferas desgastadas, utilizando MEV. A FIG. 4.20 mostra imagem da calota formada pelo desgaste após prova *Four-ball*, utilizando MBO. É possível verificar que a superfície foi severamente danificada ao longo do seu diâmetro, o que significa um intenso atrito e desgaste nestas regiões, causadas por uma lubrificação pouco eficiente. Este efeito é menos pronunciado e mais suave nestas mesmas regiões, quando utilizado NGP-4-EX, conforme FIG. 4.21. Isto indica que a presença das nanopartículas esfoliadas ao longo destas regiões, promoveram uma maior capacidade de deslizamento entre as superfícies das esferas.

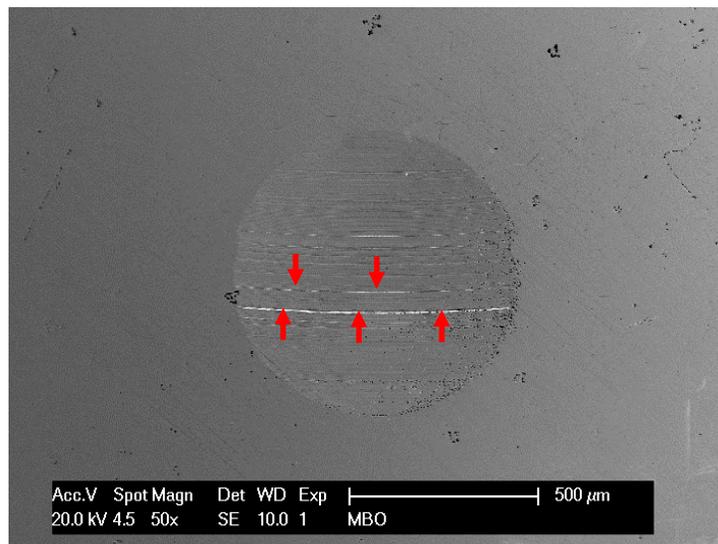


FIGURA 4.20 – Imagem MEV da esfera após prova de desgaste utilizando somente MBO

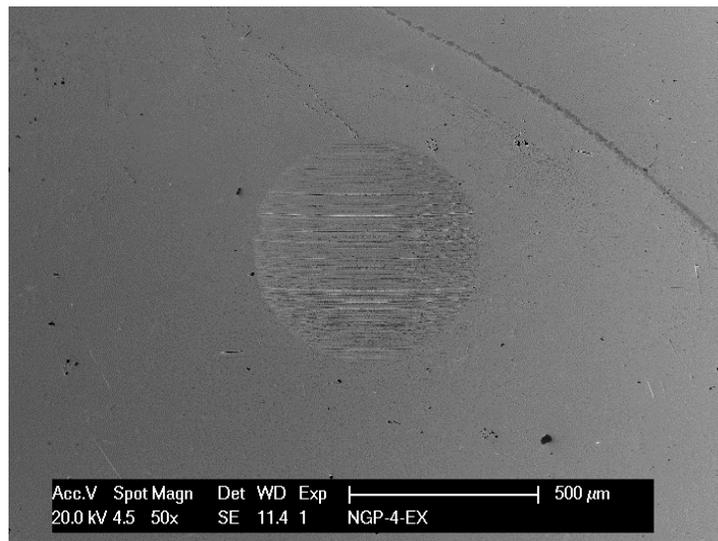


FIGURA 4.21 – Imagem MEV da esfera após prova de desgaste utilizando NGP-4-EX

Avaliando-se as regiões de desgaste da FIG. 4.21, apresenta-se na FIG. 4.22 o detalhe de uma região da esfera, com aumento de 2kx, onde nota-se regiões mais escuras na sua superfície, indicando a presença de óleo. Avaliando-se estas regiões mais escuras com aumento de 6,5kx, pode-se perceber a presença de lâminas de nanografite dispersas ao

longo da superfície da esfera, conforme FIG. 4.23. Isto indica que estas lâminas de nanografite foram capazes de penetrar nas cavidades dos relevos sob esforço mecânico da esfera e proporcionar escorregamento entre superfícies ao longo da prova *Four-ball*. Tao et al. (1996) descrevem que este fenômeno ocorre devido a dispersão das nanopartículas em óleo que passam a penetrar nos poros da superfície da esfera no início da prova de acordo com o fluxo do óleo ao longo da prova. Isto permite a formação de filme lubrificante evitando o contato direto entre as superfícies da esfera e do dispositivo de prova.

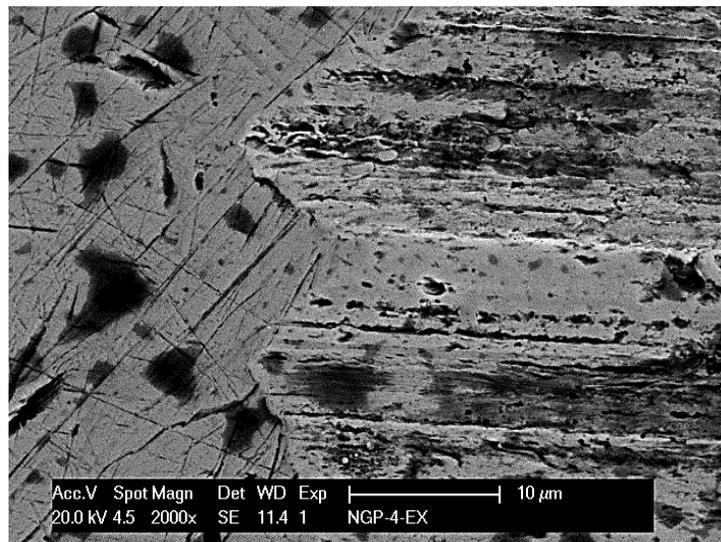


FIGURA 4.22 – Detalhe da superfície da esfera após prova de desgaste utilizando NGP-4-EX com presença de manchas de óleo

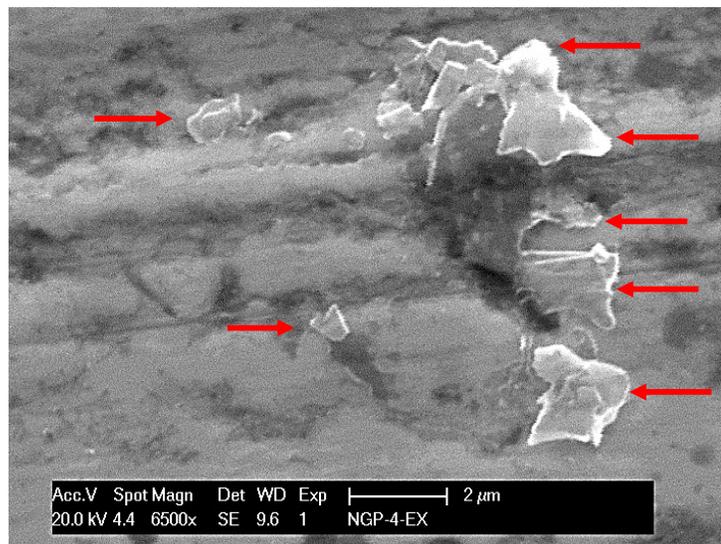


FIGURA 4.23 – Detalhe da superfície da esfera após prova de desgaste, evidenciando as NGP-4-EX dispersas ao longo das cavidades da esfera

As superfícies desgastadas das esferas foram avaliadas através da análise de EDX. A FIG.4.24 mostra o resultado da análise após prova *Four-ball* utilizando MBO, onde não foi evidenciado o elemento carbono de forma significativa, indicado que os resíduos de carbono da esfera não são relevantes na detecção do EDX.

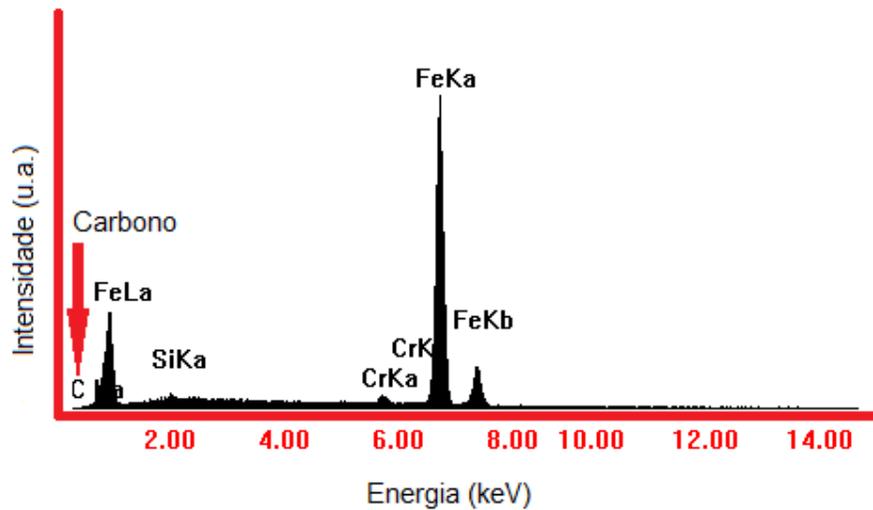


FIGURA 4.24 – EDX na superfície desgastada da esfera após prova *Four-ball* utilizando somente MBO

Entretanto, quando a análise EDX foi realizada após prova *Four-ball* utilizando NGP-4-EX, nota-se de forma significativa o elemento carbono, conforme FIG. 4.25, confirmando a presença de lâminas de grafeno na superfície de desgaste da esfera na região de análise da FIG. 4.23.

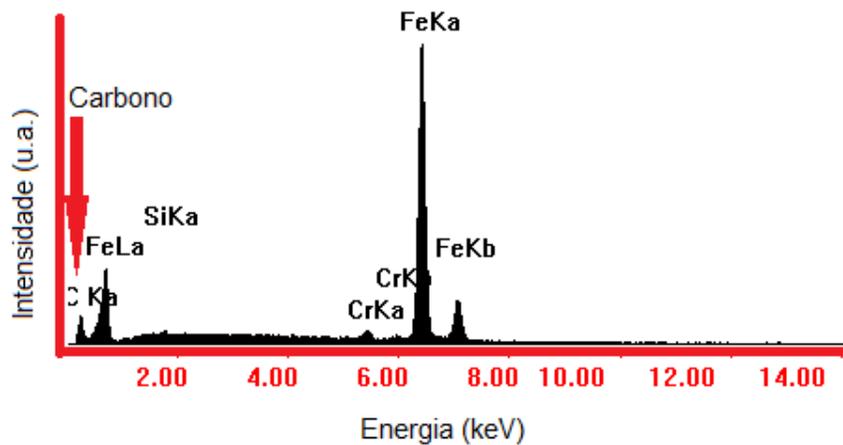


FIGURA 4.25 – EDX na superfície desgastada da esfera após prova *Four-ball* utilizando NGP-4-EX

Com objetivo de avaliar o comportamento da redução de desgaste ao longo dos 60 minutos de prova *Four-ball*, foram realizadas novas provas com medição de desgaste das esferas com 20, 40 e 60 minutos de duração. As análises demonstraram que a partir de 20 minutos de prova com a utilização da NGP-4-EX tem-se uma redução significativa no diâmetro das esferas em relação ao MBO, passando de $d=632\mu\text{m}$ (MBO) para $d=583\mu\text{m}$ (NGP-4-EX), conforme mostra o GRA. 4.10. Após os 60 minutos de prova verifica-se que o comportamento ao desgaste da NGP-4-EX é praticamente estabilizado, o que não ocorre com o MBO. Ou seja, após os 60 minutos de prova o MBO tende a aumentar seu comportamento ao desgaste das esferas, o que não ocorre com a NGP-4-EX.

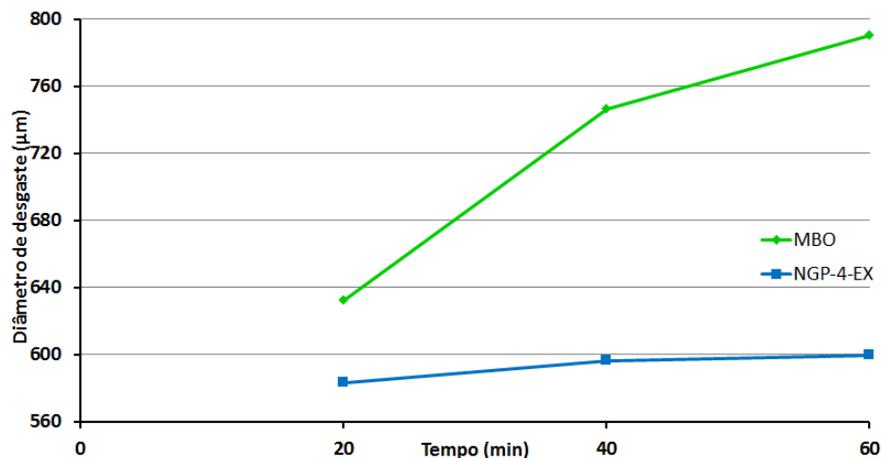


GRÁFICO 4.10 – Diâmetro de desgaste das esferas comparativa NGP-4-EX e MBO em função do tempo

A fim de confirmar o comportamento da NGP-4-EX após preparação por misturador ultra-som e alto cisalhamento, foi realizada análise de DRX, comparativa com a NGP-4. O GRA. 4.11 mostra a diferença de comportamento entre a NGP-4 e NGP-4-EX, que foi influenciado pelo método de mistura.

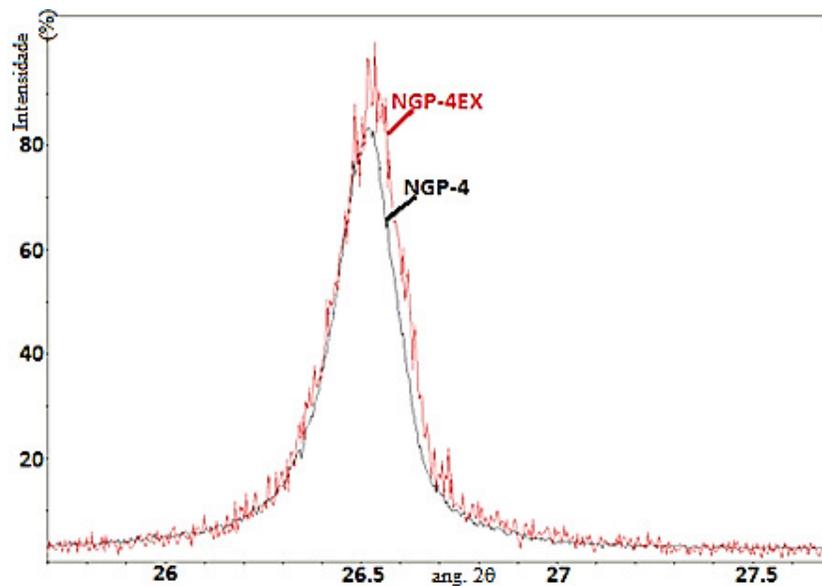


GRÁFICO 4.11 – DRX comparativo entre NGP-4 e NGP-4-EX

A partir dos resultados da DRX, obteve-se o espaçamento entre os planos atômicos das folhas de grafeno (d) obtido através da lei de Bragg 2θ a $26,5^\circ$ e empilhamento das folhas (L_c). Para cada análise da DRX foi realizada uma média de três medidas do L_c . Os resultados demonstram que o método de mistura utilizado na NGP-4-EX proporcionou a esfoliação das nanopartículas em MBO, além de redução no empilhamento das folhas de grafeno em 16% em relação a dispersão com misturador mecânico utilizado na preparação da NGP-4, conforme TAB. 4.5. Este comportamento associado ao menor diâmetro (d_{10}) da NGP-4-EX proporcionou em um maior escorregamento dos planos de grafeno aumentando a capacidade lubrificativa da solução, durante a prova de desgaste. Kumar et al. (2011) descrevem que este fenômeno está associado à morfologia lamelar das nanoestruturas de grafeno, que permite o escorregamento inter-planar entre os átomos de carbono, que estão ligados por forças de van der Waals. Da mesma forma Alberts et al. (2009) concluíram que em presença de forças cisalhantes, as nanoplacas de grafite deslizam uma nas outras reduzindo assim as forças de atrito, com isto, a lubrificação é alcançada com presença de pequenas concentrações de grafite, proporcionando a formação de filme lubrificante nas interfaces.

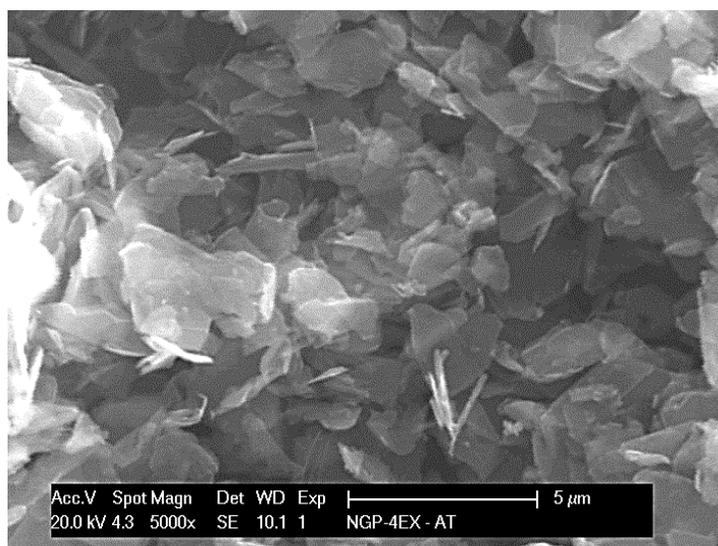
Foi realizada também análise comparativa da DRX antes e após a prova de *Four-ball* com a NGP-4-EX, não sendo encontradas diferenças significativas no L_c , conforme TAB. 4.7. Isto demonstra que durante a prova de desgaste não há uma alteração na estrutura molecular da NGP ou maior esfoliação da mesma.

TABELA 4.7

Resultado comparativo entre a NGP-4 e NGP-4-EX antes e após prova

	NGP-4	NGP-4-EX Antes da Prova	NGP-4-EX Após a Prova
Empilhamento entre os planos grafeno – L_c (Å)	847	705	719
Espaçamento entre folhas grafeno (Å)	3,601	3,3601	3,3601
Nºfolhas grafeno	252	209	214

A FIG. 4.26 mostra imagem MEV da NGP-4-EX após prova *Four-ball*, onde nota-se que não há alterações significativas na nanopartícula, que continua a manter sua estrutura laminar com $d_{10}=1,44\mu\text{m}$.

FIGURA 4.26 – Imagem MEV da NGP-4-EX após prova *Four-ball*

4.2.2 Avaliação do coeficiente de atrito

A avaliação do coeficiente de atrito, realizada com equipamento Falex, conforme norma ASTM D5183-05, durante 60 minutos a uma rotação 600rpm e temperatura de $75\pm 2^{\circ}\text{C}$, foi feita com redução na aplicação de carga de 392N para 147N, a fim de se obter uma correlação com a prova de desgaste, que prevê carga de 147N. Além disto, utilizou-se uma segunda amostra de MBO, com variação de viscosidade a 100°C de 17% em relação a primeira amostra, conforme TAB. 4.3 e TAB. 4.5. Para esta avaliação utilizou-se a NGP-4 e NGP-4-EX, na concentração de 0,25%p/p somente, devido a limitação da segunda amostra de MBO disponível. Partiu-se com este percentual de concentração devido aos melhores resultados obtidos na primeira prova de desgaste, conforme GRA. 4.8 e GRA.4.9, realizada conforme ASTM D4172-94, utilizando equipamento Stanhope-Seta. O nanografite utilizado nesta avaliação foi do mesmo lote da prova de desgaste, além do mesmo tipo de dispersão das NGPs e esfoliação da NGP-4-EX.

As medições realizadas ao longo dos 60 minutos (3600 segundos) de prova, conforme GRA. 4.12, mostram um comparativo entre a NGP-4, NGP-4-EX e MBO. Verifica-se após a prova que o MBO apresenta o maior coeficiente de atrito quando se comparado com as demais NGPs, devido a sua menor capacidade lubrificativa. Após a prova, o MBO apresenta média $\mu=0,18$, a NGP-4 média de $\mu=0,165$ e a NGP-4-EX média $\mu=0,155$. Isto confirma que a capacidade lubrificativa da NGP-4-EX está associada também na sua capacidade de redução do coeficiente de atrito em 17% em relação ao MBO, proporcionado pelo deslizamento das lâminas de nanografite na superfície das esferas durante contato de extrema pressão gerado pela prova *Four-ball*. O desvio padrão e a incerteza das medições realizadas ao longo dos 3600 segundos de prova são apresentados no Anexo A.

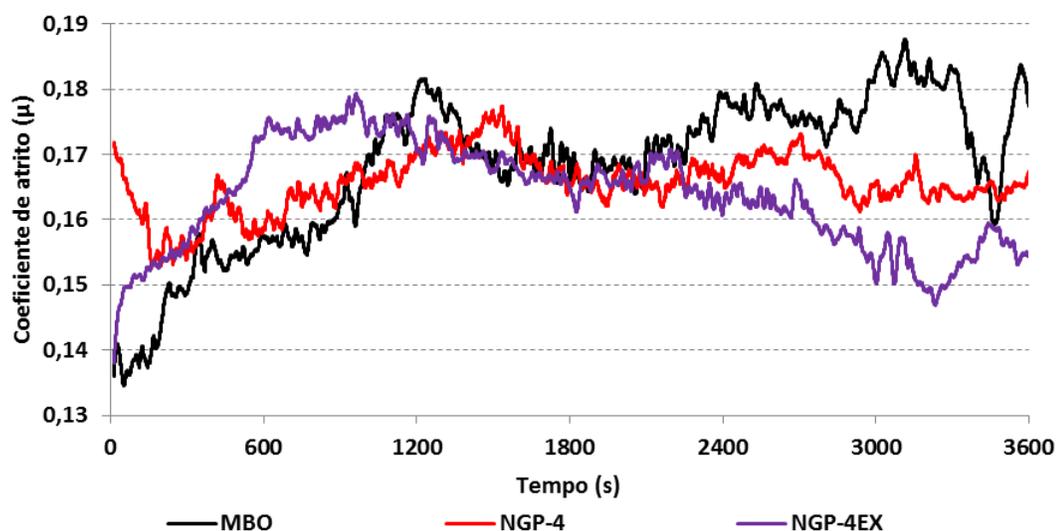


GRÁFICO 4.12 – Coeficiente de atrito ao longo do tempo e do tipo de NGP

Avaliando-se detalhadamente a prova de coeficiente de atrito a partir de 1800 segundos, nota-se que a NGP-4-EX tem uma ligeira tendência de redução do coeficiente de atrito (μ) mesmo após os 3600 segundos de prova. O GRA. 4.13 mostra este comportamento, significando que a formação de poros e micro relevos desgastados da esfera gerados ao longo do tempo, proporciona a penetração das nanopartículas nestas regiões, ocasionando o escorregamento entre as superfícies e consequente lubrificação. Este fenômeno não é evidenciado na utilização de MBO, pelo contrário, pois existe uma tendência ao aumento do coeficiente de atrito após a prova, visto que o MBO tem uma capacidade reduzida de lubrificação e penetração em zonas micro desgastadas.

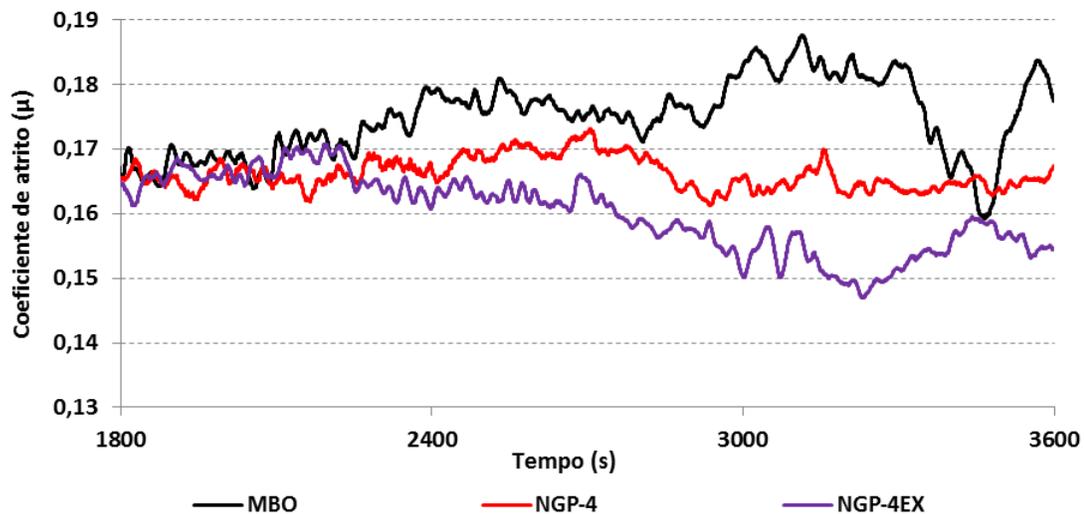


GRÁFICO 4.13 – Coeficiente de atrito comparativo entre a NGP-4, NGP-4-EX e MBO a partir de 1800s de prova

4.2.3 Análise comparativa dos resultados de desgaste utilizando dois diferentes fabricantes de *Four-ball*

Como já citado na metodologia experimental, o equipamento Falex permite a avaliação simultânea do coeficiente de atrito e do desgaste das esferas. Por isto, nesta seção objetiva-se analisar o comportamento ao desgaste das esferas entre os dois fabricantes de *Four-ball* utilizados, sendo o equipamento Falex utilizado na avaliação do coeficiente de atrito e o equipamento Stanhope-Seta utilizado na avaliação do desgaste. Deve-se ressaltar que na prova *Four-ball* com Falex utilizou-se uma segunda amostra de MBO, devido ao consumo total da primeira amostra, com viscosidade cinemática 17% menor em relação a primeira amostra de MBO, utilizado na prova *Four-ball* com equipamento Stanhope-Seta. Além disto, foram utilizadas esferas de diferentes fabricantes entre as provas, sendo na prova com Falex, esferas fornecidas pela SKF e na prova com Stanhope-Seta, esferas do também fabricante Stanhope-Seta. Isto ocorreu devido as provas com Falex terem sido realizadas na Fiat Itália e as provas com Stanhope-Seta realizadas na Fiat Brasil.

Para esta análise, foram então realizadas novamente avaliações de desgaste, porém com equipamento Falex, utilizando esferas SKF, comparativo entre a segunda amostra de MBO e a NGP-4-EX esfoliada nesta segunda amostra de MBO, na concentração de 0,25%p/p somente. O GRA. 4.14 mostra que a NGP-4-EX apresentou um diâmetro final de desgaste de $d=644\mu\text{m}$ com uma redução de desgaste de somente 9% em relação ao MBO, que obteve diâmetro final $d=703\mu\text{m}$. Este resultado confirma que a presença da nanopartícula NGP-4-EX reduz o desgaste das esferas, porém com resultados muito inferiores ao encontrado na primeira avaliação realizada, com equipamento e esferas Stanhope-Seta, e primeira amostra de MBO, onde obteve-se um redução no desgaste das esferas de 24,1%. Serão realizadas análises detalhadas ao longo desta seção, a fim de explicar este comportamento entre os resultados obtidos nas provas *Four-ball*.

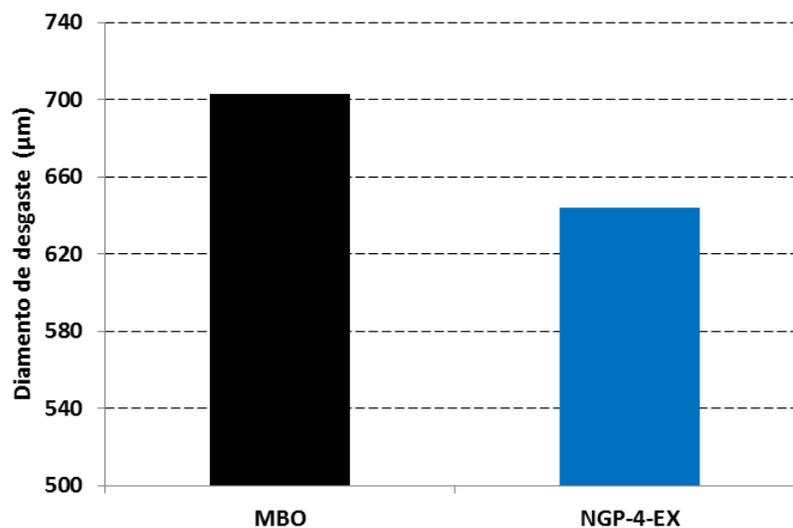


GRÁFICO 4.14 – Diâmetro de desgaste das esferas com MBO e NGP-4-EX utilizando equipamento Falex

A FIG. 4.27 mostra o desgaste da esfera após a prova com NGP-4-EX utilizando equipamento Falex e esferas SKF.

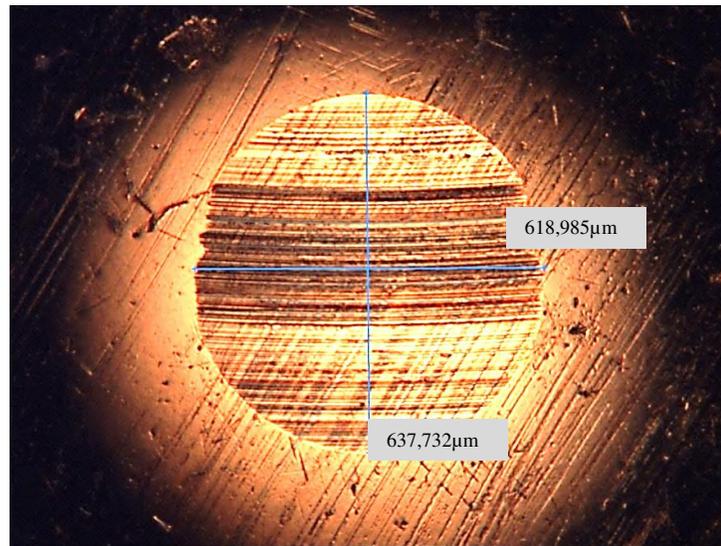


FIGURA 4.27 – Desgaste da esfera com NGP-4-EX com 0,25%p/p após prova Falex

A FIG. 4.28 mostra o desgaste da esfera após prova com MBO.

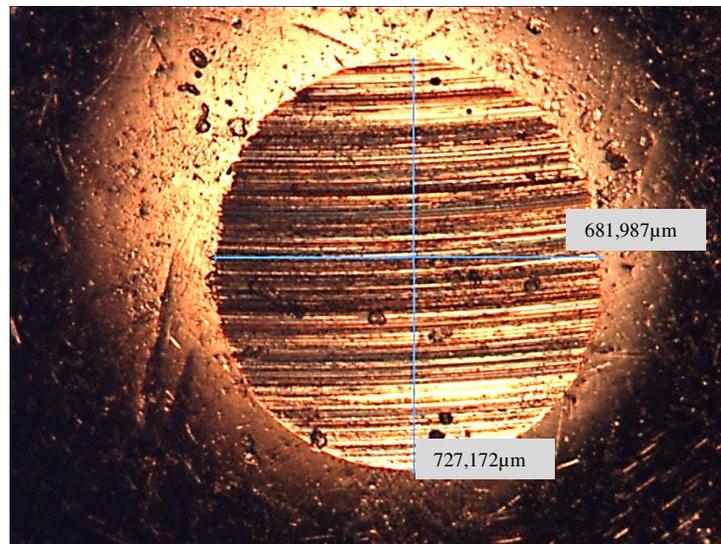


FIGURA 4.28 – Desgaste da esfera com MBO após prova Falex

Com objetivo de ilustrar melhor os resultados e visualizar as diferenças encontradas entre

as provas de desgaste no *Four-ball*, o GRA. 4.15 mostra um confronto entre os resultados obtidos na prova de desgaste com MBO e NGP-4-EX, utilizando *Four-ball* Stanhope-Seta e Falex. Verificou-se na avaliação com Stanhope-Seta que o desgaste das esferas $d=664\mu\text{m}$ com adoção de NGP-4-EX é muito similar ao desgaste da avaliação utilizando Falex com $d=644\mu\text{m}$, com diferença de somente 3% entre os resultados. Já os resultados obtidos com MBO demonstraram uma diferença de 12% entre as duas avaliações realizadas com $d=790\mu\text{m}$ utilizando Stanhope-Seta contra $d=703\mu\text{m}$ utilizando Falex. Isto demonstra uma diferença significativa entre os resultados obtidos, o que se fez necessário partir para uma investigação mais aprofundada e detalhada para melhor compreensão deste fenômeno.

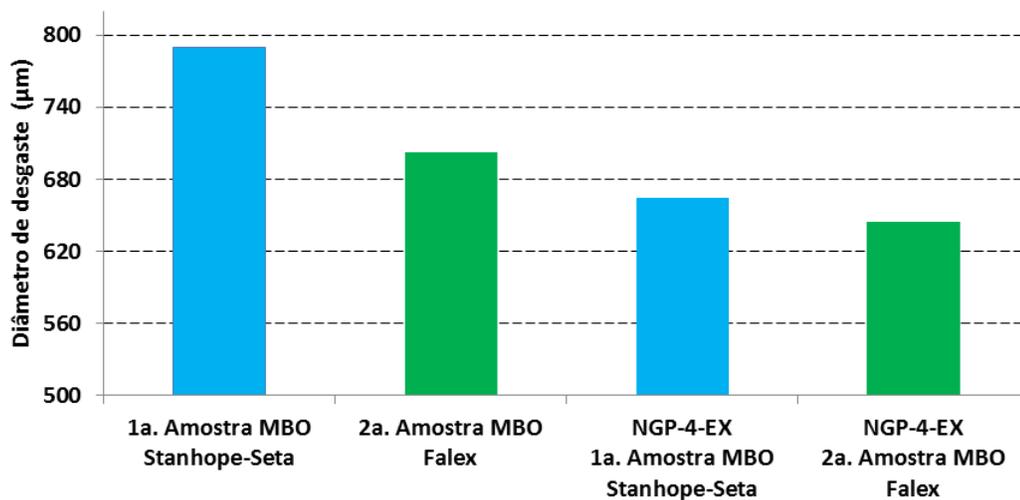


GRÁFICO 4.15 – Comparativo entre as avaliações da prova de desgaste

Examinando as possíveis causas para o fenômeno ocorrido, verificou-se que as variáveis envolvidas estão relacionadas a três aspectos principais:

- 1- Primeira amostra de MBO \times segunda amostra de MBO;
- 2- Esferas fornecidas por Stanhope-Seta \times esferas SKF;
- 3- Equipamento Stanhope-Seta \times equipamento Falex.

Para isto, foram realizadas estas três análises confrontando os resultados de desgaste encontrados, avaliando-se a influência entre as suas variáveis, com objetivo de entender as causas principais. O primeiro confronto foi feito avaliando-se as diferenças entre as duas amostras de MBO utilizadas em prova de desgaste utilizando o equipamento e esferas Stanhope-Seta. Após a prova de *Four-ball*, pode-se notar que a primeira amostra de MBO apresenta um diâmetro de desgaste final com $d=790\mu\text{m}$, que representa uma desgaste maior de 8% em relação a segunda amostra de MBO com $d=730\mu\text{m}$, conforme GRA. 4.16. Este resultado sugere que a diferença de viscosidade de 17% entre a primeira e a segunda amostra de MBO tem uma influência significativa no desgaste das esferas. A primeira amostra de MBO apresenta uma viscosidade cinemática de $3,13\text{mm}^2/\text{s}$ a 100°C , que proporciona uma menor capacidade lubrificativa em relação a segunda amostra com viscosidade cinemática de $2,66\text{mm}^2/\text{s}$ a 100°C . Isto ocorre devido ao MBO com valor de $3,13\text{mm}^2/\text{s}$ ser mais fluido e desta forma proporcionar que o filme lubrificante proceda de uma forma menos eficiente quando se comparado com o valor de $2,66\text{mm}^2/\text{s}$. Este por sua vez tem uma maior capacidade de manter as esferas lubrificadas e proporcionar um menor desgaste ao final da prova de *Four-ball*.

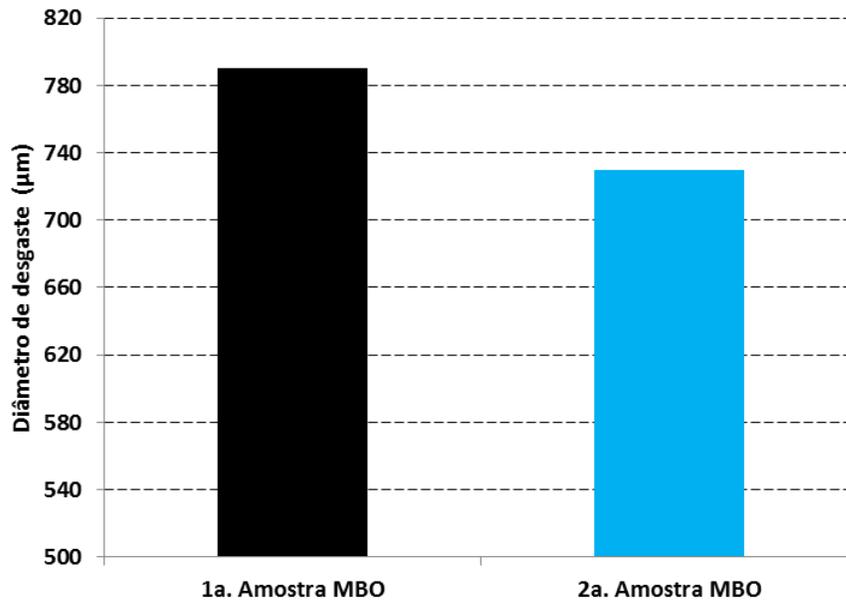


GRÁFICO 4.16 – Comparativo de desgaste entre as amostras de MBO com equipamento e esferas Stanhope-Seta

O GRA. 4.17 mostra os resultados encontrados a partir do confronto entre as esferas fornecidas pela Stanhope-Seta e SKF utilizando o mesmo equipamento *Four-ball* e mesma amostra de MBO. Após a realização das provas *Four-ball*, pôde-se notar que as esferas dos diferentes fabricantes representaram uma diferença de somente 3% no desgaste final, com $d=730\mu\text{m}$ (esfera Stanhope-Seta) e $d=703\mu\text{m}$ (esfera SKF). Isto ocorre devido as esferas testadas terem apresentado valores de dureza similares entre os fabricantes, entre 64HRC e 66HRC, conforme determina a norma de prova ASTM e especificação AISI para fornecimento de esferas metálicas.

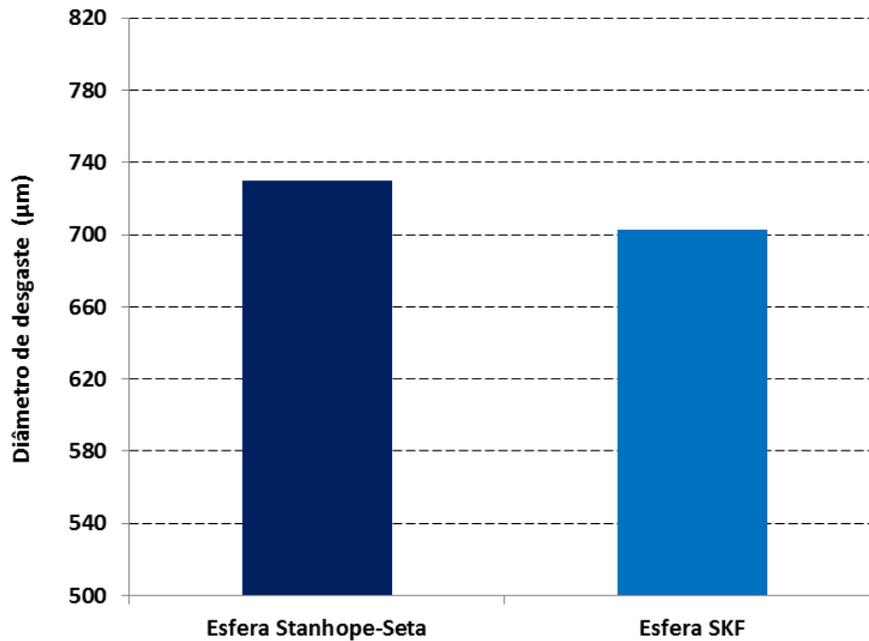
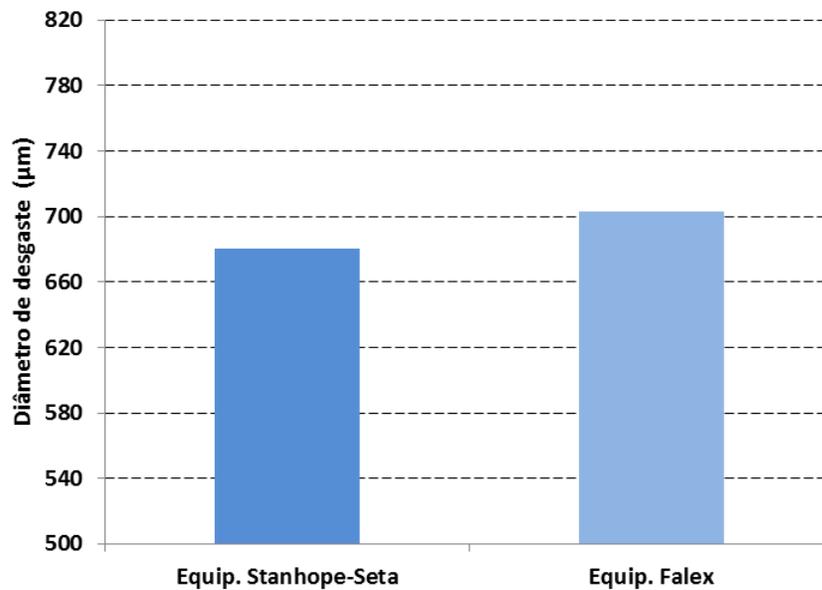


GRÁFICO 4.17 – Comparativo de desgaste entre os fabricantes de esferas

O GRA. 4.18 mostra os resultados encontrados a partir do confronto entre os fabricantes de *Four-ball* Falex e Stanhope-Seta, utilizando o mesmo fabricante de esferas e mesma amostra de MBO. Pode-se notar neste confronto também uma diferença somente de 3% nos resultados de desgaste final, com $d=680\mu\text{m}$ (equipamento Stanhope-Seta) e $d=703\mu\text{m}$ (equipamento Falex), demonstrando boa correlação e confiabilidade nos resultados encontrados utilizando diferentes fabricantes de *Four-ball*.

GRÁFICO 4.18 – Comparativo de desgaste entre os fabricantes do equipamento *Four-ball*

Com base nos resultados obtidos relativos aos três itens avaliados, conclui-se que a influência mais significativa foi encontrada na diferença de 8% na viscosidade do óleo MBO entre as duas amostras fornecidas. Este valor associado a diferença de 3% entre os fabricantes de *Four-ball*, 3% entre os fabricantes de esferas, proporcionou um total de 14% de diferença entre as avaliações realizadas com MBO. Este total aliado aos 9% de redução obtidos durante a avaliação de desgaste no *Four-ball* Falex, é igual aos 24% de redução obtidos na primeira amostra de MBO com *Four-ball* Stanhope-Seta.

A partir dos fatos analisados, conclui-se que a adoção da nanopartícula NGP-4-EX dispersa e esfoliada em MBO, proporcionou uma redução no desgaste das esferas, independente da amostra de MBO utilizada, seja com maior ou menor viscosidade cinemática. Isto não ocorreu quando utilizou-se somente a amostra de MBO, que se apresentou susceptível às variações de viscosidade cinemática em maior ou menor escala de desgaste das esferas. Neste sentido, a presença de NGP-4-EX dispersa em MBO atua de forma similar a um estabilizador de desgaste, sendo independente da variação da

viscosidade cinemática do MBO, inerente ao seu processo de fabricação, proporcionando desgaste ao final das esferas estabilizado a um valor muito similar nas diferentes condições de viscosidade. Este fato pode ser verificado no GRA. 4.19, onde os diâmetros de desgaste das esferas com NGP-4-EX são muito similares, independente da variação de viscosidade do MBO entre as duas amostras avaliadas.

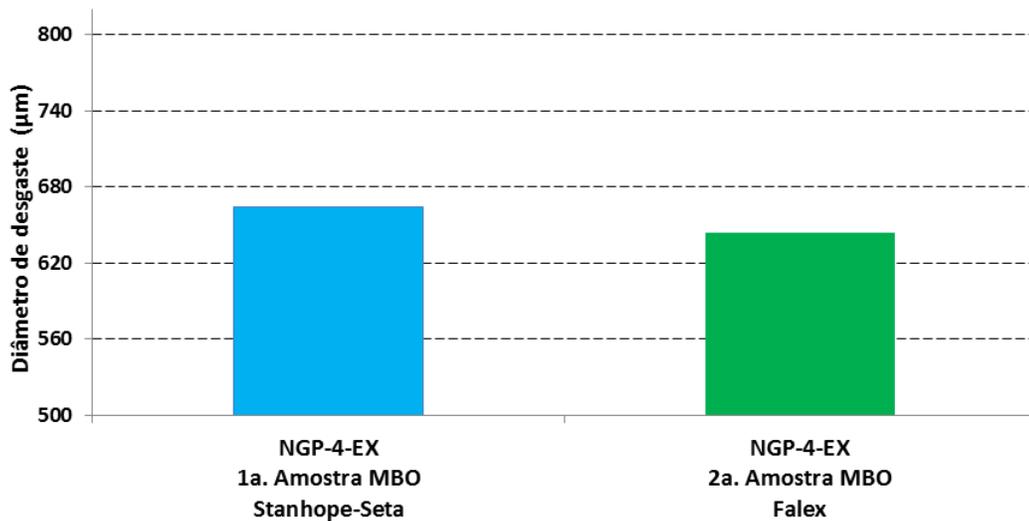


GRÁFICO 4.19 – Comparativo entre o desgaste das esferas com NGP-4-EX

4.3 Ensaio veiculares

4.3.1 Análise dos resultados coletados em campo

Nesta etapa será apresentado os resultados da coleta dos sinais de aceleração do veículo em campo, nas regiões da porta lateral e da carroceria. O GRA. 4.20 e o GRA. 4.21 mostra um comparativo da aceleração na porta anterior e na região do encalhe da fechadura, respectivamente, nos eixos 'X', 'Y' e 'Z' em função do tempo. Pode-se notar que a aceleração no eixo 'Z' é mais evidente em relação aos demais eixos, em função da excitação vertical da estrada sobre os componentes.

Aceleração (m/s^2)

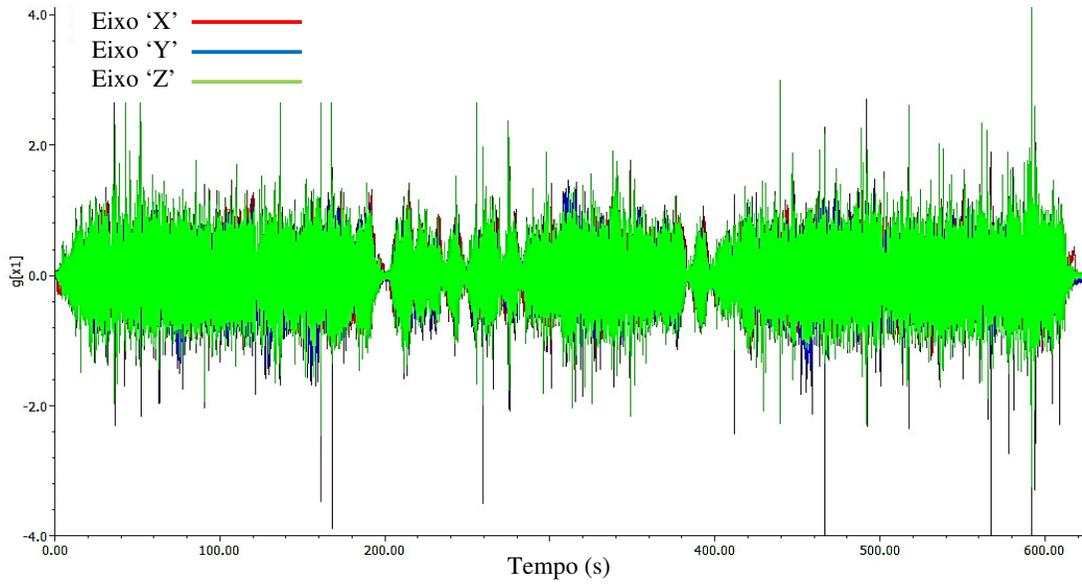


GRÁFICO 4.20 – Aceleração da porta anterior nos eixos 'X', 'Y' e 'Z'

Aceleração (m/s^2)

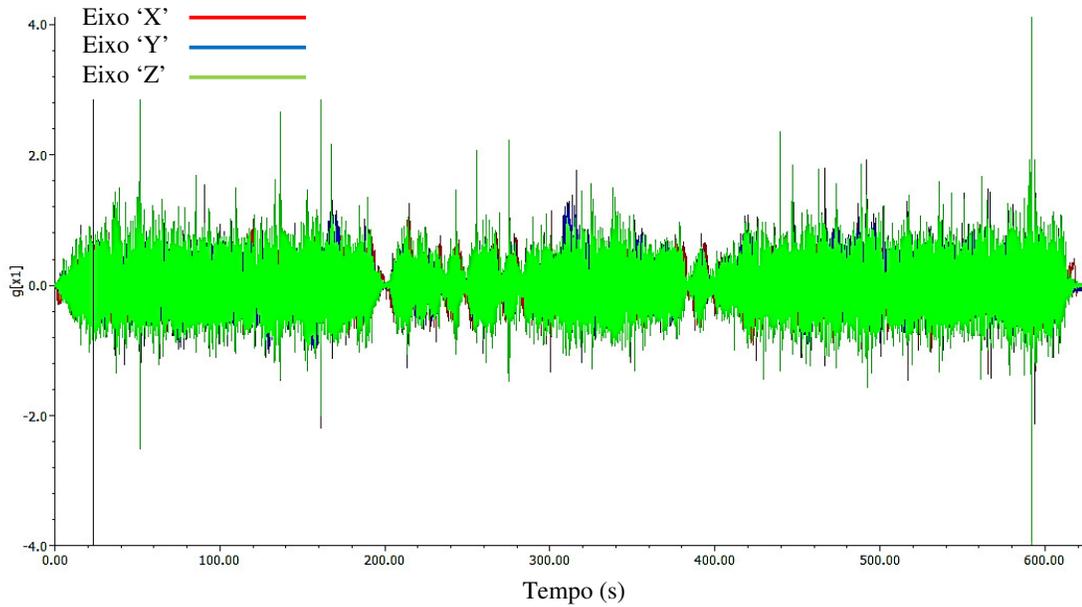


GRÁFICO 4.21 – Aceleração na região do encalhe da fechadura da porta anterior nos eixos 'X', 'Y' e 'Z'.

A TAB. 4.8 e TAB. 4.9 mostra uma comparação da aceleração entre os eixos em função dos picos máximos, mínimos, amplitude e RMS na porta anterior e no encaixe da fechadura, respectivamente. Pode-se notar maiores amplitudes para o eixo 'Z', com valores de aceleração bastante significativos e bem próximos, quando comparados entre porta e encaixe da fechadura, em torno de $15,5\text{m/s}^2$ a $17,4\text{m/s}^2$.

TABELA 4.8

Comparação dos valores de aceleração entre os eixos na porta anterior

	Máximo (m/s^2)	Mínimo (m/s^2)	Amplitude (m/s^2)	RMS (m/s^2)
Eixo 'X'	2,34	-5,28	7,62	0,27
Eixo 'Y'	4,96	-5,79	10,75	0,29
Eixo 'Z'	12,26	-3,23	15,49	0,32

TABELA 4.9

Comparação dos valores de aceleração entre os eixos na região do encaixe da fechadura da porta anterior

	Máximo (m/s^2)	Mínimo (m/s^2)	Amplitude (m/s^2)	RMS (m/s^2)
Eixo 'X'	2,78	-3,85	6,64	0,20
Eixo 'Y'	3,56	-3,73	7,29	0,22
Eixo 'Z'	12,63	-4,80	17,44	0,27

O GRA. 4.22 e GRA. 4.23 mostra o espectro de potência na porta anterior e na região do encaixe da fechadura, respectivamente, nos eixos 'X', 'Y' e 'Z' na escala logarítmica em função da frequência. Pode-se notar uma faixa de cobertura de excitação da estrada até 150Hz, sendo as maiores intensidades até a faixa de 100Hz em todos os eixos. Verifica-se que o eixo 'Z' tem potência similar ao eixo 'Y', exceto na região até $\sim 15\text{Hz}$, onde se destaca o eixo 'Z'.

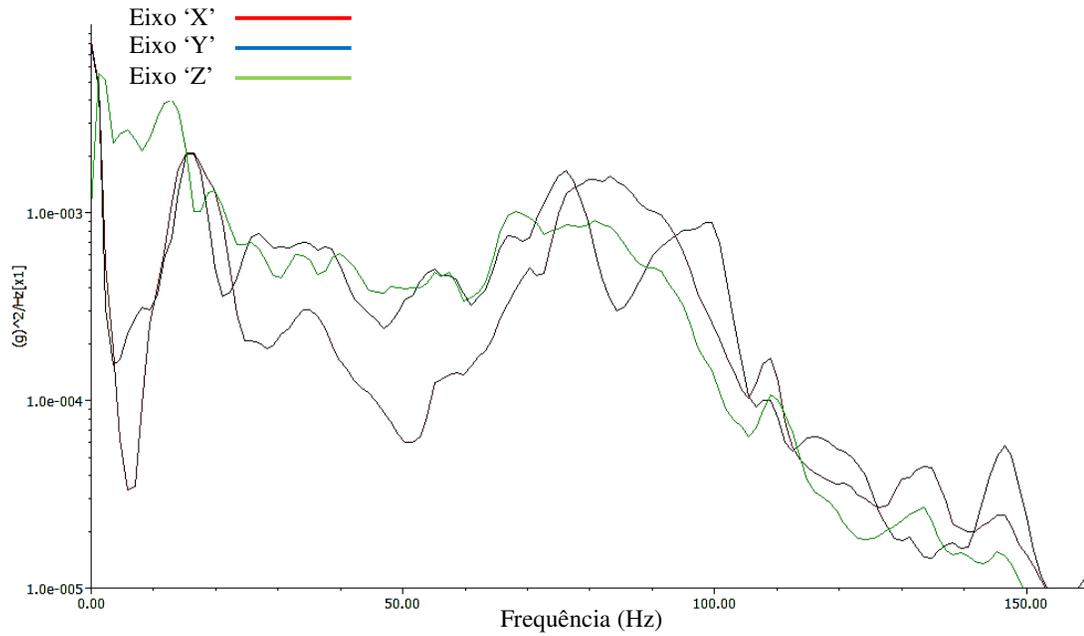


GRÁFICO 4.22 – Espectro de potência da porta anterior nos eixos 'X', 'Y' e 'Z'

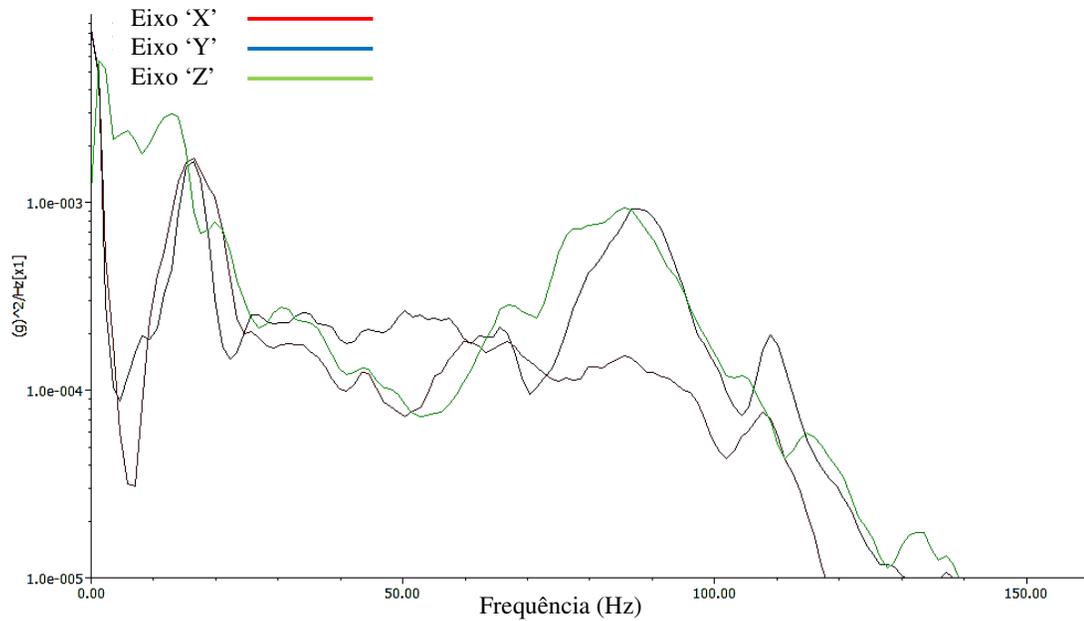


GRÁFICO 4.23 – Espectro de potência na região da fechadura do encalhe da porta anterior nos eixos 'X', 'Y' e 'Z'

O resultados obtidos na coleta de dados para a porta posterior e na região da fechadura foram similares aos já apresentados para a porta anterior e na região do seu encalhe, por isto optou-se por detalhar os resultados encontrados no Anexo B.

4.3.2 Análise dos resultados de acústica

Para o desenvolvimento desta etapa, foi identificado um veículo com registro de ocorrência de ruído, em avaliação subjetiva, na fechadura na porta lado motorista. Este veículo foi examinado e identificou-se o ruído como sendo típico de elevado atrito entre os componentes envolvidos: trinco e encalhe da fechadura. Neste momento, o veículo foi selecionado e instrumentado com o equipamento SoNoscout através do seu posicionamento no banco do motorista do veículo, a fim de coletar dados acústicos no interior do veículo. Primeiramente foi medido o ruído de fundo da câmara acústica, e ruído de fundo no interior do veículo, com microfones posicionados no externo do veículo e interno do veículo respectivamente, a fim de avaliar as diferenças entre os níveis de pressão sonora. O GRA. 4.24 mostra o resultado da medição onde verifica-se diferenças significativas entre o ruído de fundo da câmara e o ruído no interno do veículo, de ~16,5dB a 125Hz, ~24dB a 250Hz, ~22dB a 1kHz, ~12dB a 2kHz, demonstrando que o veículo em questão apresenta boa vedação interna em relação ao ruído de fundo da câmara acústica.

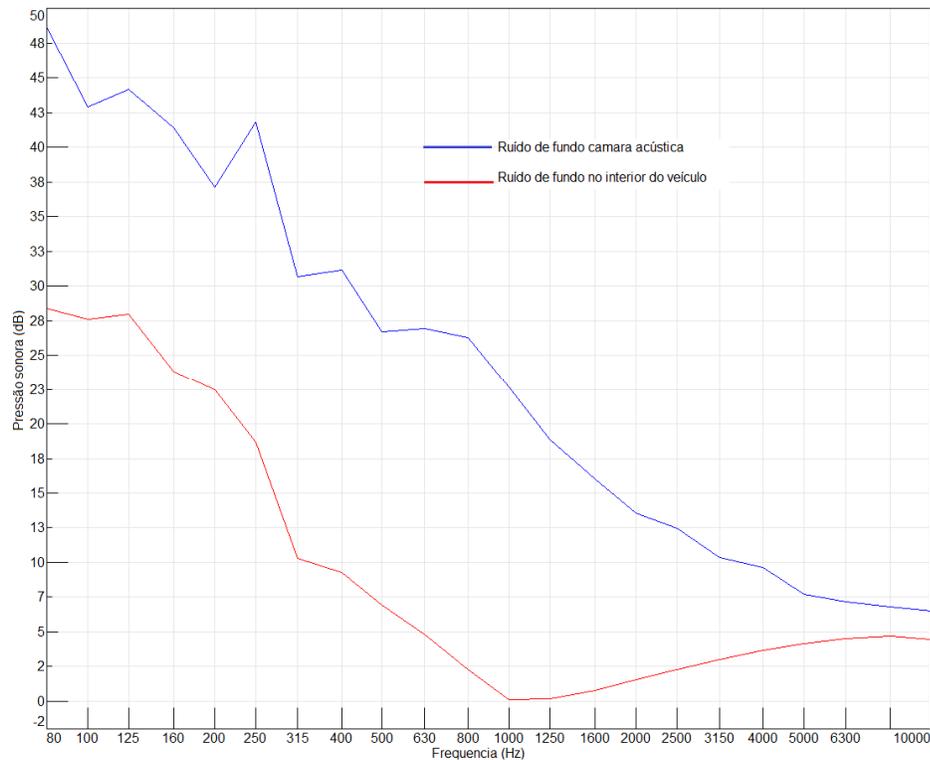


GRÁFICO 4.24 – Ruído de fundo da câmara acústica e no interior do veículo

Após a medição do ruído de fundo, preparou-se o simulador de estradas a partir dos sinais coletados em campo, identificando os trechos de estrada com a ocorrência de ruído no interior do veículo na região da fechadura da porta anterior. A partir desta identificação realizou-se a gravação do ruído nestes trechos a fim de avaliar o nível da pressão sonora no interior do veículo. O GRA. 4.25 mostra o resultado desta coleta de dados com os vidros do veículo fechados e gravação de ruído no ouvido esquerdo do motorista, mais próximo da fechadura da porta, utilizando a transformada de Fourier nas frequência de 20Hz a 20kHz. Utilizando um frasco contendo a nanopartícula NGP-4-EX esfoliada em MBO, procedeu-se a aplicação por pulverização de 0,0276g na fechadura, a fim de avaliar a influência da aplicação da NGP-4-EX na redução do ruído. Após esta aplicação, realizou-se novamente a gravação de ruído utilizando o mesmo trecho de sinal de estrada,

onde percebe-se que a NGP-4-EX foi capaz de reduzir o ruído na faixa de 500Hz a 5kHz, conforme GRA. 4.25.

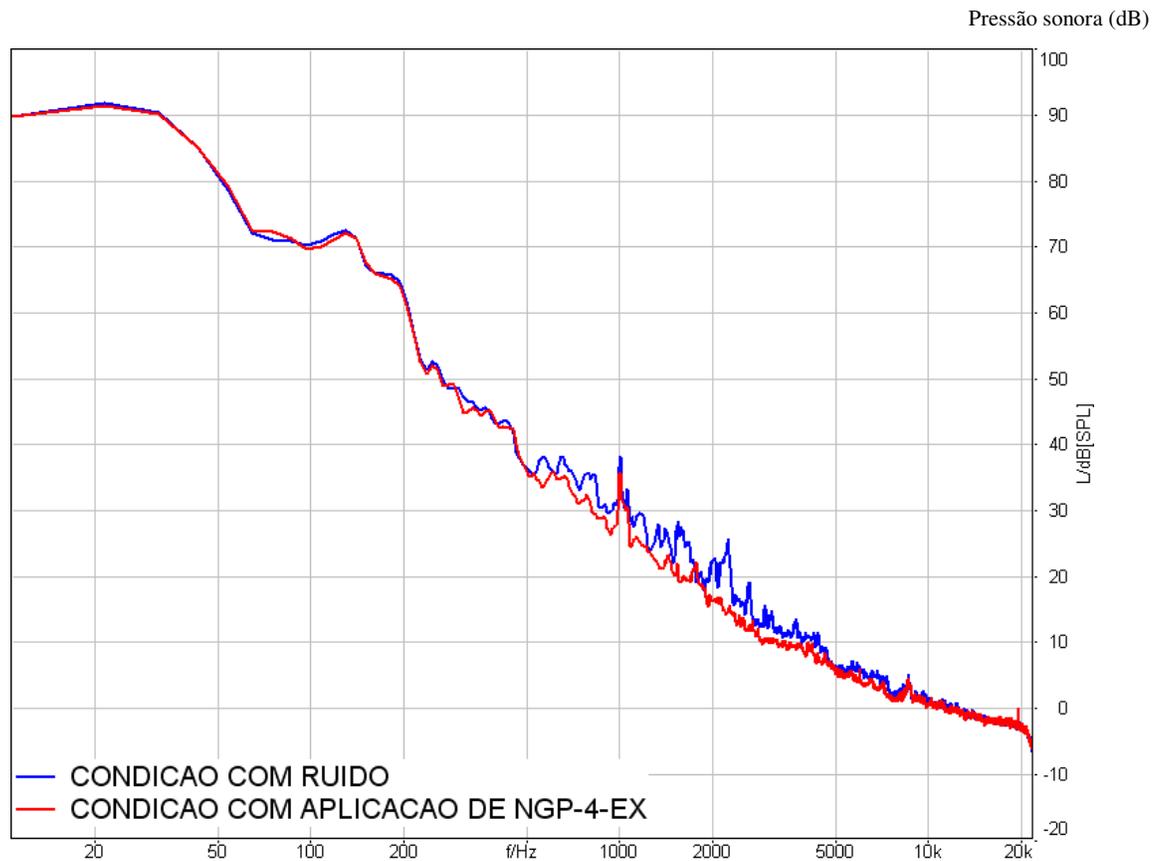


GRÁFICO 4.25 – Influência da aplicação da NGP-4-EX em função da frequência e do nível da pressão sonora

A FIG. 4.29 mostra a região de aplicação da NGP-4-EX na região do encaixe da fechadura do veículo avaliado. A força de travamento medida que o encaixe da fechadura exerce no trinco foi de 5kgf.



FIGURA 4.29 – Detalhe da região de aplicação da NGP-4-EX na fechadura

O GRA. 4.26 mostra o detalhamento na região de maior influência acústica da nanopartícula que inicia em 300Hz até 4kHz. Neste comparativo, verifica-se que a adoção de NGP-4-EX reduziu significativamente o ruído em toda esta faixa de frequência. Em especial nas regiões de 1500Hz e 2500Hz obteve-se uma redução do nível de pressão sonora de 7dB a 10dB, que proporcionou a eliminação total do incômodo gerado pelo atrito entre os componentes da fechadura e seu encaixe. Verifica-se também que o ruído de fundo no interior do veículo é muito baixo em relação ao ruído medido, não influenciando nas avaliações realizadas.

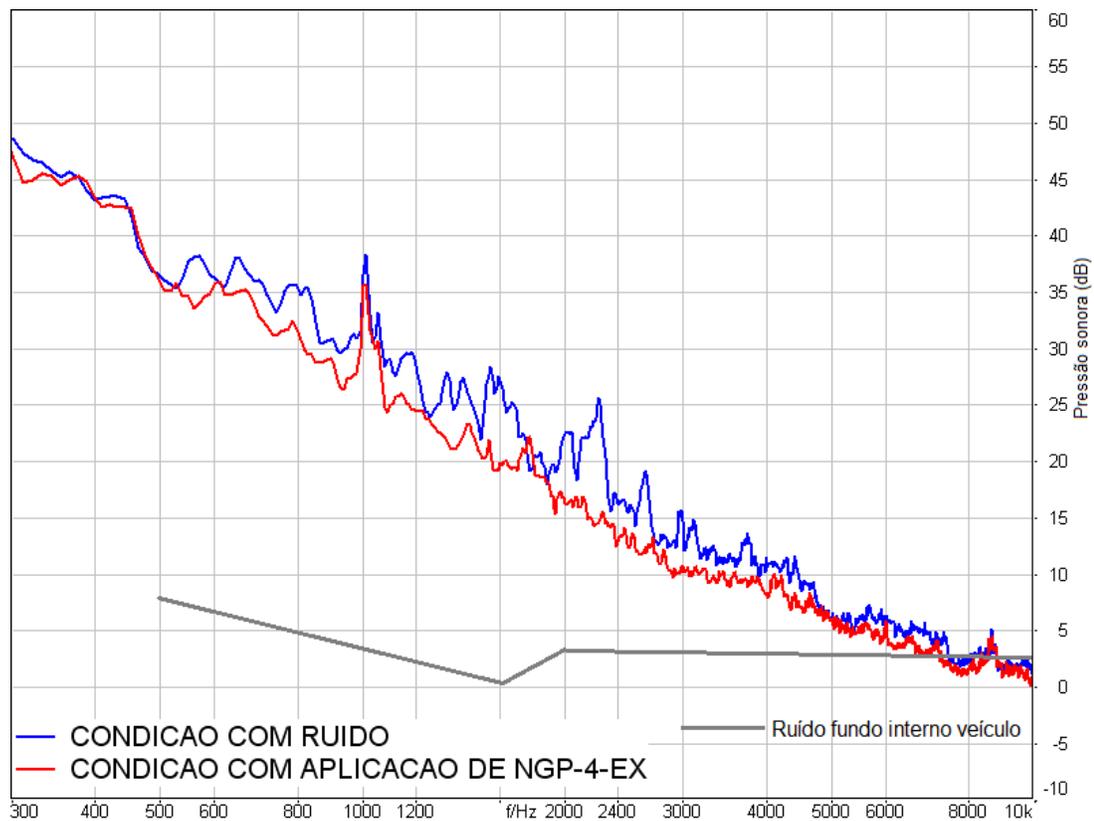


GRÁFICO 4.26 – Região de maior influência da NGP-4-EX em função da frequência e do nível da pressão sonora

Além disto, apresenta-se no GRA. 4.27 e GRA 4.28 configurados para 20 segundos de amostragem, em função da intensidade sonora e da frequência ao longo do percurso de estrada. Nota-se no comparativo entre estes gráficos também a influência da adoção da NGP-4-EX com redução na intensidade sonora nas faixas de frequência entre 400Hz e 2kHz neste trecho de estrada.

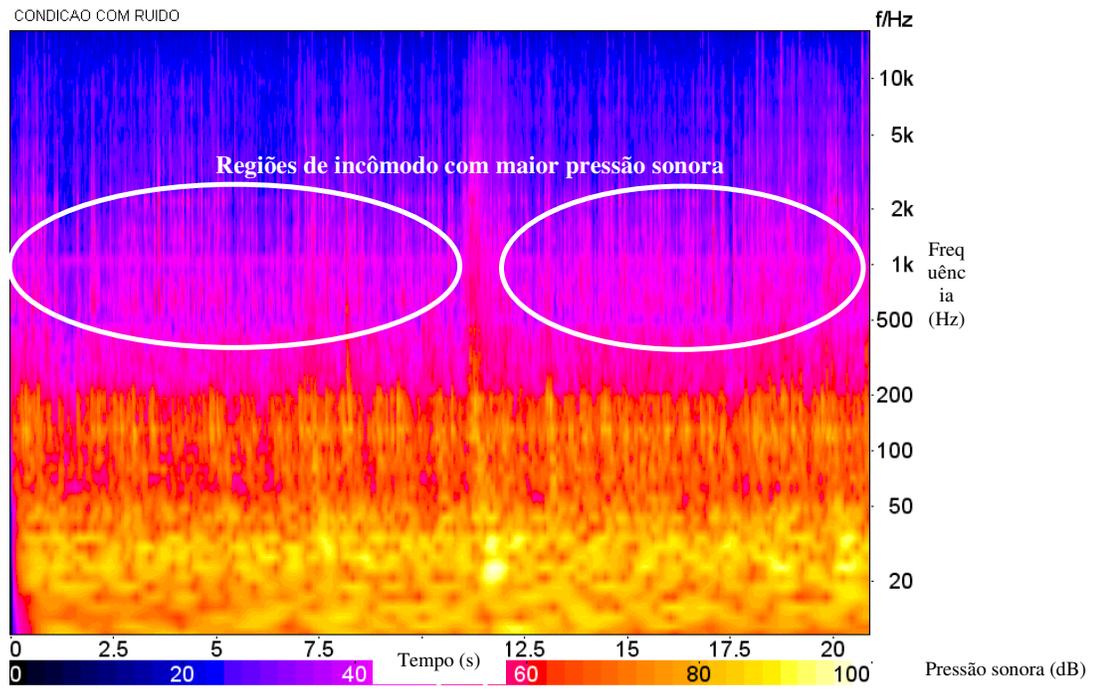


GRÁFICO 4.27 – Condição SEM aplicação de NGP-4-EX

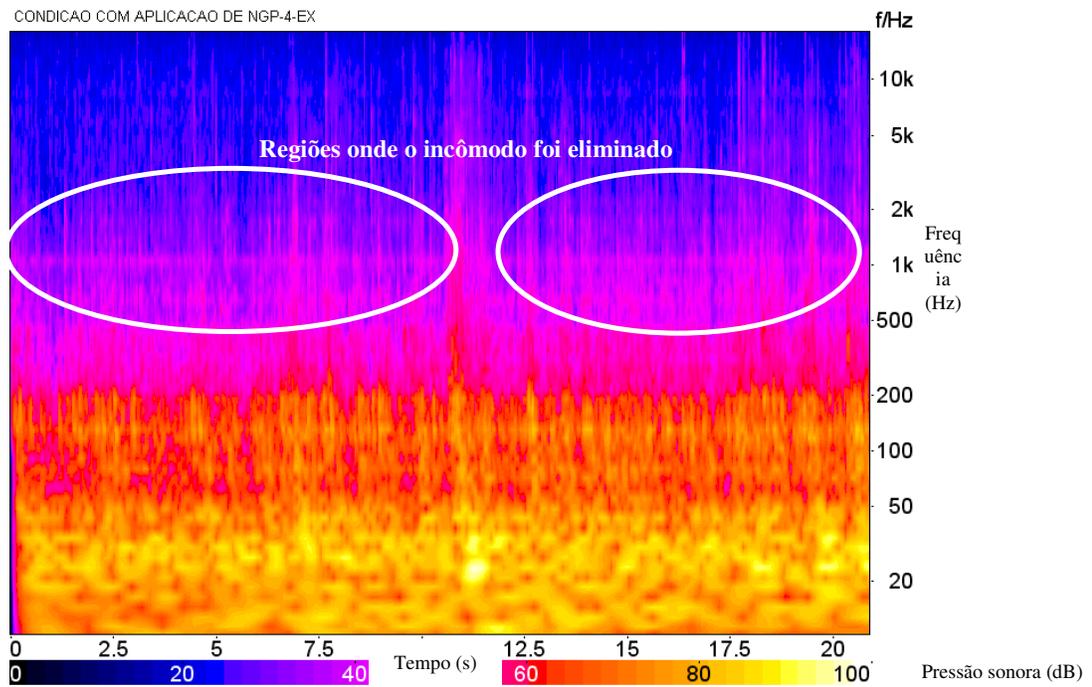


GRÁFICO 4.28 – Condição COM aplicação de NGP-4-EX

Após os resultados obtidos nas provas acústicas, verifica-se influência significativa da NGP-4-EX na redução do nível de pressão sonora no interior do veículo de 7dB a 10dB, nas faixas de frequência entre 1200Hz-2400Hz. Avaliou-se ainda que após três meses de prova de vida útil do veículo, realizada nos percursos severos de estrada, utilizando simulador *Four-poster*, não foi notada o retorno do ruído incômodo entre a fechadura e seu encalhe. Isto demonstra que a capacidade lubrificativa da NGP-4-EX atua de forma direta nestes componentes submetidos ao atrito, resultando na sua capacidade de eliminação de ruído aliada a sua durabilidade e permanência ao longo do tempo. Isto ocorre devido a formação de filme lubrificante na superfície do encalhe da fechadura, proporcionando o maior deslizamento entre as superfícies em contato com o trinco da fechadura. Este fenômeno foi proporcionado pelas lâminas de nanografite, capazes de penetrar nas cavidades dos relevos da superfície em questão submetidas ao esforço mecânico de atrito. Com objetivo de avaliar a morfologia das nanopartículas depositadas no encalhe da fechadura, foi realizada análise MEV no componente em questão. Em uma primeira análise foi possível perceber a presença de graxa, poeira e vários outros resíduos depositados na superfície do encalhe. Principalmente devido a presença de graxa, não foi possível a avaliação no MEV, o que levou a adotar o procedimento de metalização da superfície do encalhe por transferência de elétrons de ouro, conforme mostra a FIG. 4.30.



FIGURA 4.30 – Encalhe da fechadura após metalização

Após o processo de metalização, o encalhe foi novamente submetido ao MEV, onde foi possível obter a imagem da FIG. 4.31, FIG. 4.32 e FIG. 4.33. Verificou-se que devido a grande presença de poeira de diversos resíduos, não foi possível evidenciar com clareza a presença de nanopartículas na sua superfície do encalhe. Nota-se porém, que a morfologia das nanoplacas de grafite é bastante similar às formas identificadas na superfície do encalhe nas imagens do MEV. Com isto, associa-se a presença destas nanopartículas na superfície no encalhe aos bons resultados obtidos na rodagem do veículo, com ausência de ruído após prova nos vários tipos de pavimentação e condições climáticas.

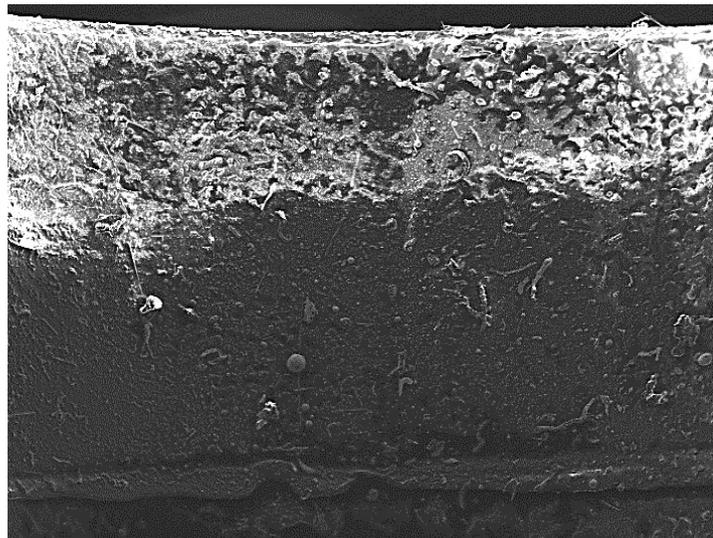


FIGURA 4.31 – Imagem geral da região do encalhe da fechadura

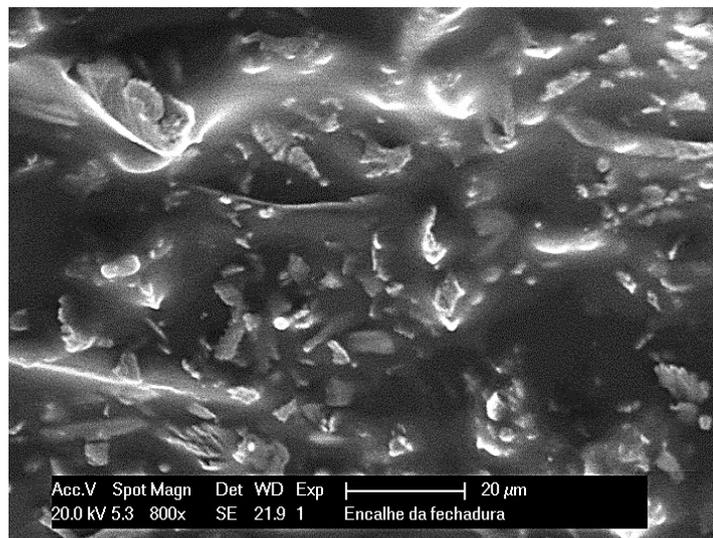


FIGURA 4.32 – Detalhe encalhe com morfologia similar a NGP-4-EX

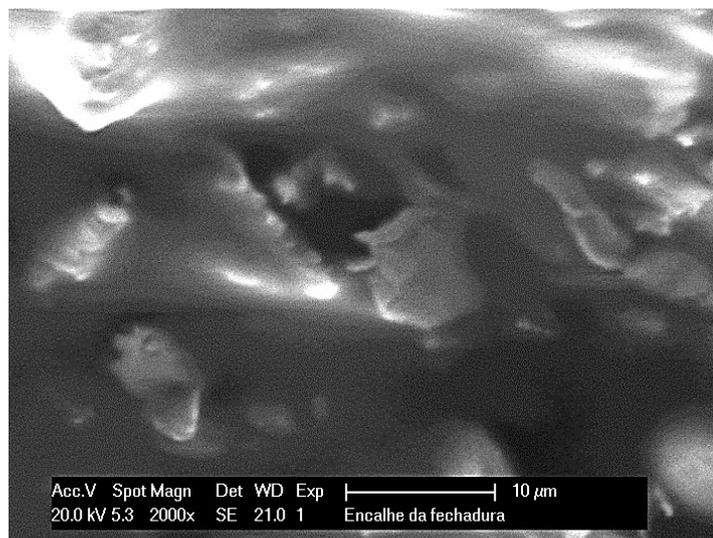


FIGURA 4.33 – Detalhe da morfologia da NGP-4-EX na superfície do encalhe

Esta mesma aplicação por pulverização, nas mesmas regiões onde foi aplicada a NGP-4-EX, foi feita também com um produto comercial WD40, disponível no mercado. O resultado foi uma redução imediata do ruído na região, porém, após 1 semana de prova de vida útil do veículo, o ruído retornou nos mesmos níveis iniciais, demonstrando baixa

capacidade de lubrificativa ao longo do tempo deste produto comercial, neste componente sob esta condição de trabalho. Isto não quer dizer que este produto não seja idôneo para as aplicações a que se pretende, ou que seja um produto de baixa qualidade. Pretende-se, com este comparativo, somente uma base de referência com um produto de larga utilização comercial em aplicações desengraxantes. Neste sentido, a NGP-4-EX foi capaz de manter as superfícies de trabalho lubrificadas e os níveis de pressão sonora dentro dos limites de aceitação adequados desde o início de sua aplicação até ao final de 3 meses de rodagem do veículo em condições severas de pavimentação. Estes esforços atingiram valores de aceleração de $\sim 16\text{m/s}^2$ e variações climáticas de temperatura de 15°C a 60°C , incluindo períodos de exposição a chuva e poeira. Para isto, as lâminas de nanografite depositadas nestas superfícies de trabalho desempenharam papel fundamental no escorregamento entre as superfícies sem geração de ruído entre as mesmas ao longo de tempo.

5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho demonstraram um grande potencial dos nanomateriais, em especial as nanoplacas de grafite, no campo da redução do atrito e desgaste de materiais, além de sua aplicação na redução de ruído interno dos veículos. Além disto, as várias técnicas experimentais demonstraram serem fundamentais para a caracterização das nanopartículas. Apresentam-se aqui as considerações finais dos resultados obtidos nas provas tribológicas, nos ensaios veiculares e perspectivas para novas pesquisas nesta área.

Deve-se ressaltar que o número de amostras avaliadas neste trabalho, é um fator que pode ser ampliado para trabalhos futuros. Uma maior abrangência neste sentido pode ser complementar aos resultados encontrados aqui, com objetivo de dar uma maior compreensão ao fenômenos estatísticos, que seguramente são de extrema importância para completo entendimento do comportamento das nanoplacas de grafite.

A forma de aplicação por pulverização das nanoplacas de grafite dispersas em MBO é outro fator limitante, podendo ser aprofundado em trabalho futuros. Associado a este fato, tem-se a decantação das nanoplacas de grafite em MBO, que pode ser melhor compreendido a fim de manter a sua suspensão ao longo do tempo.

5.1 Provas tribológicas

As nanoplacas de grafite dispersas em óleo mineral puro apresentaram redução de desgaste das esferas metálicas. Identificou-se neste trabalho que a NGP-4-EX preparadas a uma concentração ideal de 0,25%p/p promoveram a maior redução de desgaste das

esferas, o que proporcionou a formação de um filme lubrificante ideal na superfície das esferas.

O tamanho das nanopartículas (d_{10} , d_{50}) e o empilhamento dos planos de grafeno (L_c) influenciam significativamente nos resultados de redução do coeficiente de atrito e desgaste. Verificou-se que um menor tamanho de partícula tem maior influência na redução do desgaste em relação ao menor L_c . Além disto, a associação entre o menor tamanho de partícula e a uma redução do L_c , realizada através do método de esfoliação, promoveu o menor desgaste das esferas com a NGP-4-EX.

Este método de esfoliação, utilizando ultrassom e misturador de alto cisalhamento, promoveu uma redução de desgaste das esferas de 24,1% em relação ao MBO, após 60 minutos de prova *Four-ball*. Nota-se ainda que ao longo da prova, o desgaste da esfera é praticamente estabilizado com a adoção da NGP-4-EX, enquanto no MBO existe uma tendência de aumento de desgaste das esferas. Além disto, verificou-se que o método de esfoliação proporcionou uma redução de desgaste das esferas de 8,1% em relação ao método de dispersão, utilizando agitador mecânico. Este resultado foi gerado pela deposição do filme lubrificante na superfície das esferas que promovendo uma maior capacidade de deslizamento entre as superfícies das esferas. Isto indica que as lâminas de nanografite foram capazes de reduzir o atrito e desgaste das esferas submetidas aos esforços mecânicos durante as provas de *Four-ball*.

As provas de medição do coeficiente de atrito indicaram que as NGPs proporcionaram uma redução do coeficiente (μ) em relação ao MBO. Durante os 60 minutos de prova as NGPs tem o coeficiente de atrito com valores praticamente estabilizados, enquanto o MBO tende a aumentar. Pode-se destacar nesta prova que a NGP-4-EX reduziu o coeficiente de atrito em 17%, com $\mu=0,15$, já o MBO apresentou $\mu=0,18$.

A diferença de viscosidade entre as amostras fornecidas de MBO de 17% tem uma

influência significativa no desgaste das esferas de 8%. Já a diferença entre os fornecedores de equipamento *Four-ball* representaram uma pequena influência no desgaste das esferas em 3%. Da mesma forma a diferença entre os fabricantes das esferas utilizadas apresentaram também pequena influência no desgaste em 3%. Neste sentido, a NGP-4-EX atuou como um estabilizador de desgaste das esferas, mantendo o diâmetro final de desgaste praticamente o mesmo, independente da variação de viscosidade das amostras de MBO. Este fato não ocorreu com a utilização da amostra contendo somente MBO, já que o desgaste das esferas foi muito susceptível a variação da viscosidade cinemática do MBO entre as amostra avaliadas.

5.2 Ensaio veiculares

A coleta de dados em estrada demonstrou que a aceleração e a amplitude de potência na porta lateral do veículo no sentido 'Z' podem ser consideradas as mais severas em relação aos demais eixos 'X' e 'Y'. Nota-se que os níveis de amplitude e RMS são bastante significativos devido a excitação da porta lateral pelo percurso severo de estrada em toda a faixa de frequência até 150Hz, com amplitudes mais significativas entre 50Hz e 100Hz.

A partir dos resultados obtidos na redução do desgaste e do coeficiente de atrito das esferas utilizando a NGP-4-EX, optou-se pela sua aplicação no âmbito acústico veicular, a fim de verificar a capacidade das nanopartículas na redução de ruído interno de um veículo. Nota-se a ocorrência de ruído no interior do veículo devido ao elevado atrito no encaixe da fechadura da porta lateral. Após aplicação por pulverização localizada no encaixe da fechadura, verifica-se a eliminação do ruído por completo. Os níveis de pressão sonora detectados se apresentaram na faixa de 500Hz e 4kHz, sendo que nas faixas entre 1200Hz e 2400Hz ocorrem as maiores atenuações de ruído de 7dB a 10dB, após aplicação da NGP-4-EX. Além disto, mesmo após a prova de vida útil do veículo, o ruído se apresenta atenuado, demonstrando que a NGP-4-EX tem a capacidade de manter

suas características lubrificativas ao longo do tempo. Esta capacidade de redução de ruído ao longo do tempo não ocorreu com lubrificantes tradicionais comercializados no mercado, já que após aplicação por pulverização deste produto, foi notado o retorno do ruído sobre o componente após uma semana de prova.

5.3 Perspectivas

O cenário apresentado neste trabalho aponta para uma enorme perspectiva para a pesquisa das nanoplacas de grafite. No campo tribológico, sua utilização deve ser aprofundada na aplicação em óleos e também graxas para a redução do desgaste entre os elementos mecânicos, como por exemplo, na indústria automotiva em motores de combustão, caixas de cambio e rolamentos. Os benefícios nesta área podem resultar na redução do consumo dos veículos, já que a redução no desgaste dos componentes mecânicos e a redução no coeficiente de atrito tem influência direta neste resultado.

Outra perspectiva que se abre a partir deste trabalho é a pesquisa para industrialização destas nanopartículas no âmbito do conforto veicular. Para isto propõe-se, além da aplicação por pulverização, uma outra forma de aplicação, como por exemplo, a incorporação da nanopartícula na matéria prima básica dos plásticos, durante a sua fabricação. Isto possibilitaria que os materiais internos dos veículos e dos componentes sujeitos a atrito elevado, combinadas com vibração, pudessem já ter as nanopartículas incorporadas em seu material base, garantindo a sua aplicação ideal, em termos de volume e área a ser aplicada.

Outro campo importante para o aprofundamento da pesquisa, reside no fato da busca de novas técnicas de esfoliação mecânica das nanopartículas, com objetivo de reduzir o empilhamento das folhas de grafeno (L_c), já que a combinação entre o menor diâmetro e menor L_c demonstrou os melhores resultados na redução do desgaste das esferas. O

estudo para incorporação de agentes que possam permitir a redução da decantação do nanografite disperso em óleo mineral torna-se também uma outra área para o aprofundamento das pesquisas que envolvem os nanomateriais.

RESUMO

Este trabalho propõe um aprofundamento no conhecimento do desgaste mecânico utilizando as nanoplacas de grafite dispersas em óleo, já que existem poucos trabalhos publicados utilizando o nanografite disperso em meio líquido, a fim de avaliar o seu comportamento na redução do desgaste de componentes mecânicos. Será avaliado se a utilização das nanoplacas de grafite apresentam uma redução de atrito e desgaste vantajosa, em qual tipologia e concentração ideal. Para isto, a seleção das partículas de nanografite a ser utilizada neste trabalho foi feita com o fornecimento de matéria prima local, devido a sua vasta disponibilidade pelo Brasil, que apresenta uma enorme riqueza de grafite mineral. Outra importante variável que será analisada é a forma de dispersão do nanografite, visto que isto constitui em um fator de fundamental importância, a fim de estabelecer um desempenho máximo das nanopartículas na redução do desgaste. Além disto, este trabalho propõe também a aplicação das nanoplacas de grafite dispersas em óleo em componentes automotivos. Optou-se por aplicá-las na fechadura da porta lateral de um veículo com objetivo de estudar a efetividade da redução de atrito e desgaste mecânico com a redução de ruído gerado no interior do veículo. Os resultados experimentais demonstraram que as nanoplacas de grafite dispersas em óleo proporcionaram redução de atrito e desgaste, e quando aplicadas na fechadura da porta lateral de um veículo reduziram o ruído interno do mesmo. O presente estudo abordará os nanomateriais, em especial as nanoplacas de grafite e suas formas de caracterização, conceitos tribológicos e os ensaios de atrito e desgaste, além dos atributos de acústica e percepção sonora em ambientes fechados, tais como o interior do automóvel, bem como ensaios veiculares.

Palavras Chave: *Nanoplacas de grafite, lubrificação, tribologia, acústica, ensaios veiculares.*

ABSTRACT

This paper proposes a deeper knowledge of the mechanical wear using nanographite platelets dispersed in oil, since few research have been published using nanographite platelets dispersed in liquids, in order to evaluate its behavior in reducing the wear of mechanical components. It will be evaluated if the use of nanographite platelets shows a reduction of friction and wear advantages, and in which type and percentual concentration. To do this evaluation the selection of nanographite particles to be used in this work was done with the supply of local raw material, due to its wide availability in Brazil, which has a wealth of mineral graphite. Another important variable which will be discussed is the dispersion of nanographite, since this is a factor of crucial importance in order to establish a maximum performance of the nanoparticles in reducing wear. Furthermore, this paper also proposes the application of nanographite platelets dispersed in oil in automotive components. It was chosen to apply it to the internal components of the vehicle in order to study the effectiveness of the reduction of friction and mechanical wear by reducing noise generated inside the passenger compartment of the vehicle. The experimental results showed that nanographite platelets dispersed in oil reduced friction and wear, and when applied on the door latch of the vehicle reduce the his interior noise. Therefore the aim of this work is the development of a new product with national technology, which has characteristics of ideal performance for reducing noise in the vehicle. This study will address nanomaterials, specially nanographite platelets, and their forms of characterization, concepts and tribological tests of friction and wear, in addition to the attributes of acoustics and sound perception in closed environments such as the inside of the car, as well as vehicle performance.

Keywords: *Nanographite platelets, lubrication, tribology, acoustics, vehicle performance.*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBERTS, M., KALAITZIDOU, K., MELKOTE, S.: An investigation of graphite nanoplatelets as lubricant in grinding, *International Journal of Machine Tools Manufacture*. V. 49, p. 966-970, 2009.
2. ASTM D93-13: Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester.
3. ASTM D445-12: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).
4. ASTM D2783-03: Standard Test Method for Measurement of Extreme-Pressure Properties of Lubricating Fluids – Four-Ball Method.
5. ASTM D4172-94: Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating Fluid (Four-Ball Method).
6. ASTM D5183-05: Standard Test Method for Determination of the Coefficient of Friction of Lubricants Using the Four-Ball Wear Test Machine.
7. AVILA, A.F., YOSHIDA, M.I., CARVALHO, M.G.R., DIAS, E.C., DE AVILA JR., J.: An Investigation on Post-Fire Behavior of Hybrid Nanocomposites Under Bending Loads. *Composites Part B*, V. 41, p. 380-387, 2000.
8. BAE, S., KIM, H., LEE, Y., XU, X., PARK, J.S., ZHENG, Y., BALAKRISHNAN, J., LEI, T., KIM, H.R., SONG, Y., KIM, Y.J., KIM, K.S., ÖZYILMAZ, B., AHN, J.H., HONG, B.H., IJIMA, S.: Roll-to_roll Production of 30-inch Graphene Films for

- Transparent Electrodes. *Nautre Nanotechnology*, V. 5, p. 574-578, 2010.
9. BARBOZA, A.P.M.: Propriedades Eletromecânicas de Nanoestruturas por Microscopia de Varredura por Sonda. Tese de Doutorado em Física, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, 2012.
 10. BARRON, M.: Auditorium Acoustics and Architectural Design, E & FN Spon, p. 1-32, 1993.
 11. BELMONTE, M., RAMÍREZ, C., GONZÁLEZ-JULIÁN, J., SCHNEIDER, J., MIRANZO, P., OSENDI, M. I.: The Beneficial Effect of Graphene Nanofillers on the Tribological Performance of Ceramics. *Carbon*, V. 61, p. 431-435, 2013.
 12. BERMAN, D., ERDEMIR, A., SUMANT, A.V.: Few Layer Graphene to Reduce Wear and Friction on Sliding Steel Surfaces. *Carbon*, V. 54, p. 454-459, 2013.
 13. BERMAN, D., ERDEMIR, A., SUMANT, A.V.: Reduced Wear and Friction Enable by Graphene Layers on Sliding Steel Surfaces in Dry Nitrogen. *Carbon*, V. 59, p. 167-175, 2013.
 14. BHUSHAN, B., GUPTA, B.K.: Handbook of Tribology: Materials, Coating and Surface Treatments. McGraw-Hill, p. 1088, 1991.
 15. BHUSHAN, B., MARTI, O.: Micro/Nanotribology. *Modern Tribology Handbook*, CRC Press, p. 518-533, 2001.
 16. BISHOP, N.W.M, WAY, L.: Vibration Fatigue Analysis in the Finite Element Environment. 1º Seminário Internacional de Fadiga da SAE Brasil, 2000.

17. BISTAFA, S. R.: Acústica Aplicada ao Controle do Ruído; Edgard Blucher, p. 1-60, 2006.
18. BONNEN J.J.F., CONLE, F.A., CHU, C.C.: Biaxial Torsion – Bending Fatigue of SAE Axle Shaft, Recent Development in Fatigue Technology. Russel A.Chernenkoff and John J. Bonnen, p. 31-50, 1999.
19. BOWDEN, F.P., TABOR, D.: The Friction and Lubrication of Solids Part II. Clarendon Press, p.186-193, 1964.
20. BRABAZON D., RAFFER, A.: Advanced Characterization Techniques for Nanostructures. Emerging Nanotechnologies for Manufacturing, Academic Press, p. 59-91, 2009.
21. BRINES, R.S.: Full Vehicle Testing, In: Automotive Buzz, Squeak and Rattle. Elsevier, p. 113-130, 2012.
22. BRIZON, C.J.S.: Metodologia para Avaliação e Determinação de Índices de Conforto Acústico em Engenharia Automobilística. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, 2012.
23. BRIZON, C.J.S., MEDEIROS, E.B.: Combining Subjective and Objective Assessments to Improve Acoustic Comfort Evaluation of Motor Cars. Applied Acoustics, V. 73, p. 913-920, 2012.
24. BRÜEL & KJAER, SoNoScout NVH Binaural Recording and Analysis System, Type 3653-A Brüel & Kjaer, 2008, p.3, disponível no site http://www.bksv.com/NewsEvents/Waves/Waves_2010_issue1/SonoScoutTrams.aspx.

25. BRYANT, P.J., GUTSHALL, P.L., TAYLOR, L.H.: A Study of Mechanisms of Graphite Friction and Wear. *Wear*, V. 7, p. 118-119, 1964.
26. CHANDRIKA, U.K., KIM, J.: Development of a New Squeak and Rattle Detection Algorithm. SAE International Paper 2009-01-2111, 2009.
27. CHEN F., TRAPP, M.: Overview on Vehicle Buzz, Squeak and Rattle, In: *Automotive Buzz, Squeak and Rattle*. Elsevier, p. 1-27, 2012.
28. DAAMS H.: Squeak and Rattle Prevention in the Design Phase Using a Pragmatic Approach. SAE International Paper 2009-26-051, 2009.
29. DONG, L., CHEN, Q.: Properties, Synthesis, and Characterization of Graphene. *Frontiers of Materials Science in China*, V.4, p. 45-51, 2010.
30. DRESSELHAUS, M.S., JORIO, A., HOFMANN, M., DRESSELHAUS, G., SAITO, R.: Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. *Nanoletters*, V. 10, p. 751-758, 2010.
31. DUPONT, disponível no site http://www2.dupont.com/Plastics/en_US/pfo/hytrel_literature.html.
32. DUNNE, G., WHEELER, A., JENNINGS, P.: The Identification of Powertrain Sound Quality Target Sounds, *Proceedings of Inter-Noise*, 2000.
33. ERDEMIR, A., DONNET, C.: Solid Lubricants and Self-Lubricating Films, In: *Modern Tribology Handbook*; Bhushan, B., CRC Press, p. 799-802, 2001.
34. FAHY, F.: *Foundations of Engineering Acoustics*, Elsevier, 2001.

35. FERRARI, A. C., MEYER, J. C., SCARDACI, V., CASIRAGHI, C., LAZZERI, M., MAURI, F., PISCANEC, S., JIANG, D., NOVOSELOV, K. S., ROTH, S., GEIM, A. K.: Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Physical Review Letters*, V. 97, p. 187401-9, 2006.
36. FERREIRA, S.E., BRACARENSE, A.Q.: Development of a Bench Durability Test to the Exhaust Attachment System, SAE International Paper 2010-36-0005, 2010.
37. FILLETER T., McCHESNEY J. L., BOSTWICK A., ROTENBERG E., EMTSEV K. V., SEYLLER T., HORN K., BENNEWITZ R.: Friction and Dissipation in Epitaxial Graphene Films. *Physical Review Letters*. V. 102, p. 086102-1-4, 2009.
38. FISCHER, H.: Polymer Nanocomposites: from Fundamental Research to Specific Applications. *Material Science and Engineering: C*, V. 23, p. 763-772, 2003.
39. FRANK, I.W., TANENBAUM, D.M., VAN DER ZANDE, A.M., McEUEEN, P.L.: Mechanical Properties of Suspended Graphene Sheets. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, V. 25, p. 2558-2562, 2007.
40. FRY, J., JENNINGS, P., WILLIAMS, R., DUNNE, G.: Understanding How Customers Make Their Decisions on Product Sound Quality. 33rd International Congress and Exposition on Noise Control Engineering – Internoise, 2004.
41. FUKUSHIMA, H., DRZAL, L.T.: Graphite Nanoplatelets as Reinforcements for Polymers: Structural and Electrical Properties. *Proceedings of the 17th Annual Conference of the American Society for Composites*, Purdue University, p. 1-9, 2003.
42. GEIM, A.K., NOVOSELOV, K.S.: The Rise of Graphene. *Nature Materials*, V. 6, p.

183-191, 2007.

43. GREENWOOD, J.A., TRIPP, J.: The Elastic Contact of Rough Spheres. *Journal of Applied Mechanics, Transactions ASME*, p. 153-159, 1976.
44. GREENWOOD, J.A., WILLIAMSON J.B.P.: Contact of Nominally Flat Surfaces. *Proceedings the Royal of Society of London A*, V. 295, p. 300-319, 1966.
45. HAI-DOU W., BIN-SHI X., JIA-JUN L., DA-MING Z.: The Tribological Properties of Solid Lubrication Graphite Coatings Prepared by a Sol-gel Method. *Carbon*, V. 43, p. 2013-2032, 2005.
46. HANKE, L. D.: *Handbook of Analytical Methods for Materials*. Materials Evaluation and Engineering Inc., p. 7-54, 2010.
47. HEULER, P., KLÄTSCHKE, H.: Generation and Use of Standardised load Spectra and Load-Time Histories. *International Journal of Fatigue*, V. 27, p. 974-990, 2005.
48. HOLMAN, J.P.: *Experimental Methods for Engineers*. 6 ed. New York: McGraw-Hill, 1994.
49. HOUJOH, H., UMEZAWA, K.: The Sound Radiated from Gears. *Transactions Japan Society of Mechanical Engineers*, V. 52, p. 2463-2471, 1986.
50. HUANG, H. D., TU, J. P., GAN, L. P., LI, C. Z.: An Investigation on Tribological Properties of Graphite Nanosheets as Oil Additive. *Wear*, V. 261, p. 140-144, 2006.
51. HUTCHINGS, I. M.: *Wear and Lubrication*. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, p. 9551-9556, 2001.

52. HUTCHINGS, I. M.: Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials. CRC Press, p. 55-70, 1992.
53. ILYIN, A., GUSEINOV, N., NIKITIN, A., TSYGANOV, I.: Characterization of Thin Graphite Layers and Graphene by Energy Dispersive X-ray Analysis. *Physica E*, v.42, p. 2078-2080, 2010.
54. IP239: Determination of Extreme Pressure and Anti-Wear Properties of Lubricating Fluids and Greases – Four-Ball Method – European Conditions.
55. JAKOBSEN, J.: On Damping of Railway Brake Squeal. *Noise Control Engineering Journal*, V. 27, p. 46-51, 1986.
56. JONES JR., W.R., JANSEN, M.J.: Space Tribology, in: *Modern Tribology Handbook*. CRC Press, p. 1080-1084, 2001.
57. KELLY, A.: Composites in Context. *Composites Science and Technology*, v. 23, p. 171-199, 1985.
58. KIM, K.S., ZHAO, Y., JANG, H., LEE, S.Y., KIM, J.M., KIM, K.S., AHN, J.H., KIM, P., CHOI, J.Y., HONG, H.H.: Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes. *Nature*, V. 457, p.706-710, 2009.
59. KIM, K., LEE, H., LEE, C., LEE, S., JANG, H., AHN, J., KIM, J., LEE, H.: Chemical Vapor Deposition-Grown Graphene: The Thinnest Solid Lubricant. *ACS Nano*, V. 5, p. 5107-5114, 2011.
60. KINSLER, L.E., FREY, A.R., COPPENS, A.B., SANDERS, J.V.: *Fundamental of Acoustics*, John Wiley & Sons, Inc, 567p., 2000.

61. KLINE, S.J., McCLINTOCK, F.A.: Describing Uncertainties in Single Sample Experiments, *Mechanical Engineering*, V. 75, p. 3-8, 1953.
62. KOO, J.H.: *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications*. McGraw-Hill, p. 79-82, 2006.
63. KOO, J. H., LAO S. C., LEE J., CHEN D. Z., LAM C., YONG W., LONDA M. , PILATO L. A.: Morphology and Thermal Characterization of Nanographene Platelets. *Journal Materials Science*, V. 46, p. 3583-3589, 2011.
64. KUMAR, N., DASH, S., TYAGI, A. K., RAJ, B.: Super Low to High Friction of Turbostratic Graphite Under Various Atmospheric Test Conditions. *Tribology International*, V. 44, p. 1969-1978, 2011.
65. KWON O.J., LEE H.S.: A Study on the Evaluation Process of Rattle Noise Considering the Signal Characteristics in Frequency and Time Domain. *SAE International Paper 2005-01-2543*, 2005.
66. LEE, C., WEI, X., KYSAR, J.W., HONE, J.: Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, V. 321, p. 385-388, 2008.
67. LEE H., LEE N., SEO Y., EOM J., LEE S. W.: Comparison of Frictional Forces on Graphene and Graphite. *Nanotechnology*, V. 20, p. 325701-325706, 2009.
68. LIN, L.Y., KIM, D.E., KIM, W.K., JUN, S.C.: Friction and Wear Characteristics of Multi-layer Graphene Films Investigated by Atomic Force Microscopy. *Surface Coating and Technology*, V. 205, p. 4864-4869, 2011.
69. LIN, J., WANG, L., CHEN, G.: Modification of Graphene Platelets and Their

- Tribological Properties as a Lubricant Additive. *Tribology Letters*. V. 41, p. 209-215, 2011.
70. LIU, W., CHEN, S.: An Investigation of the Tribological Behavior of Surface-Modified ZnS Nanoparticles in Liquid Paraffin. *Wear*, V. 238, p. 120-124, 2000.
71. LIU, F., MING, P.B., LI, J.: *Ab initio* Calculation of Ideal Strength and Phonon Instability of Graphene Under Tension. *Physical Review B*, V. 76, p. 064120-064127, 2007.
72. LU, H. F., FEI, B., XIN, J. H., WANG, R. H., LI, K., GUAN, W. C.: Synthesis and Lubricating Performance of a Carbon Nanotube Seeded Miniemulsion. *Carbon*, V. 45, p. 936-942, 2007.
73. LUO, J., DANIEL, I.M.: Characterization and Modeling of Mechanical Behaviour of Polymer/Clay Nanocomposites. *Composites Science and Technology*, V. 63, p. 1607-1616, 2003.
74. LYON, R.: Product Sound Quality, Goals and Methods. SAE Conference on Automotive Noise, Vibration and Harshness, 1999.
75. MALARD, L.M., PIMENTA, M.A., DRESSELHAUS G., DRESSELHAUS, M.S.: Raman Spectroscopy in Graphene. *Physics Reports*, V. 473, p. 51-87, 2009.
76. MATSUHISA, H., SATO, S.: Noise from Circular Stone-Sawing Blades and Theoretical Analysis of Their Flexural Vibration. *Noise Control Engineering Journal*, p. 96-102, 1986.
77. MIYOSHI, K., STREET JR., K. W., VANDER WAL, R. L., ANDREW, R., SAYIR, A.: Solid Lubricant by Multiwalled Carbon Nanotubes in Air and in Vacuum.

Tribology Letters, V. 19, p. 191-201, 2005.

78. MOOG, disponível no site <http://www.moog.com/markets/automotive/automotive-test-and-simulation/automotive-structural-testing/4-poster-test-rig>.
79. MOREIRA, L. M.: Raman Spectroscopy of Graphene: Probing Phonons, Electrons and Electron-Phonon Interactions. Tese de Doutorado em Física, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, 2009.
80. NACIONAL DE GRAFITE, Relatórios internos ref. EMS 1227, SEM 635, SEM 1893.
81. MITTAL, V.: Characterization Techniques for Polymer Nanocomposites. Wiley-VCH Verlag & Co., p. 1-3, 2012.
82. NIETO, A., LAHIRI, D., AGARWAL, A.: Synthesis and Properties of Bulk Graphene Nanoplatelets Consolidated by Spark Plasma Sintering. Carbon, V. 50, p. 4068-4077, 2012.
83. NOR, M. J.M., FOULADI, M.H., NAHVI, H., ARIFFIN, A.K.: Index for Vehicle Acoustical Comfort Inside a Passenger Car. Applied Acoustics, V. 69, p. 343-353, 2008.
84. PCB, disponível no site <http://www.pcb.com/Accelerometers/Triaxial/PiezoelectricAccelerometers>.
85. PETERSON, C., WIESLANDER, C., EISS, N.S.: Squeak and Rattle Properties of Polymeric Materials. SAE International Paper 1999-01-1860, 1999.

86. PETRONAS, disponível no site http://www.novumdistribuidora.com.br /produtos/lubrificantes/petronas/item/download/13_3c327f997dd31c2b3897044b19aa5302 apostila Petronas, 2014.
87. POOT, M., VAN DER ZANT, H.S.J.: Nanomechanical Properties of Few-Layer Graphene Membranes. *Applied Physics Letters*, V. 92, p. 063111-4, 2008.
88. RAO, C.N.R., SUBRAHMANYAM, K.S., MATTE, H.S.S.R., ABDULHAKEEM, B., GOVINDARAJ, A., DAS, B., KUMAR, P., GHOSH, A., LATE, D.: A Study of the Synthetic Methods and Properties of Graphenes. *Science and Technology of Advanced Materials*, V. 11, p. 1-15, 2010.
89. RAPOPORT L., NEPOMNYASHCHY O., LAPSKER I., VERDYAN A., MOSHKOVICH A., FELDMAN Y., TENNE R.: Behavior of Fullerene-like WS2 Nanoparticles Under Severe Contact Conditions. *Wear*, V. 259, p. 703-707, 2005.
90. SCHNEIDER, M., WILHELM, M., ALT, N.: Development of Vehicle Sound Quality-Targets and Methods. SAE International Paper 951283, 1995.
91. SEIREG, A.A.: Friction and Lubrication in Mechanical Design. Marcel Dekker, 1998.
92. SENATORE, A., D'AGOSTINO, V., PETRONE, V., CIAMBELLI, P., SARNO, M.: Graphene Oxide Nanosheets as Effective Friction Modifier for Oil Lubricant: Materials, Method sans Tribology Results. *ISRN Tribology*, article ID 425809, 2013.
93. SHIN, K., HAMMOND, J.: Fundamentals of Signal Processing for Sound and Vibration Engineers. John Wiley & Sons, p. 17-61, 2008.

94. SHIN, Y.J., WANG, Y., HUANG, H., KALON, G., WEE, A.T.S., SHEN, Z., BHATIA, C.S., YANG, H.: Surface-Energy Engineering of Graphene. *Langmuir*, V. 26, p. 3798-3802, 2010.
95. SINGH, R.P., ZHANG, M., CHAN, D.: Toughening of a Brittle Thermosetting Polymer: Effects of Reinforcement Particle Size and Volume Fraction. *Journal of Materials Science*, V. 37, p. 781-788, 2002.
96. SONG, J.H., HUH, H., HAHN, H.T.: Stress Evaluation of Nanocomposites with Nanoplatelets. *Proceedings of the 14th International Conference on Composites Materials*, Paper no. 512c, 2003.
97. TAO X., JIAZHENG Z., KANG X., The Ball-bearing Effect of Diamond Nanoparticles as an Oil Additive. *Journal of Physics D: Applied Physics*, V. 29, p. 2932-2937, 1996.
98. TAUBE, K., BEWILOGUA K.: Thin Films: Tribology. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, p. 9286-9293, 2001
99. THOSTENSON, E.T., LI, C., CHOU, T.W.: Nanocomposites in Context. *Composites Science and Tecnology*, V. 65, p. 491-516, 2005.
100. TRAPP, M., PIERZECKI, R.: Squeak and Rattle Behavior of Elastomers and Plastics: Effect of Normal Load, Sliding Velocity and Environment. *SAE International*, Paper 2003-01-1521, 2003.
101. TRAPP, M., PIERZECKI, R.: Squeak and Rattle Behavior of Filled Thermoplastics: Effect of Filler Type and Content on Acoustic Behavior, *SAE International*, Paper

2005-01-2542, 2005.

- 102.**VAIA, R.A., TOLLE, T.B., SCHMITT, G.F., IMESON, D., JONES, R.J.,
Nanoscience and Nanotechnology – Materials Revolution for the 21st Century.
SAMPE Journal, V. 37, p. 24-31, 2001.
- 103.**VAN DUYNE, R.P., HAYNES, C.L.: Raman Spectroscopy. Encyclopedia of
Physical Science and Technology, Elsevier Science, p. 845-866, 2003.
- 104.**VIDAL, F.A.C., PALMA, E.S.: Fatigue Damage on Vehicle's Body Shell: A
Correlation Between Durability and Torsion Tests. SAE International, Paper 2001-
01-1100, 2001.
- 105.**WANG, Z.L.: Characterization of Nanophase Materials. Wiley-Vch, p.13-36, 2000.
- 106.**WEI, C.Y., SRIVASTAVA, D.: Nanomechanics of Carbon Nanofibers: Structural
and Elastic Properties. Applied Physics Letters, V. 85, p. 2208-2210, 2004.
- 107.**WENDLANDT, W.W.: Thermal Analysis. John Wiley & Sons, p.139-151, 1986.
- 108.**WETZEL, B., HAUPERT, F., ZHANG, M. Q.: Epoxy Nanocomposites with High
Mechanical and Tribological Performance. Composites Science and Tecnology, V.
63, p. 2055-2067, 2003.
- 109.**YOUNG, R.J., KINLOCH, I.A., GONG, L., NOVOSELOV, K.S.: The Mechanics of
Graphene Nanocomposites: A Review. Composites Science and Tecnology, V. 72, p.
1459-1476, 2012.
- 110.**XIONG, J.J., SHENOI, R.A.: A Load History Generation Approach for Full-Scale

Accelerated Fatigue Tests. *Engineering Fracture Mechanics*, V. 75, p. 3226-3243, 2007.

111.ZHANG Z. F., LIU W. M., XUE Q. J.: The Tribological Behaviors of Succinimide-Modified Lanthanum Hydroxide Nanoparticles Blended with Zinc Dialkyldithiophosphate as Additives in Liquid Paraffin. *Wear*, V.248, p. 48-54, 2001.

112.ZHANG, W., XU, B., TANAKA, A., KOGA, Y.: Friction Behavior of Vertically Alligned Carbon Nanotubes Films. *Carbon*, V. 47, p. 926-929, 2009.

113.ZHOU, J., WU, Z., ZHANG, Z., LIU, W., DANG, H.: Study on an Antiwear and Extreme Pressure Additive of Surface Coated LaF₃ Nanoparticles in Liquid Paraffin, *Wear*, V. 249, p. 333-337, 2001.

114.ZHU, Y., MURALI, S., CAI, W., LI, X., SUK, J. W., POTTS, J. R., RUOFF, R. S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, V. 22, p. 3906-3924, 2010.

ANEXO A

A.1 Análise de incerteza

Nesta seção serão determinadas as incertezas das medições das provas tribológicas (IPT), utilizando a metodologia de Kline e McClintock (1953). A incerteza das medições do coeficiente de atrito realizada no *Four-ball* é especificada pelo fabricante como sendo 0,5%. Para o cálculo da incerteza foi utilizada a seguinte equação:

$$IPT = x_m \cdot 0,5\% \quad (A.1)$$

A TAB. A.1 apresenta os resultados das medições realizadas durante prova de determinação do coeficiente de atrito em função do tempo, utilizando MBO, NGP-4 e NGP-4-EX, na prova *Four-ball* utilizando equipamento Falex. Devido a quantidade muito elevada de dados coletados nas medições optou-se por mostrar apenas um resumo das mesmas. Os resultados demonstraram MBO com média de $\mu=0,18$, desvio padrão 0,008 e incerteza IPT=0,0009. Já o NGP-4 apresentou média de $\mu=0,165$, desvio padrão 0,002 e incerteza IPT=0,0008. A NGP-4-EX apresentou média de $\mu=0,155$, desvio padrão 0,003 e incerteza IPT=0,0007.

ANEXO A

MBO	NGP-4-EX	NGP-4	0.13833	0.14689	0.16926	0.13387	0.14908	0.16792	0.13691	0.14986	0.1644	0.13821	0.15349	0.16138
0.13071	0.13388	0.1733	0.14219	0.14792	0.17117	0.13475	0.1493	0.16712	0.13675	0.15065	0.16325	0.14029	0.1508	0.16108
0.13173	0.13393	0.17113	0.13787	0.14724	0.16616	0.13296	0.14919	0.1684	0.13741	0.14978	0.16425	0.13722	0.15089	0.16032
0.12963	0.13519	0.1739	0.14111	0.14637	0.16858	0.13564	0.14942	0.16508	0.13673	0.14922	0.16426	0.13741	0.15189	0.16062
0.13261	0.13214	0.16955	0.13785	0.14712	0.16633	0.13401	0.14943	0.16961	0.13963	0.14822	0.16362	0.13721	0.15014	0.16205
0.13085	0.1349	0.17497	0.14044	0.14661	0.17032	0.13336	0.14963	0.16885	0.13861	0.14966	0.16262	0.13681	0.15186	0.16251
0.13095	0.13204	0.17537	0.13653	0.14661	0.16901	0.13522	0.14982	0.168	0.1386	0.15321	0.16327	0.13801	0.15063	0.15985
0.13153	0.13723	0.17331	0.14044	0.14589	0.1685	0.13677	0.15023	0.16688	0.13743	0.14957	0.16493	0.13774	0.15128	0.15915
0.13285	0.133	0.16973	0.13812	0.14697	0.16719	0.13697	0.14975	0.16731	0.13797	0.1532	0.16388	0.13826	0.1522	0.16138
0.13328	0.13642	0.17613	0.14032	0.14528	0.17137	0.13812	0.14862	0.16712	0.13718	0.1512	0.16448	0.13686	0.15324	0.16001
0.13409	0.13353	0.17171	0.13901	0.14731	0.16756	0.13858	0.14782	0.16535	0.13689	0.15312	0.16329	0.13734	0.1507	0.15975
0.13432	0.13578	0.17145	0.14061	0.14593	0.1734	0.13924	0.14958	0.16657	0.13693	0.15102	0.16516	0.13707	0.15292	0.15989
0.13392	0.13503	0.16926	0.13963	0.14632	0.16758	0.13929	0.1493	0.16764	0.13873	0.15164	0.16196	0.1362	0.15336	0.1606
0.13329	0.13719	0.17352	0.14059	0.1464	0.1693	0.13825	0.15038	0.16551	0.13873	0.15035	0.16172	0.13731	0.15234	0.16221
0.13316	0.13693	0.16926	0.13914	0.14649	0.1702	0.14198	0.14923	0.16807	0.1386	0.1524	0.16007	0.13758	0.15289	0.16302
0.13427	0.13512	0.17073	0.13921	0.14798	0.16906	0.14068	0.14969	0.16738	0.14178	0.15071	0.16432	0.13568	0.15023	0.16004
0.13651	0.13885	0.17351	0.13977	0.14699	0.17057	0.13888	0.14997	0.16561	0.14092	0.15216	0.16416	0.13702	0.15252	0.1607
0.13373	0.13444	0.17732	0.13701	0.14708	0.16722	0.13892	0.15026	0.16589	0.13987	0.15305	0.16603	0.13717	0.15177	0.16297
0.13563	0.1383	0.17279	0.14067	0.14716	0.16987	0.13797	0.15053	0.16783	0.1406	0.15104	0.16608	0.13701	0.15257	0.16138
0.13574	0.1371	0.1676	0.13845	0.14824	0.16824	0.13576	0.15067	0.16565	0.1413	0.15348	0.1623	0.13645	0.15039	0.16222
0.13606	0.13822	0.17038	0.14068	0.14737	0.1697	0.13706	0.14875	0.16599	0.14101	0.15248	0.16275	0.13713	0.15277	0.15993
0.1354	0.13774	0.17217	0.1386	0.14572	0.16849	0.13637	0.15145	0.16457	0.13901	0.15289	0.16199	0.13594	0.15138	0.16271
0.13694	0.13805	0.17205	0.14109	0.14729	0.16931	0.13643	0.14749	0.1648	0.13954	0.15362	0.16274	0.13829	0.15053	0.15979
0.13624	0.13715	0.17305	0.13758	0.14577	0.16802	0.13498	0.14989	0.16627	0.13758	0.15057	0.16024	0.13717	0.15289	0.16258
0.13645	0.13936	0.17444	0.13948	0.14557	0.1684	0.13574	0.14896	0.16388	0.13853	0.1524	0.16123	0.13697	0.15193	0.16084
0.13669	0.13837	0.17382	0.13697	0.14695	0.16784	0.13727	0.14955	0.16373	0.13995	0.15192	0.1614	0.13731	0.15243	0.16432
0.13824	0.13841	0.17069	0.13971	0.14902	0.16973	0.13683	0.14945	0.16485	0.13775	0.1524	0.16242	0.13775	0.151	0.15857
0.13715	0.13767	0.17201	0.13738	0.14601	0.16782	0.13616	0.15015	0.16599	0.1383	0.15136	0.16154	0.13677	0.15275	0.16235
0.14024	0.13906	0.17355	0.13881	0.14636	0.1691	0.13802	0.15045	0.16584	0.13948	0.15284	0.16079	0.13628	0.15102	0.16147
0.1359	0.13693	0.17172	0.13828	0.14775	0.16836	0.13662	0.14995	0.16424	0.13905	0.15261	0.16154	0.13742	0.15222	0.1627
0.1375	0.14048	0.17372	0.13797	0.1471	0.16915	0.13698	0.14981	0.16473	0.13998	0.15188	0.16297	0.13641	0.15189	0.15706
0.13479	0.13683	0.16909	0.13809	0.14582	0.17157	0.13642	0.15035	0.16577	0.1367	0.15129	0.16166	0.13783	0.15164	0.16303
0.13906	0.14063	0.1734	0.1387	0.14753	0.16945	0.1355	0.15013	0.16342	0.13722	0.15066	0.16071	0.1363	0.1503	0.15916
0.13697	0.13703	0.17065	0.13828	0.14679	0.17088	0.13534	0.15014	0.16331	0.13769	0.14919	0.16011	0.13779	0.15261	0.16043
0.13817	0.1402	0.1703	0.1365	0.14684	0.16853	0.13459	0.15017	0.16243	0.13701	0.1526	0.16254	0.13506	0.14943	0.15893
0.13504	0.1377	0.17052	0.13832	0.14741	0.16895	0.13491	0.14883	0.16289	0.13885	0.14969	0.16106	0.13671	0.15089	0.1604
0.13853	0.14167	0.17382	0.1359	0.14736	0.17029	0.1349	0.15093	0.1641	0.13812	0.15225	0.16205	0.13619	0.14991	0.15975
0.13642	0.14013	0.17149	0.13651	0.14733	0.17049	0.13722	0.14974	0.16357	0.13898	0.14951	0.16263	0.13865	0.15154	0.16142
0.13878	0.1415	0.17521	0.1361	0.14687	0.16969	0.13606	0.14942	0.16396	0.13669	0.15307	0.16408	0.13936	0.1507	0.16016
0.13769	0.14023	0.17211	0.13745	0.14986	0.16921	0.13894	0.15037	0.16278	0.13945	0.14985	0.16593	0.13565	0.15225	0.16124
0.13977	0.14124	0.17113	0.13909	0.14693	0.17073	0.13709	0.15017	0.16364	0.13777	0.1515	0.16293	0.1444	0.14962	0.15915
0.13916	0.13876	0.17002	0.13753	0.14804	0.16886	0.13989	0.14945	0.16353	0.13858	0.15081	0.16325	0.14411	0.15122	0.15909
0.13937	0.14272	0.17243	0.13658	0.14729	0.16986	0.13627	0.15218	0.16146	0.13809	0.15218	0.16225	0.13989	0.15029	0.15781
0.13868	0.13912	0.16997	0.13685	0.14704	0.16991	0.13632	0.14782	0.16357	0.13665	0.15162	0.16233	0.14421	0.1497	0.16122
0.14143	0.14219	0.17089	0.13645	0.14827	0.16986	0.13547	0.15132	0.16422	0.13786	0.15244	0.16281	0.13989	0.1513	0.15985
0.13868	0.14001	0.16857	0.13606	0.14719	0.17229	0.13646	0.14766	0.16469	0.13755	0.1508	0.16255	0.14445	0.15157	0.15991
0.14036	0.14216	0.17091	0.13622	0.14619	0.17137	0.13654	0.14483	0.16377	0.13715	0.1508	0.16311	0.14009	0.15211	0.15979
0.13844	0.14134	0.16802	0.1358	0.14648	0.17009	0.13794	0.14867	0.16353	0.13881	0.15059	0.16311	0.14267	0.15259	0.15906
0.13932	0.14252	0.17029	0.13586	0.14855	0.17056	0.13431	0.15214	0.16303	0.13822	0.1508	0.16249	0.1413	0.15129	0.15929
0.13904	0.14024	0.1676	0.13579	0.14585	0.16807	0.13737	0.14864	0.16384	0.13729	0.14862	0.16482	0.14399	0.15245	0.16013
0.13989	0.14362	0.16894	0.13551	0.14908	0.16673	0.1348	0.1517	0.16281	0.13715	0.15154	0.16249	0.1396	0.14974	0.15872
0.1391	0.13928	0.17022	0.13464	0.14778	0.16756	0.13608	0.14783	0.16676	0.13777	0.14961	0.16364	0.14143	0.15035	0.15907
0.13861	0.14339	0.17006	0.13486	0.14705	0.16731	0.13226	0.15186	0.16601	0.1381	0.15339	0.16186	0.14004	0.15248	0.15857
0.13821	0.14088	0.16894	0.135	0.14762	0.16859	0.13608	0.14796	0.16641	0.13814	0.15007	0.16206	0.14119	0.15157	0.15941
0.14031	0.14389	0.16982	0.13482	0.14623	0.16743	0.13416	0.15098	0.16266	0.13758	0.15267	0.16243	0.14008	0.15176	0.15964
0.13959	0.13977	0.16887	0.13586	0.14603	0.16464	0.13159	0.14955	0.16521	0.13704	0.14999	0.16289	0.13984	0.15006	0.16195
0.14047	0.14425	0.1677	0.1346	0.14979	0.16803	0.13463	0.152	0.16321	0.13741	0.15373	0.16217	0.1423	0.15244	0.1588
0.14009	0.14116	0.16901	0.13443	0.14641	0.16819	0.1379	0.14804	0.16353	0.14009	0.14708	0.16226	0.14222	0.15033	0.16043
0.14067	0.14433	0.17276	0.13472	0.15063	0.16836	0.13427	0.15093	0.16358	0.13884	0.15352	0.15996	0.14099	0.15178	0.15854
0.1406	0.14032	0.16997	0.13552	0.14613	0.16617	0.13721	0.14741	0.16617	0.14099	0.14922	0.16484	0.14119	0.15259	0.15996
0.14155	0.14533	0.1714	0.13548	0.15093	0.16577	0.13371	0.14783	0.1644	0.13893	0.1524	0.16134	0.14113	0.15114	0.1594
0.14104	0.14033	0.16946	0.13465	0.14668	0.16592	0.13751	0.14871	0.16527	0.14039	0.14925	0.16398	0.14204	0.14987	0.1611
0.14051	0.14422	0.17253	0.13612	0.14819	0.16547	0.13463	0.14851	0.164	0.13681	0.1526	0.16289	0.1398	0.15201	0.15988
0.13999	0.14223	0.16925	0.13479	0.14712	0.16571	0.13796	0.1491	0.16519	0.14051	0.15105	0.16457	0.14029	0.15062	0.15916
0.14049	0.14359	0.17012	0.13551	0.15054	0.16724	0.1346	0.15114	0.16456	0.13781	0.1519	0.15991	0.13908	0.1503	0.15764
0.14187	0.14135	0.17094	0.13645	0.14806	0.16728	0.13854	0.14937	0.16727	0.14039	0.15177	0.16111	0.13877	0.1485	0.15685
0.14151	0.14346	0.16942	0.13572	0.15205	0.1678	0.13412	0.15006	0.16295	0.13705	0.15085	0.15897</			

ANEXO A

0.13836	0.15035	0.16386	0.13701	0.15464	0.15491	0.14132	0.15264	0.15752	0.15074	0.15436	0.15466	0.14874	0.1553	0.15679
0.13973	0.15377	0.16317	0.13894	0.15172	0.15422	0.14278	0.15303	0.1552	0.14708	0.15277	0.15821	0.14814	0.15547	0.15226
0.13765	0.15018	0.16229	0.13816	0.15272	0.15356	0.14154	0.15217	0.16055	0.14883	0.15438	0.15905	0.147	0.15559	0.15439
0.13853	0.15353	0.16072	0.1384	0.15373	0.15124	0.1398	0.15355	0.15579	0.14882	0.15176	0.15832	0.14661	0.15591	0.15205
0.1385	0.14981	0.16473	0.13916	0.15253	0.15247	0.14073	0.15256	0.15462	0.14846	0.15599	0.16079	0.14708	0.15613	0.15365
0.14091	0.15316	0.16555	0.14182	0.15251	0.1534	0.13888	0.15157	0.15456	0.14832	0.15193	0.16203	0.14594	0.15593	0.15208
0.1383	0.15197	0.16587	0.14198	0.15365	0.15379	0.14065	0.1518	0.15571	0.149	0.15484	0.1643	0.14752	0.1548	0.15393
0.14012	0.155	0.1664	0.14274	0.15226	0.15292	0.13897	0.15273	0.15464	0.14752	0.15067	0.16744	0.1499	0.15498	0.15226
0.14	0.15053	0.16855	0.14182	0.15499	0.15718	0.14045	0.15472	0.15455	0.15113	0.15575	0.16619	0.1483	0.15428	0.15359
0.14057	0.15482	0.16541	0.13933	0.15307	0.15428	0.14362	0.15263	0.15479	0.14959	0.15224	0.16329	0.14774	0.15625	0.15059
0.13912	0.1486	0.16449	0.1416	0.15416	0.15383	0.14306	0.15264	0.15717	0.15364	0.15442	0.16018	0.1455	0.15555	0.15134
0.14055	0.15415	0.16498	0.13804	0.15269	0.15157	0.13995	0.15248	0.15347	0.14949	0.15134	0.161	0.14581	0.15528	0.15385
0.13675	0.14916	0.16541	0.14242	0.15478	0.15373	0.14182	0.15172	0.15435	0.15221	0.1536	0.16059	0.14594	0.15611	0.15221
0.13766	0.15388	0.16167	0.13883	0.15385	0.15005	0.14053	0.15063	0.15328	0.14872	0.153	0.16027	0.14739	0.15627	0.15177
0.13761	0.15006	0.16198	0.14566	0.15397	0.15257	0.14347	0.15188	0.15212	0.14815	0.15631	0.15741	0.14565	0.15536	0.15351
0.13786	0.15257	0.16347	0.14448	0.15404	0.15273	0.14215	0.15178	0.15166	0.14671	0.15255	0.1588	0.15096	0.15694	0.15093
0.13778	0.15058	0.16442	0.14393	0.1551	0.15383	0.14367	0.15229	0.15443	0.14594	0.15637	0.15707	0.14978	0.15571	0.15296
0.13866	0.15412	0.1619	0.14349	0.15458	0.15112	0.14254	0.15344	0.15124	0.1441	0.15335	0.15718	0.14986	0.15478	0.15118
0.13844	0.14993	0.16164	0.14381	0.15556	0.15265	0.1404	0.1541	0.15452	0.14681	0.15577	0.15643	0.14847	0.15579	0.15399
0.13813	0.15395	0.16235	0.14116	0.15275	0.15212	0.14124	0.15232	0.15528	0.14752	0.15375	0.1584	0.14951	0.15503	0.15268
0.13642	0.15047	0.16294	0.14414	0.15491	0.15291	0.14218	0.15304	0.15363	0.14844	0.15491	0.15762	0.14788	0.15556	0.15357
0.13734	0.1545	0.16281	0.14103	0.15291	0.15096	0.14252	0.15118	0.15288	0.14963	0.15359	0.15828	0.15089	0.15534	0.15015
0.13563	0.15141	0.16047	0.1446	0.15487	0.15269	0.14219	0.15422	0.15247	0.14908	0.15432	0.15647	0.14728	0.1557	0.15169
0.13659	0.15474	0.16156	0.14045	0.15412	0.15225	0.14024	0.15205	0.1516	0.14462	0.15418	0.15737	0.14908	0.15675	0.154
0.13639	0.15109	0.15987	0.14473	0.15503	0.15273	0.14172	0.15363	0.15414	0.15018	0.15686	0.15742	0.14613	0.15299	0.1543
0.13763	0.15349	0.16205	0.14263	0.15224	0.15307	0.142	0.15283	0.15126	0.14896	0.15483	0.1565	0.14906	0.15365	0.15285
0.13591	0.15092	0.16056	0.146	0.15486	0.15488	0.13908	0.15475	0.15336	0.1523	0.15356	0.15728	0.14768	0.15248	0.15428
0.13627	0.15333	0.1629	0.14234	0.15181	0.15377	0.14143	0.15094	0.15275	0.14922	0.15276	0.15607	0.15038	0.15414	0.15206
0.13747	0.15214	0.16103	0.1443	0.1536	0.15283	0.14049	0.15446	0.15112	0.15162	0.1538	0.15416	0.14762	0.15368	0.15587
0.13694	0.15392	0.16107	0.14143	0.15194	0.15422	0.14099	0.15078	0.15025	0.14782	0.15353	0.15817	0.15018	0.15451	0.15492
0.13914	0.1509	0.16138	0.14464	0.15544	0.15569	0.14174	0.15503	0.1507	0.14973	0.15411	0.15654	0.14552	0.15357	0.15331
0.13645	0.1492	0.16357	0.14493	0.15249	0.15539	0.14334	0.15182	0.15009	0.14747	0.15381	0.15821	0.14751	0.1536	0.15331
0.13705	0.15206	0.16258	0.14819	0.1543	0.15257	0.14223	0.15502	0.15173	0.15086	0.15257	0.15752	0.14863	0.15571	0.15299
0.13859	0.15295	0.16186	0.14374	0.15355	0.15205	0.14373	0.15173	0.14871	0.14752	0.15483	0.15768	0.15172	0.1536	0.15353
0.14079	0.15181	0.15749	0.14493	0.15395	0.14997	0.14433	0.15514	0.15307	0.14925	0.15162	0.15623	0.14929	0.15287	0.15239
0.14232	0.15496	0.16071	0.14402	0.15176	0.15383	0.14433	0.15297	0.15281	0.14612	0.15329	0.15903	0.15434	0.15506	0.15218
0.1416	0.15181	0.16087	0.14362	0.15391	0.15164	0.14175	0.15384	0.15446	0.14979	0.15181	0.15744	0.14864	0.15312	0.15292
0.13949	0.15345	0.16158	0.14055	0.15214	0.15198	0.14271	0.15319	0.15166	0.147	0.15313	0.15876	0.14974	0.15625	0.15292
0.13816	0.15277	0.16008	0.14099	0.15368	0.15141	0.14281	0.15393	0.15408	0.15092	0.1528	0.15627	0.14753	0.15344	0.15312
0.13774	0.15452	0.15928	0.14168	0.15122	0.15333	0.14136	0.15134	0.152	0.14578	0.1524	0.15881	0.14895	0.15482	0.15243
0.13953	0.15307	0.15729	0.14087	0.15488	0.15329	0.14096	0.15527	0.15177	0.14958	0.15299	0.15707	0.14639	0.15165	0.15324
0.13697	0.15463	0.16021	0.14048	0.15331	0.15285	0.14172	0.15241	0.15045	0.14652	0.15327	0.15781	0.14987	0.15681	0.15303
0.13697	0.15263	0.16017	0.1412	0.15534	0.15292	0.14453	0.15511	0.15367	0.15327	0.15348	0.1559	0.14794	0.15422	0.15299
0.13574	0.15205	0.1598	0.14033	0.15233	0.15491	0.14362	0.15304	0.15018	0.15092	0.15368	0.15817	0.15038	0.15651	0.15523
0.1375	0.15213	0.16019	0.14178	0.15523	0.15605	0.14536	0.15551	0.15316	0.14985	0.15301	0.1608	0.15003	0.15387	0.15669
0.13559	0.15341	0.15884	0.13921	0.15524	0.15761	0.14351	0.1549	0.15121	0.14834	0.15399	0.15968	0.15145	0.15418	0.15384
0.13667	0.15277	0.15711	0.14139	0.15462	0.15297	0.14294	0.15611	0.15571	0.14796	0.15377	0.15985	0.14627	0.15345	0.15109
0.13657	0.15435	0.15868	0.14051	0.15249	0.15601	0.14305	0.15217	0.1511	0.14733	0.153	0.16082	0.14896	0.15438	0.15269
0.13634	0.1516	0.15833	0.14001	0.15395	0.15412	0.14301	0.15629	0.15471	0.14993	0.15356	0.15949	0.14796	0.15212	0.15575
0.13576	0.15301	0.15893	0.13989	0.15181	0.15512	0.14588	0.15447	0.15075	0.14705	0.15639	0.15814	0.14819	0.15208	0.15685
0.13646	0.15327	0.15645	0.14016	0.15523	0.15264	0.14423	0.15503	0.1532	0.14983	0.15356	0.1586	0.1466	0.15197	0.15816
0.13528	0.15192	0.15559	0.1391	0.15182	0.15367	0.14488	0.15062	0.15476	0.14908	0.15422	0.15711	0.14828	0.15178	0.15818
0.13526	0.15276	0.15699	0.14258	0.15351	0.15373	0.14537	0.15647	0.15638	0.15066	0.15451	0.15997	0.14851	0.15113	0.15802
0.13508	0.15265	0.15699	0.13948	0.15159	0.15345	0.14501	0.15412	0.1514	0.14811	0.15426	0.15842	0.15045	0.15389	0.15589
0.13687	0.15188	0.15614	0.1404	0.1534	0.15204	0.14549	0.15546	0.15578	0.15086	0.15454	0.1576	0.14792	0.15241	0.15738
0.13556	0.15272	0.15563	0.14235	0.15177	0.15301	0.14639	0.15293	0.15308	0.14816	0.15315	0.16027	0.14943	0.15389	0.15448
0.13906	0.15225	0.15532	0.14521	0.1538	0.15403	0.14132	0.15511	0.15551	0.15208	0.15519	0.15597	0.14588	0.15418	0.15675
0.13622	0.15248	0.15418	0.1404	0.15221	0.15255	0.146	0.15279	0.15277	0.15153	0.15466	0.15793	0.14748	0.15301	0.15212
0.13775	0.15117	0.15446	0.13913	0.15481	0.15404	0.14342	0.15487	0.15721	0.15261	0.15507	0.15877	0.14619	0.15671	0.15646
0.13664	0.15297	0.15679	0.13973	0.15396	0.15601	0.14562	0.15312	0.15333	0.14933	0.15512	0.16107	0.14814	0.15486	0.1549
0.13731	0.15109	0.15911	0.13852	0.153	0.15523	0.14198	0.15498	0.15629	0.15341	0.15277	0.15841	0.1464	0.15506	0.1582
0.13538	0.15371	0.1619	0.13961	0.15292	0.15336	0.14697	0.15369	0.15637	0.15059	0.1538	0.16068	0.15169	0.15424	0.1542
0.14011	0.15153	0.16163	0.13857	0.15229	0.15463	0.14329	0.1549	0.1594	0.15089	0.15214	0.15522	0.14895	0.15397	0.15933
0.13635	0.1528	0.1602	0.13968	0.15237	0.15236	0.14689	0.1514	0.15407	0.14991	0.15488	0.15689	0.14739	0.15255	0.15997
0.13938	0.15173	0.15789	0.13908	0.15371	0.15474	0.14736	0.15363	0.15627	0.15166	0.15257	0.15467	0.14394	0.15488	0.16071
0.13685	0.15365	0.1584	0.13942	0.15479	0.15408	0.14798	0.15255	0.15531	0.15317	0.15371	0.15542	0.14799	0.155	0.15602
0.1421	0.1511	0.15764	0.13995	0.15415	0.15372	0.14413	0.15311	0.15665	0.15102	0.15226	0.15456	0.14707	0.1542	0

ANEXO A

0.13866	0.15375	0.15532	0.14199	0.15216	0.15542	0.14689	0.1555	0.15561	0.149	0.15573	0.16048	0.1571	0.15569	0.15384
0.13786	0.15092	0.15122	0.14029	0.15271	0.15321	0.14704	0.15348	0.15792	0.14858	0.15605	0.15829	0.15118	0.15452	0.15218
0.13991	0.15337	0.15452	0.14089	0.1518	0.15515	0.14946	0.15464	0.15702	0.14736	0.15502	0.15758	0.15041	0.15702	0.15233

0.147	0.15714	0.15277	0.14846	0.15571	0.15666	0.15176	0.16112	0.1542	0.15555	0.15715	0.15895	0.15691	0.16099	0.15777
0.14895	0.15621	0.1534	0.14481	0.15702	0.15291	0.15153	0.15838	0.15845	0.15681	0.15837	0.1554	0.15531	0.15943	0.15854
0.14628	0.15662	0.15285	0.14903	0.15695	0.15507	0.14959	0.1585	0.15711	0.16028	0.15912	0.15559	0.15419	0.16222	0.15758
0.14895	0.15448	0.1542	0.14823	0.15531	0.15623	0.14803	0.15907	0.15913	0.16442	0.15984	0.15341	0.15393	0.16052	0.16299
0.14615	0.15519	0.15309	0.1481	0.15665	0.16009	0.15507	0.15852	0.15566	0.15991	0.15754	0.15603	0.15848	0.16237	0.16252
0.15021	0.15344	0.15284	0.14748	0.15602	0.1526	0.15132	0.15909	0.15699	0.16084	0.16043	0.15271	0.1629	0.16229	0.16219
0.14719	0.15675	0.1542	0.14838	0.1573	0.1571	0.1478	0.15936	0.15336	0.15848	0.15826	0.15822	0.1541	0.16307	0.1625
0.15121	0.15859	0.15287	0.14759	0.15621	0.15406	0.14784	0.15816	0.15796	0.16095	0.1604	0.15508	0.15391	0.15939	0.16074
0.14997	0.15498	0.15446	0.14918	0.15629	0.15573	0.15224	0.15773	0.15487	0.15736	0.15818	0.15805	0.15253	0.16315	0.15935
0.14966	0.15174	0.15738	0.14796	0.15455	0.15468	0.1522	0.1584	0.15563	0.16056	0.15858	0.15546	0.15289	0.16196	0.15908
0.14843	0.15637	0.15582	0.14787	0.15685	0.15439	0.14856	0.15842	0.15502	0.15785	0.15961	0.16255	0.15452	0.16518	0.1608
0.14978	0.15381	0.15671	0.14607	0.15599	0.15352	0.14991	0.15798	0.15586	0.16152	0.16035	0.1579	0.15662	0.1607	0.16017
0.14778	0.15539	0.15416	0.14826	0.15693	0.15544	0.15136	0.15925	0.15225	0.15598	0.16027	0.15965	0.15627	0.1629	0.1588
0.15484	0.15397	0.15462	0.14701	0.15448	0.15234	0.14824	0.15816	0.1559	0.15953	0.16066	0.15736	0.15368	0.16123	0.15583
0.15303	0.15551	0.153	0.14961	0.15595	0.15519	0.14921	0.15753	0.15455	0.15772	0.15908	0.15979	0.15304	0.1605	0.15824
0.15204	0.15341	0.15496	0.14692	0.15488	0.15272	0.14982	0.15953	0.1544	0.16079	0.15979	0.15381	0.15678	0.15969	0.15714
0.14679	0.15701	0.15589	0.14947	0.15583	0.1549	0.15339	0.15923	0.15519	0.15758	0.15927	0.15711	0.1532	0.16494	0.15995
0.15222	0.15428	0.15639	0.1472	0.1541	0.15184	0.15047	0.1608	0.15561	0.15805	0.15865	0.15762	0.15403	0.16079	0.16159
0.15241	0.15507	0.15456	0.15045	0.15546	0.15516	0.14921	0.15977	0.15336	0.15662	0.15893	0.16042	0.15296	0.16286	0.15845
0.15197	0.15297	0.15328	0.14971	0.15422	0.1541	0.152	0.15873	0.15544	0.16064	0.16028	0.15484	0.15526	0.16034	0.15665
0.1493	0.15655	0.1549	0.14953	0.15522	0.15459	0.15407	0.1577	0.15226	0.16222	0.1586	0.15748	0.15272	0.1642	0.15609
0.1521	0.15468	0.15489	0.1478	0.15475	0.15273	0.15222	0.16004	0.1528	0.16155	0.16082	0.15343	0.15665	0.16292	0.15725
0.14974	0.15376	0.15336	0.14739	0.15764	0.15385	0.14977	0.1579	0.15201	0.15581	0.16092	0.1585	0.15145	0.16363	0.16009
0.14965	0.15301	0.15633	0.14883	0.15641	0.15259	0.15232	0.16124	0.15412	0.15677	0.16186	0.15659	0.15327	0.16082	0.16209
0.14911	0.15435	0.15426	0.152	0.15698	0.1536	0.15265	0.15964	0.15341	0.15714	0.15999	0.15885	0.15043	0.16339	0.15995
0.15301	0.1536	0.15251	0.14766	0.15546	0.15304	0.15363	0.16088	0.15372	0.15698	0.16119	0.15705	0.15343	0.16286	0.16063
0.1508	0.1551	0.15627	0.1476	0.15451	0.15686	0.15085	0.15911	0.15379	0.15738	0.15876	0.15685	0.1511	0.15968	0.1592
0.15017	0.15491	0.15642	0.14712	0.15499	0.15494	0.15296	0.16012	0.15387	0.15935	0.15876	0.15492	0.1543	0.16087	0.1605
0.1477	0.15487	0.15519	0.14999	0.15397	0.15929	0.15029	0.15649	0.15253	0.15706	0.16019	0.15814	0.15361	0.16489	0.16154
0.14961	0.15491	0.15292	0.14983	0.15436	0.15423	0.15033	0.15987	0.15549	0.1543	0.15568	0.15443	0.15506	0.16033	0.16154
0.14722	0.15462	0.15431	0.15055	0.15681	0.15428	0.15033	0.15987	0.15549	0.1543	0.15568	0.15443	0.15506	0.16033	0.16154
0.14819	0.15269	0.15275	0.14802	0.15381	0.151	0.15408	0.15993	0.15736	0.15597	0.15883	0.15806	0.15281	0.16209	0.16516
0.14919	0.15482	0.15627	0.14719	0.15562	0.15531	0.15109	0.15519	0.15595	0.15772	0.15964	0.15774	0.15178	0.16317	0.16468
0.15089	0.15503	0.15699	0.1483	0.15528	0.15252	0.1512	0.16104	0.15742	0.15653	0.16055	0.15544	0.15341	0.16126	0.16404
0.14721	0.15621	0.15728	0.1489	0.15669	0.15428	0.15074	0.15714	0.15551	0.15728	0.15999	0.1576	0.15287	0.16222	0.16309
0.15073	0.15411	0.1578	0.14986	0.1561	0.15156	0.15214	0.16151	0.15883	0.1577	0.15887	0.15526	0.15657	0.16262	0.15981
0.14697	0.15542	0.15642	0.15102	0.15573	0.15665	0.14916	0.1585	0.1573	0.15643	0.15892	0.15634	0.15109	0.15923	0.15968
0.15102	0.15491	0.1554	0.14791	0.15474	0.15432	0.15166	0.16243	0.15355	0.15462	0.15995	0.15771	0.15484	0.16195	0.15932
0.14791	0.15543	0.15536	0.14943	0.15601	0.15492	0.15081	0.15682	0.15388	0.15821	0.16174	0.15822	0.14996	0.16258	0.16108
0.15047	0.15351	0.15347	0.1488	0.15773	0.15132	0.14986	0.15973	0.15607	0.15583	0.16282	0.15686	0.15393	0.164	0.1596
0.15158	0.15193	0.15559	0.14818	0.1557	0.15279	0.15117	0.1582	0.15285	0.15483	0.16147	0.15816	0.15273	0.1606	0.15825
0.15006	0.15165	0.15384	0.14987	0.15448	0.15093	0.15201	0.15991	0.15376	0.15594	0.15885	0.15726	0.16184	0.16017	0.16017
0.14671	0.15387	0.15685	0.15126	0.15484	0.15387	0.15472	0.15757	0.15234	0.15423	0.16078	0.15581	0.15295	0.16091	0.16091
0.15046	0.15434	0.15662	0.14582	0.15666	0.15184	0.15063	0.16072	0.15499	0.15753	0.15993	0.15638	0.15873	0.16205	0.1602
0.14605	0.15635	0.15754	0.14661	0.15483	0.15724	0.14895	0.1567	0.15519	0.15728	0.1598	0.16033	0.15691	0.16282	0.16055
0.14918	0.15418	0.15388	0.15051	0.15675	0.15125	0.14974	0.15901	0.15762	0.15671	0.15961	0.15837	0.15587	0.16139	0.15844
0.15071	0.15451	0.15626	0.1541	0.15511	0.15295	0.15602	0.15651	0.15247	0.1546	0.16202	0.15798	0.1541	0.16115	0.16007
0.15085	0.15432	0.15574	0.14791	0.15578	0.1528	0.15019	0.15862	0.15675	0.15385	0.15919	0.15685	0.15246	0.15964	0.15856
0.14697	0.1542	0.15725	0.14647	0.15478	0.15288	0.15093	0.1581	0.15059	0.15788	0.16142	0.15435	0.15442	0.15987	0.16202
0.14832	0.15327	0.15555	0.14745	0.15665	0.15149	0.1488	0.16001	0.15697	0.1583	0.16043	0.15569	0.15658	0.15983	0.16156
0.14616	0.1541	0.15744	0.14792	0.15528	0.15471	0.1514	0.15808	0.15458	0.15375	0.16023	0.1579	0.15448	0.16027	0.1633
0.15101	0.15355	0.1545	0.15053	0.1563	0.15157	0.15226	0.15854	0.15691	0.15344	0.16039	0.15621	0.15106	0.16058	0.15897
0.14733	0.15619	0.15659	0.14886	0.1544	0.15593	0.15402	0.15749	0.15316	0.15458	0.16138	0.15507	0.15483	0.16184	0.16094
0.1513	0.15406	0.15732	0.14778	0.15776	0.15563	0.14985	0.15892	0.15885	0.15567	0.15917	0.15753	0.15647	0.16155	0.16218
0.1483	0.15463	0.15388	0.14802	0.15171	0.15582	0.15384	0.15737	0.1499	0.15474	0.15939	0.15631	0.15382	0.1633	0.162
0.15165	0.15436	0.15789	0.1477	0.15638	0.1509	0.15188	0.15788	0.15995	0.15633	0.15777	0.1582	0.15333	0.16166	0.16005
0.14858	0.15611	0.15997	0.14764	0.15491	0.15463	0.15293	0.15706	0.15534	0.15408	0.15969	0.15757	0.15375	0.16095	0.1616
0.15146	0.15427	0.15957	0.15038	0.15801	0.15324	0.14939	0.15808	0.16172	0.15601	0.16087	0.1565	0.15351	0.16265	0.15638
0.14422	0.15491	0.16221	0.14934	0.15478	0.15534	0.15341	0.15615	0.15717	0.15748	0.16107	0.15695	0.16025	0.16266	0.16168
0.14778	0.15495	0.16333	0.14846	0.15792	0.15682	0.15339	0.15904	0.15838	0.15598	0.16162	0.15629	0.15726	0.16064	0.1584
0.14684	0.15637	0.16213	0.14768	0.15646	0.15866	0.1563	0.15635	0.15649	0.15693	0.15936	0.15496	0.15271	0.16263	0.16127
0.15022	0.15671	0.15996	0.15101	0.15772	0.15894	0.15411	0.1594	0.15973	0.15827	0.15937	0.15865	0.15411	0.15778	0.15844
0.14761	0.15488	0.15841	0.14889	0.15439	0.15714	0.15193	0.15707	0.15793	0.15498					

ANEXO A

0.14549	0.15627	0.15462	0.14949	0.15793	0.15606	0.16195	0.16007	0.15216	0.15639	0.15734	0.15896	0.15633	0.16098	0.15784
0.15674	0.16263	0.15861	0.15284	0.16127	0.16306	0.15385	0.16084	0.16364	0.1544	0.16576	0.16119	0.1548	0.16552	0.1594
0.1606	0.15911	0.15645	0.15368	0.16008	0.1693	0.15261	0.16277	0.16408	0.15507	0.16389	0.16115	0.1553	0.16613	0.16168
0.15606	0.16345	0.15746	0.1517	0.16058	0.16645	0.15033	0.1607	0.16345	0.16422	0.16346	0.15556	0.16449	0.15691	0.16060
0.15315	0.161	0.15893	0.15404	0.16294	0.16736	0.15248	0.16335	0.16512	0.15438	0.1646	0.159	0.15548	0.16489	0.16402
0.15454	0.16116	0.15772	0.15193	0.16175	0.16465	0.15343	0.16154	0.16428	0.1535	0.16616	0.16215	0.15243	0.16424	0.15588
0.15699	0.1594	0.16112	0.15467	0.16144	0.16795	0.1521	0.16436	0.16424	0.15447	0.16504	0.15801	0.15575	0.16454	0.1631
0.15296	0.16086	0.15949	0.1528	0.16159	0.16073	0.15344	0.1613	0.16452	0.15336	0.16518	0.1616	0.15381	0.16416	0.16064
0.15681	0.16056	0.16086	0.15348	0.16116	0.17106	0.1546	0.16313	0.16409	0.15315	0.16247	0.15842	0.15605	0.16303	0.16366
0.15291	0.16318	0.15997	0.15089	0.16235	0.16037	0.15202	0.16269	0.16426	0.15335	0.16481	0.16099	0.15439	0.16556	0.16551
0.1557	0.16059	0.16028	0.15253	0.1651	0.16971	0.15157	0.16372	0.16171	0.15548	0.16401	0.15778	0.15301	0.16305	0.16886
0.15446	0.1641	0.15979	0.1523	0.16235	0.16358	0.15351	0.16243	0.1669	0.15422	0.16552	0.16309	0.15214	0.16331	0.16343
0.16277	0.16318	0.16062	0.15447	0.16036	0.16816	0.15245	0.16205	0.16277	0.15484	0.16192	0.15825	0.15519	0.16466	0.16481
0.15481	0.16437	0.16004	0.15247	0.16052	0.16274	0.15393	0.15941	0.16026	0.15439	0.16533	0.16738	0.15490	0.16458	0.15917
0.15659	0.16247	0.16058	0.15218	0.16266	0.16708	0.15239	0.16311	0.16903	0.1545	0.16186	0.16557	0.1557	0.16488	0.16229
0.15606	0.16233	0.16	0.15174	0.16205	0.16108	0.15176	0.16243	0.16731	0.15272	0.16347	0.16918	0.15352	0.16624	0.15892
0.15884	0.16122	0.16211	0.15581	0.16266	0.16883	0.15252	0.16458	0.16555	0.15248	0.16321	0.16457	0.15253	0.164	0.16102
0.15387	0.16148	0.15956	0.153	0.16262	0.16362	0.15168	0.16355	0.1683	0.15355	0.16148	0.1648	0.1536	0.16782	0.15859
0.15627	0.15987	0.15927	0.1538	0.16315	0.16808	0.15263	0.16355	0.16303	0.15506	0.16194	0.15948	0.15338	0.16409	0.16164
0.15622	0.15981	0.15781	0.1519	0.16429	0.16369	0.1523	0.16279	0.16302	0.15603	0.16714	0.16186	0.15377	0.1639	0.15563
0.15793	0.16027	0.15874	0.1561	0.16345	0.16609	0.14989	0.1658	0.1621	0.15657	0.16188	0.16047	0.15335	0.16597	0.16353
0.15462	0.16243	0.15744	0.15234	0.16054	0.1649	0.15121	0.16318	0.1623	0.15381	0.16453	0.16147	0.15125	0.16421	0.16102
0.15883	0.16261	0.1609	0.15121	0.16508	0.168	0.15149	0.16385	0.16327	0.15479	0.16376	0.16139	0.15267	0.16527	0.16223
0.15806	0.1642	0.15917	0.15434	0.16315	0.16313	0.15096	0.16196	0.16298	0.15427	0.16673	0.16011	0.15329	0.16518	0.16074
0.15951	0.1614	0.15988	0.15372	0.16385	0.16722	0.15471	0.16454	0.1619	0.154	0.16221	0.15987	0.15651	0.16673	0.15889
0.1551	0.16152	0.16033	0.15299	0.16253	0.16579	0.15121	0.15952	0.16199	0.15373	0.1644	0.16235	0.1552	0.16528	0.15798
0.15813	0.16339	0.16004	0.1528	0.16226	0.16639	0.15035	0.16406	0.1618	0.15347	0.16394	0.16001	0.1516	0.16601	0.16031
0.15932	0.16254	0.15714	0.15426	0.16166	0.16613	0.15094	0.16159	0.16322	0.15206	0.16506	0.16673	0.1536	0.16545	0.16019
0.15829	0.16254	0.16315	0.15587	0.1608	0.1643	0.15317	0.16199	0.16199	0.15499	0.16506	0.16886	0.15371	0.16568	0.16099
0.15384	0.16217	0.15792	0.15352	0.16079	0.1631	0.15666	0.16099	0.16461	0.15454	0.16462	0.16806	0.15582	0.16234	0.16263
0.15725	0.16293	0.16019	0.15376	0.15899	0.1654	0.15356	0.16357	0.1616	0.15463	0.16287	0.16443	0.15397	0.16227	0.16786
0.14908	0.16329	0.1606	0.15359	0.16036	0.16528	0.15395	0.16052	0.16381	0.15407	0.16524	0.16569	0.15451	0.16309	0.16508
0.15926	0.16263	0.16098	0.1543	0.16154	0.16516	0.15293	0.16386	0.16398	0.15408	0.16595	0.161	0.15245	0.16359	0.16567
0.15738	0.16315	0.16176	0.15288	0.15937	0.16245	0.15406	0.1643	0.16362	0.15772	0.16612	0.16457	0.1551	0.16359	0.16587
0.1609	0.1631	0.1635	0.15293	0.16346	0.16271	0.15156	0.16397	0.16688	0.15582	0.16245	0.15944	0.15385	0.16628	0.16468
0.15741	0.16192	0.16441	0.15327	0.16269	0.16434	0.15384	0.16188	0.16754	0.15458	0.16285	0.16378	0.15766	0.16691	0.16166
0.15707	0.16373	0.16585	0.15222	0.16385	0.16484	0.15046	0.16543	0.16589	0.1584	0.16357	0.16107	0.15535	0.16583	0.16297
0.15653	0.16225	0.16422	0.15172	0.16231	0.1635	0.15193	0.16206	0.16547	0.15104	0.1639	0.16247	0.15476	0.16481	0.16255
0.1592	0.16263	0.16474	0.15416	0.16469	0.16329	0.15169	0.16477	0.16412	0.15635	0.16452	0.16225	0.15144	0.16451	0.16239
0.15645	0.16088	0.16711	0.15352	0.16437	0.16351	0.15602	0.16083	0.16262	0.15265	0.16506	0.16242	0.15516	0.16473	0.16066
0.15762	0.16238	0.16377	0.15406	0.16492	0.16652	0.15138	0.16555	0.16535	0.1578	0.16444	0.15993	0.15284	0.16362	0.1621
0.15761	0.16233	0.16305	0.15324	0.16245	0.16719	0.15268	0.16124	0.1612	0.15452	0.16609	0.16282	0.15591	0.16401	0.1629
0.15913	0.16398	0.15995	0.15422	0.16384	0.16619	0.15164	0.16565	0.16273	0.153	0.16664	0.16001	0.15428	0.16269	0.16267
0.15606	0.16247	0.1616	0.15361	0.16505	0.16124	0.15365	0.16271	0.16072	0.15177	0.16494	0.16396	0.15347	0.16608	0.16176
0.15638	0.1608	0.16039	0.15432	0.16452	0.16218	0.15073	0.16205	0.16397	0.15503	0.16329	0.16506	0.1516	0.16366	0.16231
0.15711	0.15923	0.16124	0.1538	0.16233	0.16198	0.15587	0.16259	0.16179	0.15486	0.16182	0.1645	0.15519	0.16274	0.16225
0.15721	0.16098	0.1608	0.15337	0.16334	0.16123	0.1513	0.16275	0.16246	0.15654	0.16286	0.16449	0.15134	0.16572	0.15904
0.15623	0.16214	0.15972	0.15313	0.16274	0.16261	0.15236	0.16271	0.16166	0.15208	0.16362	0.16636	0.15365	0.16739	0.16005
0.16559	0.16271	0.16029	0.15319	0.16309	0.16465	0.15133	0.1631	0.16084	0.15476	0.16132	0.15972	0.15116	0.16556	0.1612
0.1557	0.15924	0.16171	0.15284	0.16223	0.16225	0.15186	0.16294	0.16219	0.15304	0.16323	0.16191	0.15337	0.16462	0.15927
0.15528	0.16261	0.1612	0.15448	0.1652	0.16665	0.15136	0.16314	0.16281	0.15531	0.16287	0.15838	0.153	0.16711	0.16154
0.15547	0.16334	0.16086	0.15369	0.16338	0.16251	0.15275	0.16333	0.16171	0.15714	0.1645	0.16148	0.15578	0.1648	0.15518
0.15326	0.16064	0.15917	0.15448	0.16251	0.16555	0.15225	0.1656	0.16401	0.15536	0.16364	0.15904	0.15554	0.16516	0.15947
0.15335	0.16243	0.16217	0.15139	0.16127	0.16579	0.15126	0.16342	0.16318	0.15291	0.16524	0.16164	0.1554	0.16623	0.15924
0.15331	0.16287	0.16188	0.1541	0.16461	0.16453	0.14946	0.16669	0.16563	0.15121	0.16357	0.15766	0.15323	0.1656	0.16036
0.15519	0.16136	0.16043	0.15531	0.16162	0.16229	0.15387	0.16406	0.16726	0.15349	0.16502	0.16106	0.15251	0.16521	0.15793
0.15605	0.16326	0.16086	0.15396	0.16405	0.16806	0.15144	0.16567	0.16683	0.1536	0.16425	0.15622	0.15357	0.16393	0.15842
0.15958	0.16334	0.16012	0.15371	0.1604	0.16501	0.15333	0.16171	0.16726	0.15631	0.1639	0.15844	0.1536	0.16408	0.15818
0.15585	0.16187	0.16198	0.15442	0.16408	0.17025	0.15307	0.16482	0.1647	0.15309	0.16362	0.15752	0.15248	0.1656	0.16046
0.15484	0.16209	0.16051	0.15368	0.16251	0.16389	0.14974	0.16425	0.16302	0.15158	0.16297	0.16151	0.1547	0.16595	0.16122
0.15765	0.16107	0.1611	0.15633	0.16453	0.16726	0.14862	0.16617	0.16432	0.15094	0.16297	0.16011	0.15333	0.16521	0.16318
0.15742	0.16294	0.16082	0.15442	0.16326	0.16677	0.15196	0.16437	0.1618	0.1545	0.16376	0.16543	0.15292	0.16664	0.16616
0.15447	0.15923	0.15945	0.15478	0.16445	0.17108	0.15399	0.1645	0.16632	0.15726	0.16373	0.1612	0.15364	0.16349	0.1709
0.15275	0.16287	0.16369	0.15389	0.16213	0.1685	0.15327	0.16339	0.16302	0.15539	0.16473	0.16087	0.1546	0.16469	0.16601
0.15483	0.15936	0.16337	0.15367	0.16338	0.17036	0.15134	0.16588	0.16116	0.15464	0.16217	0.15651	0.15373	0.16392	0.16425
0.15519	0.16027	0.16444	0.15316	0.16233	0.16673	0.15035	0.16465	0.16163	0.15388	0.16401	0.15869	0.15455	0.16517	0.1607
0.15621	0.16186	0.16543	0.1561	0.16213	0.16702	0.15113	0.16223	0.15388	0.1627	0.15671	0.15494	0.16456	0.16104	0.16104

ANEXO A

0.1575	0.16032	0.16909	0.15392	0.16243	0.16138	0.15331	0.16217	0.15649	0.15745	0.16663	0.16422	0.15353	0.16504	0.15585
0.15344	0.16094	0.16651	0.15292	0.1619	0.16513	0.15647	0.16492	0.15816	0.15359	0.16679	0.15695	0.15866	0.16441	0.15406
0.15558	0.16307	0.16732	0.15063	0.1643	0.16633	0.15621	0.16305	0.15478	0.15561	0.16549	0.16195	0.15766	0.16437
.....	0.16246	0.16433	0.15121	0.16221	0.16389	0.15506	0.16341	0.15929	0.15222	0.16661	0.15892	0.15527	0.16573	0.15845
0.15392	0.16104	0.16774	0.15328	0.16261	0.16472	0.15271	0.16365	0.15715	0.15614	0.16587	0.16281	0.15443	0.16486	0.15963
0.17701	0.15744	0.1668	0.17912	0.15379	0.16408	0.18338	0.15528	0.16461	0.18024	0.15523	0.16449	0.1792	0.15442	0.16404
0.17709	0.155	0.16627	0.18054	0.15387	0.16587	0.18332	0.15492	0.16583	0.18463	0.15675	0.16572	0.18151	0.15619	0.16468
0.702	0.15516	0.16537	0.17797	0.15681	0.16632	0.18341	0.15697	0.16424	0.18679	0.15995	0.16347	0.18254	0.1543	0.16448
0.17474	0.15581	0.16293	0.17959	0.15276	0.166	0.18247	0.1528	0.1652	0.18666	0.15431	0.16321	0.18022	0.15356	0.16661
0.17561	0.15379	0.16323	0.18418	0.15371	0.16828	0.18377	0.15395	0.16501	0.18207	0.15695	0.16202	0.1821	0.15388	0.16497
0.17927	0.15416	0.16982	0.18381	0.15158	0.16199	0.1831	0.15547	0.16274	0.18151	0.1534	0.16144	0.17801	0.15519	0.16393
0.179	0.1553	0.16436	0.17996	0.15597	0.1633	0.18134	0.15663	0.16647	0.18247	0.15715	0.16079	0.17896	0.15331	0.1642
0.17492	0.15647	0.16573	0.17884	0.15544	0.1654	0.18301	0.15467	0.16458	0.18066	0.15606	0.16215	0.17864	0.15578	0.16735
0.17423	0.15514	0.16151	0.18078	0.15715	0.16605	0.18424	0.15502	0.16615	0.18119	0.15547	0.16263	0.18326	0.1554	0.16549
0.17448	0.15726	0.16667	0.18215	0.15466	0.16205	0.18402	0.15536	0.16537	0.18274	0.15424	0.16706	0.18286	0.15371	0.16727
0.17613	0.15492	0.16287	0.18245	0.15385	0.16323	0.18118	0.15532	0.16799	0.18277	0.15479	0.16394	0.1796	0.15369	0.1645
0.19991	0.15671	0.16576	0.18129	0.15218	0.16548	0.18194	0.15435	0.16529	0.18137	0.15511	0.16883	0.17657	0.1549	0.16922
0.17784	0.15698	0.16099	0.17718	0.15166	0.16667	0.18532	0.15683	0.16551	0.18314	0.15532	0.16466	0.17725	0.15265	0.16593
0.17472	0.15824	0.16424	0.1802	0.15315	0.16607	0.18261	0.15381	0.16187	0.1804	0.15301	0.16855	0.1775	0.15285	0.17001
0.17171	0.15903	0.16147	0.18265	0.15232	0.16655	0.18567	0.15518	0.16349	0.17998	0.15226	0.16655	0.17987	0.15308	0.16683
0.17896	0.15856	0.16604	0.18342	0.15491	0.16373	0.18504	0.15524	0.16592	0.17991	0.15516	0.16597	0.17422	0.15438	0.16365
0.17809	0.15667	0.16342	0.18317	0.15371	0.16862	0.18115	0.15471	0.16631	0.18087	0.15459	0.16504	0.17905	0.15475	0.16894
0.17804	0.15754	0.16377	0.17831	0.15251	0.16552	0.18361	0.15373	0.16715	0.18316	0.15526	0.1649	0.17704	0.15502	0.16735
0.17589	0.15667	0.16581	0.1771	0.15319	0.16605	0.18324	0.15365	0.16462	0.18385	0.1513	0.16802	0.17839	0.15498	0.16849
0.17562	0.15872	0.16231	0.18225	0.15496	0.16512	0.18769	0.15309	0.16609	0.18369	0.15316	0.16573	0.17543	0.15494	0.16597
0.17387	0.15483	0.1635	0.18179	0.15523	0.16396	0.18451	0.152	0.16401	0.18573	0.15438	0.16408	0.1751	0.15471	0.16696
0.78	0.15719	0.1716	0.18467	0.15303	0.16502	0.18476	0.15368	0.16484	0.18214	0.15341	0.16548	0.17347	0.15309	0.16506
0.17661	0.15665	0.16482	0.1801	0.15479	0.16498	0.1834	0.15248	0.16637	0.18032	0.15508	0.16166	0.17609	0.15494	0.16692
0.17934	0.15927	0.16486	0.18162	0.15311	0.16271	0.18238	0.15492	0.16628	0.1772	0.15393	0.16571	0.17892	0.15446	0.17036
0.17472	0.15724	0.16592	0.17876	0.1543	0.16694	0.18317	0.15098	0.16119	0.1837	0.15098	0.16388	0.18378	0.15383	0.16914
0.17455	0.15679	0.16418	0.18394	0.15393	0.16099	0.18608	0.1526	0.16424	0.18078	0.15577	0.16639	0.17801	0.15384	0.16727
0.177	0.15967	0.16297	0.18327	0.15442	0.16707	0.18627	0.15096	0.16287	0.17916	0.15446	0.16491	0.17394	0.1543	0.16937
0.17886	0.15917	0.16331	0.18529	0.15273	0.1617	0.18556	0.15098	0.16595	0.18044	0.15448	0.16677	0.17305	0.15329	0.16699
0.17872	0.15784	0.16293	0.18258	0.15408	0.16665	0.18716	0.15415	0.16398	0.18035	0.15325	0.16368	0.17585	0.15527	0.16885
0.1796	0.15856	0.16263	0.18214	0.15317	0.16434	0.18169	0.15316	0.16453	0.1823	0.15276	0.16911	0.17689	0.15355	0.16885
0.17681	0.15598	0.16326	0.18015	0.15522	0.16537	0.18428	0.15251	0.1662	0.1823	0.15217	0.16671	0.17567	0.15446	0.16568
0.17901	0.1567	0.16393	0.18092	0.15386	0.16066	0.18421	0.15232	0.16719	0.18592	0.15503	0.16889	0.17577	0.15364	0.16649
0.17832	0.15642	0.16659	0.18157	0.15399	0.16468	0.18124	0.15402	0.16858	0.18471	0.15284	0.16373	0.17656	0.15338	0.16667
0.18135	0.1574	0.16544	0.17931	0.15269	0.16338	0.18155	0.15388	0.16492	0.17965	0.15609	0.16516	0.17919	0.15368	0.16881
0.17885	0.15769	0.16702	0.18219	0.15194	0.16993	0.18241	0.15399	0.16648	0.18107	0.15357	0.16353	0.18011	0.15479	0.16539
0.17547	0.15788	0.16399	0.18056	0.15367	0.16604	0.18349	0.15595	0.16325	0.1815	0.15793	0.16392	0.17786	0.15333	0.16906
0.17951	0.15598	0.16787	0.1839	0.1543	0.1682	0.18285	0.15607	0.16424	0.1813	0.15245	0.16279	0.17737	0.15597	0.16485
0.18154	0.15599	0.16631	0.18286	0.15312	0.16321	0.18537	0.15446	0.16748	0.17904	0.15586	0.16425	0.17892	0.15554	0.1668
0.17937	0.15677	0.16528	0.18341	0.15134	0.16673	0.18406	0.15601	0.16485	0.17961	0.15267	0.16434	0.17665	0.15609	0.16826
0.17917	0.15462	0.16588	0.18459	0.15308	0.1645	0.18451	0.15575	0.16424	0.17991	0.15635	0.166	0.17728	0.15355	0.16877
0.17892	0.15657	0.16536	0.18127	0.15277	0.16816	0.18038	0.15436	0.16454	0.18465	0.15283	0.16302	0.17965	0.1552	0.16962
0.17976	0.1543	0.1666	0.17948	0.15232	0.16501	0.18275	0.15292	0.16533	0.18386	0.15691	0.16553	0.1782	0.15391	0.16979
0.18036	0.15805	0.16698	0.17805	0.15084	0.16409	0.18426	0.15682	0.16624	0.18106	0.15331	0.16514	0.17817	0.15536	0.16807
0.18245	0.15364	0.1668	0.17884	0.154	0.16631	0.18544	0.15271	0.16799	0.17952	0.1577	0.1627	0.17255	0.15283	0.16696
0.18145	0.15845	0.16553	0.18169	0.15081	0.1651	0.18348	0.15728	0.16647	0.18421	0.15446	0.16879	0.1761	0.1567	0.16535
0.18018	0.15742	0.16742	0.1753	0.15189	0.16537	0.18149	0.1532	0.16489	0.1809	0.15777	0.16649	0.17507	0.15213	0.16787
0.17756	0.15796	0.16553	0.17788	0.15251	0.16565	0.18545	0.15643	0.16516	0.18301	0.15403	0.16708	0.17948	0.15331	0.16832
0.18099	0.15582	0.17022	0.18234	0.15248	0.16099	0.18537	0.15438	0.16458	0.18047	0.15885	0.16428	0.17737	0.15344	0.16306
0.18162	0.15289	0.16581	0.18137	0.15252	0.16834	0.18421	0.15729	0.16536	0.18171	0.15539	0.1652	0.17578	0.15736	0.16561
0.18054	0.15432	0.16476	0.17785	0.15265	0.16541	0.18141	0.15494	0.16763	0.18027	0.15706	0.16564	0.17666	0.15383	0.16792
0.17798	0.15765	0.16329	0.17925	0.15209	0.16629	0.17992	0.15607	0.16552	0.18183	0.15472	0.16637	0.17952	0.1555	0.16785
0.17761	0.15447	0.16426	0.18003	0.15386	0.16321	0.18134	0.15448	0.16405	0.18137	0.15605	0.16834	0.17652	0.15415	0.16569
0.17855	0.15661	0.16584	0.18174	0.1541	0.16681	0.18195	0.15646	0.16708	0.18167	0.15492	0.16667	0.17796	0.15601	0.16645
0.17985	0.15431	0.16436	0.18366	0.15423	0.16596	0.181	0.15273	0.16767	0.18071	0.15271	0.16635	0.17436	0.15466	0.16552
0.17798	0.15769	0.16672	0.18426	0.15067	0.1641	0.18455	0.15598	0.16595	0.17939	0.15466	0.16376	0.17629	0.15448	0.16621
0.17831	0.15637	0.16466	0.18461	0.15293	0.16775	0.1817	0.15406	0.16714	0.18034	0.15877	0.16547	0.17951	0.15523	0.1675
0.17782	0.15693	0.16669	0.18479	0.15406	0.16556	0.18134	0.15773	0.15955	0.18028	0.1536	0.16814	0.18024	0.15482	0.16873
0.18174	0.15508	0.16512	0.18317	0.1534	0.16474	0.18544	0.15508	0.16847	0.17929	0.15637	0.16561	0.17776	0.15308	0.16878
0.17696	0.15502	0.16565	0.18564	0.15285	0.16227	0.18588	0.15638	0.16485	0.17984	0.15232	0.16739	0.17833	0.15357	0.16722
0.18003	0.15299	0.165	0.18368	0.15293	0.16669	0.18185	0.15459	0.16951	0.17547	0.15637	0.16695	0.17833	0.15149	0.16443

ANEXO B

B.1 Coleta de dados na porta posterior

Nesta seção será avaliado o comportamento dinâmico da porta posterior. O GRA. B.1 mostra um comparativo da aceleração em função do tempo na porta posterior nos eixos 'X', 'Y' e 'Z'. Pode-se notar que a aceleração no eixo 'Z' é mais evidente em relação aos demais eixos assim como foi verificado na porta anterior.

Aceleração (m/s^2)

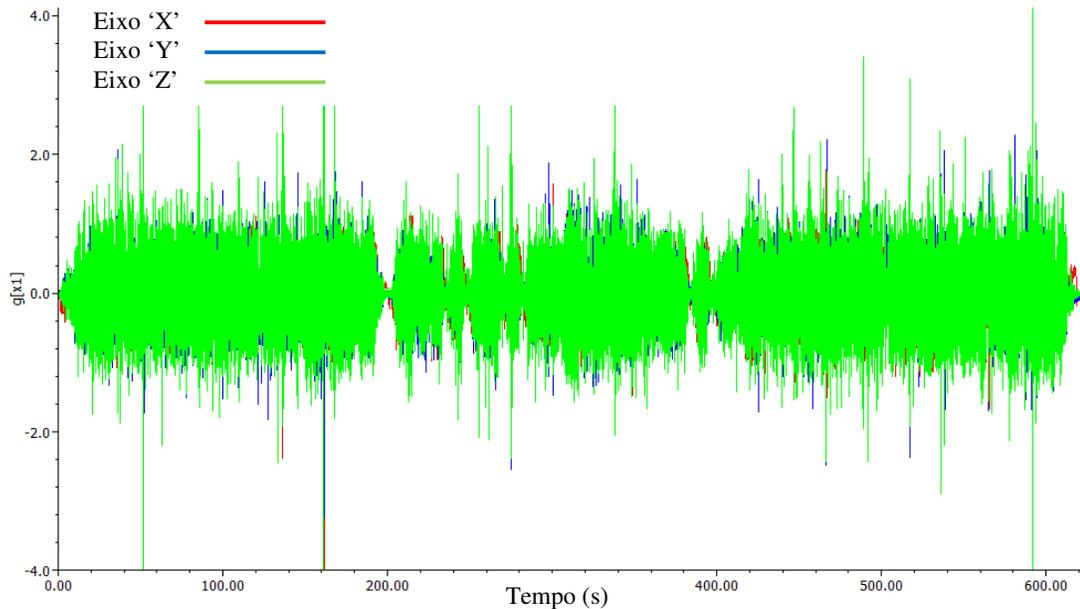


GRÁFICO B.1 – Aceleração na porta posterior nos eixos 'X', 'Y' e 'Z'.

A TAB. B.1 mostra um comparativo da análise estatística da aceleração entre os eixos. Pode-se notar maiores amplitudes e valores RMS para o eixo 'Z' e maiores amplitudes verificadas para a porta posterior em relação a porta anterior. Isto ocorre devido a diferença de massa em relação as portas de 14% (porta anterior: 22kg e porta posterior 19kg), sendo a porta posterior mais sensível a excitação.

TABELA B.1

Comparativo dos valores de aceleração entre os eixos na região da porta posterior

	Máximo (m/s ²)	Mínimo (m/s ²)	Amplitude (m/s ²)	RMS (m/s ²)
Eixo 'X'	3,81	-5,21	9,03	0,25
Eixo 'Y'	3,77	-7,72	11,49	0,30
Eixo 'Z'	19,98	-13,45	33,44	0,39

O GRA. B.2 mostra o espectro de potência da porta posterior nos eixos 'X', 'Y' e 'Z' em função da frequência. Da mesma forma que no gráfico da porta anterior aqui também nota-se que o eixo 'Z' tem maior potência em relação aos demais eixo.

Amplitude potência (ms⁻²
Hz⁻¹)

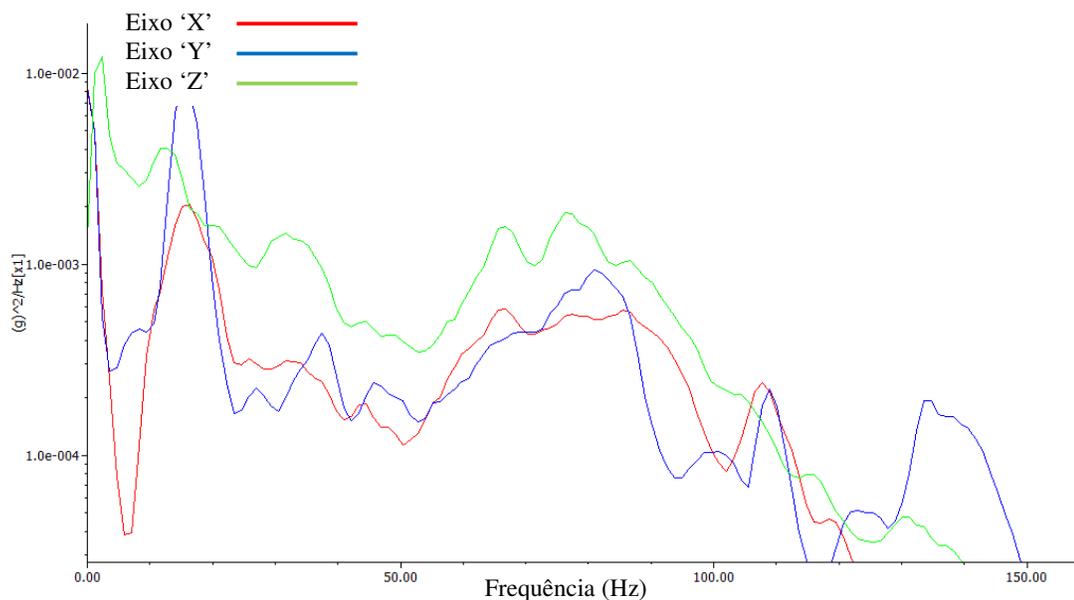


GRÁFICO B.2 – Espectro de potência da porta posterior nos eixos 'X', 'Y' e 'Z'

O comparativo da aceleração da carroceria na região do encaixe da fechadura da porta posterior é mostrado no GRA. B.3. Diferentemente dos demais resultados, nesta região o

eixo 'Y' apresenta-se com certa relevância, provavelmente destacada pela menor rigidez da região.

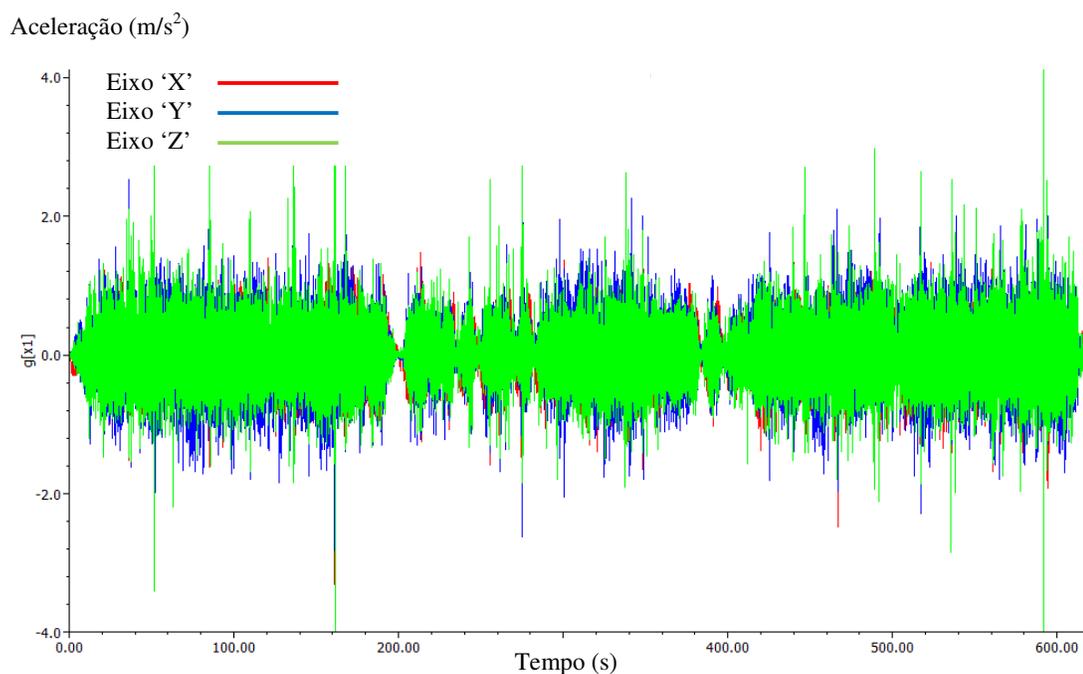


GRÁFICO B.3 – Aceleração da carroceria na região do encalhe da porta posterior nos eixos 'X', 'Y' e 'Z'

A TAB. B.2 apresenta um relativo aumento nas acelerações nos eixos 'X' e 'Y' em relação a porta anterior, porém não chega a ser superior aos valores de amplitude RMS apresentados no eixo 'Z'.

ANEXO B

TABELA B.2

Comparação dos valores de aceleração na carroceria na região do encalhe da porta posterior

	Máximo (m/s ²)	Mínimo (m/s ²)	Amplitude (m/s ²)	RMS (m/s ²)
Eixo 'X'	7,69	-8,89	16,58	0,25
Eixo 'Y'	9,50	-11,92	21,42	0,30
Eixo 'Z'	20,48	-12,25	32,74	0,39

O GRA. B.4 mostra o espectro de potência para a carroceria na região do encalhe da fechadura da porta posterior. O eixo 'Z' apresenta as maiores amplitudes até 70Hz, e a partir deste ponto o eixo 'X' apresenta maiores frequências até 130Hz.

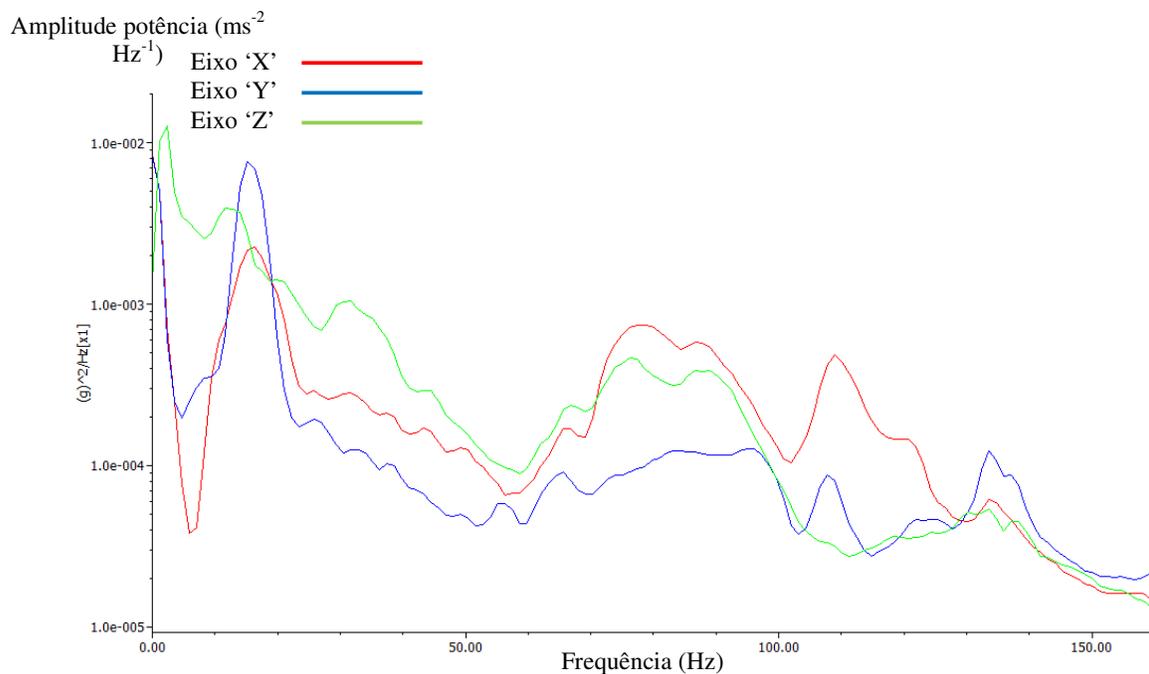


GRÁFICO B.4 – Espectro de potência da carroceria na região do encalhe da fechadura da porta posterior

Após as análises dos resultados da coleta de sinais de aceleração em campo, nota-se que os valores de aceleração e amplitude de potência são bastante significativos em termos de valores. Este fato confirma que as portas laterais e a região de encalhe da fechadura são

ANEXO B

itens que são muito excitados durante o passagem do veículo em percursos severos de estrada. Verificou-se ainda que, o eixo 'Z' é o mais relevante em termos de valores em relação aos demais eixos 'X' e 'Y', além da porta posterior apresentar resultados de aceleração maiores em relação a porta anterior, em função de sua menor massa.