

**Universidade de Brasília - UnB**  
**Faculdade UnB Gama - FGA**  
**Engenharia de Energia**

**SÍNTESES DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO  
APLICADAS COMO ADITIVOS EM ÓLEOS  
LUBRIFICANTES**

**Autor: João Henrique Delavechia G. Silva**  
**Orientadora: Maria del Pilar Hidalgo Falla**

**Brasília, DF**

**2021**



João Henrique Delavechia G. Silva

## **SÍNTESES DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO APLICADAS COMO ADITIVOS EM ÓLEOS LUBRIFICANTES**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Universidade de Brasília - UnB

Faculdade UnB Gama - FGA

Orientador: Maria del Pilar Hidalgo Falla

Brasília, DF

2021

## CIP – Catalogação Internacional da Publicação\*

Silva, João Henrique Delavechia Guimarães Silva.

Título da Monografia: Sínteses de nanopartículas de óxido de ferro aplicadas como aditivos em óleos lubrificantes. /João Henrique Delavechia Guimarães Silva. Brasília: UnB, 2014. 103 p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília  
Faculdade do Gama, Brasília, 2021. Orientação: Nome do Orientador.

1. Nanopartículas. 2. Aditivos. 3. Lubrificantes. Pilar Hildago, Maria.

CDU Classificação

João Henrique Delavechia G. Silva

## **NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO APLICADAS COMO ADITIVOS EM ÓLEOS LUBRIFICANTES**

Monografia submetida ao curso de graduação em (Nome do Curso) da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia

Trabalho aprovado. Brasília, DF, 26 de Maio de 2021.

---

**Maria del Pilar Hidalgo**

---

**MSc. Lays Furtado de Medeiros Souza Kataoka**

---

**Eng. Diego Cardoso de Souza**

Brasília, DF  
2021

*Este trabalho é dedicado às crianças adultas que,  
quando pequenas, sonharam em se tornar cientistas.*

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus, por me manter firme durante toda a caminhada e não me fazer desistir jamais, nos bons momentos e nos mais difíceis sempre esteve junto a mim.

Minha família, que foram a base de tudo, em especial minha avó que esteve comigo durante todo o processo árduo que é cursar engenharia na Universidade de Brasília. Meus agradecimentos a minha namorada Pamela Sousa e a sua família que me deu todo o apoio possível para que eu não desistisse.

A professora e orientadora Maria del Pilar Hidalgo, que foi fundamental para que eu seguisse nesta área de pesquisa científica e que me ensinou e incentivou para que eu continuasse com o trabalho.

Agradeço também ao Diego Cardoso pela parceria e por me supervisionar no laboratório, a Clara Marinho por todo os momentos em que me ajudou. Gratidão a todos os meus amigos e colegas que por mais que nem todos tenham conseguido chegar ao final da caminha, mas de certa forma contribuíram para que esse momento se tornasse realidade. Gratidão a banca examinadora, por terem avaliado meu trabalho e contribuído para sua finalização.

## Resumo

Há mais de duas décadas, a Nanotecnologia tornou-se presente em quase todas as áreas do conhecimento, como na engenharia, física, química, biomedicina, entre outros. Dentre as subáreas dessa tecnologia, consiste o desenvolvimento e aplicação de nanocompósitos e partículas em escala nanométrica. Mesmo sendo um desafio ainda a ser superado pelos pesquisadores e para as indústrias de fluidos e lubrificantes, uma das maneiras a qual as nanopartículas, mais especificamente as que são compostas por óxido de ferro NPOF, podem ser utilizadas é como aditivos para lubrificantes industriais. Portanto, o presente trabalho visa estudar as propriedades estruturais dessas partículas, bem como a sua aplicação em bases lubrificantes: mineral e sintética. Visto que, com essa aplicação tem-se obtidos resultados bastante promissores, apresentando propriedades tribológicas superiores aos lubrificantes comerciais, como por exemplo a redução do coeficiente de atrito e o aumento da vida útil dos elementos mecânicos. Quanto aos processos de síntese estudados, tanto o método de Pechini quanto via Coprecipitação se apresentaram eficazes quanto a obtenção das NPOFs. As técnicas de FT-IR, UV-Vis e Raios-X permitiu a identificação das fases cristalinas majoritárias de Hematita – ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e a fase Magnetita – ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) para os métodos de Pechini e Coprecipitação, respectivamente. Nesse trabalho, as NPOF foram recobertas com ácido oleico e realizou-se dispersões com concentrações de 0,1, 0,2 e 0,4% $\left(\frac{m}{v}\right)$  em bases lubrificantes mineral e sintética. Foi constatado que as nanopartículas apresentam uma melhor dispersão em base sintética e quando estão recobertas.

**Palavras-chaves:** Aditivo, Óxido de ferro, lubrificantes.

## Abstract

More than two decades ago, Nanotechnology became present in almost all areas of knowledge, such as engineering, physics, chemistry, biomedicine, among others. Among the subareas of this technology, it consists of the development and application of nanocomposites and particles on a nanometric scale. Even though it is a challenge yet to be overcome by researchers and for the fluid and lubricant industries, one of the ways in which nanoparticles, more specifically those that are composed of NPOF iron oxide, can be used is as additives for industrial lubricants. Therefore, the present work aims to study the structural properties of these particles, as well as their application in lubricant bases: mineral and synthetic. Since, with this application, very promising results have been obtained, presenting tribological properties superior to commercial lubricants, such as for example the reduction of the friction coefficient and the increase of the useful life of the mechanical elements. As for the synthesis processes studied, both the Pechini method and the Coprecipitation method were effective in obtaining the NPOFs. The FT-IR, UV-Vis and X-Ray techniques allowed the identification of the major crystalline phases of Hematite - ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and the Magnetite phase - ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) for the Pechini and Coprecipitation methods, respectively. In this work, the NPOFs were coated with oleic acid and dispersions were made with concentrations of 0.1, 0.2 and 0.4%  $\left(\frac{\text{m}}{\text{V}}\right)$  in mineral and synthetic lubricant bases. It was found that the nanoparticles present a better dispersion on a synthetic basis and when they are covered.

**Keywords:** Additive, Iron oxide, lubricants.



## Lista de ilustrações

**Figura 1** – Óleo mineral ISO 48 utilizado na dispersão de NPOF.

**Figura 2** – Éster ISO 68 utilizado na dispersão das NPOF.

**Figura 3** – Esquematização do preparo de Nanopartículas de óxido de ferro via Coprecipitação. Rota 1 (Fonte: Autoria Própria).

**Figura 4** – Esquematização do preparo de Nanopartículas de óxido de ferro via Coprecipitação. Rota 2 (Fonte: Autoria Própria).

**Figura 5** – Representação esquemática das reações envolvidas no método de Pechini.

**Figura 6** – Esquematização do preparo de Nanopartículas de óxido de ferro via Pechini. (Fonte: Autoria Própria).

**Figura 7** – Estrutura cristalina da magnetita (WOLF; GROVER, 2017).

**Figura 8** – Estrutura cristalina da maghemita (WOLF; GROVER, 2017).

**Figura 9** – Estrutura cristalina da goethita (OLIVEIRA, 2013).

**Figura 10** – Esquema do mecanismo de lubrificação de nanopartículas. (SUI, et al. 2015)

**Figura 11** – Ilustração do efeito de rolamento. (Kheireddin 2013)

**Figura 12** – Ilustração da formação de tribofilme. (Rabaso, 2014)

**Figura 13** – Ilustração preenchimento dos vales – “Meding Effect”. Adaptado (Gulzar, 2016)

**Figura 14** – Ilustração do mecanismo de efeito de polimento. (KALIN et al. 2012)

**Figura 15** - Procedimento para obtenção de NPOF segundo método de Coprecipitação.

**Figura 16** – Mistura cloreto férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), solução de iodeto de potássio (KI) e água destilada.

**Figura 17** – Iodo retido no filtro.

**Figura 18** – NPOF aglomeradas após a secagem.

**Figura 19** – Preparação do Precursor Polimérico contendo NPOF segundo método de Pechini.

**Figura 20** – Nanopartículas de Óxido de ferro (a) antes e (b) depois de desaglomeradas.

**Figura 21** – Equipamento de Espectroscopia no Infravermelho.

**Figura 22** – Equipamento de Difração de Raio X.

**Figura 23** – Equipamento de Espectroscopia de UV-vis.

**Figura 24** – Espectros FT-IR: método de Pechini e método de Coprecipitação.

**Figura 25** – Espectro FT-IR das bases lubrificantes e ácido oleico.

**Figura 26** – Espectro FT-IR das bases minerais aditivadas com NPOF via Pechini.

**Figura 27** – Espectro FT-IR das bases sintéticas aditivadas com NPOF via Pechini.

**Figura 28** – Espectro FT-IR das bases Mineral aditivadas com NPOF via Coprecipitação.

**Figura 29** – Espectro FT-IR das bases sintéticas aditivadas com NPOF via Coprecipitação.

**Figura 30** – Espectros FT-IR das NPOFs sem recobrimento dispersas nas bases.

**Figura 31** – DRX dos óxidos sintetizados pelos métodos de Pechini e Coprecipitação comparados com o padrão para a fase  $\alpha$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\gamma$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Figura 32** – Espectro UV-vis da amostra sintetizada por Pechini.

**Figura 33** – Espectro UV-vis da amostra sintetizada pelo método de Coprecipitação.

**Figura 34** – Bases minerais aditivadas com NPOF sem recobrimento.

**Figura 35** – Bases minerais aditivadas com NPOF com e sem recobrimento.

**Figura 36** – Bases minerais aditivadas com NPOF sem recobrimento.

**Figura 37** – Bases sintética aditivadas com NPOF com e sem recobrimento.

**Figura 38** – Comparativo entre as bases lubrificantes aditivados com NPOF com e sem recobrimento.

## Lista de tabelas

**Tabela 1** – Propriedades dos principais óxidos de ferro. (Adaptada de OLIVEIRA, 2013)

**Tabela 2** – Mecanismos de lubrificação de nanopartículas metálicas. (Adaptada de DAI, 2016)

**Tabela 3** – Atribuições das bandas identificadas nos espectros no infravermelho dos óxidos de ferro referentes aos métodos de sínteses. (Adaptada de JEZINI, 2005)

**Tabela 4** – Dispersões das NPOF recobertas e não recobertas nas bases lubrificantes.

## Lista de equações

**Equação 1** – Equação de Néel-Arrhenius.

**Equação 2** – Formação das NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita).

**Equação 3** – (Oxidação - Redução) do método adaptado de Coprecipitação.

**Equação 4** – Formação dos hidróxidos de Ferro.

**Equação 5** – Formação de Magnetita.

## Lista de abreviaturas e siglas

NP – Nanopartículas

NPMs – Nanopartículas Magnéticas

NASA – Agência Espacial Norte Americana

FRX - Fluorescência de Raios X

DRX – Difração de Raios X

FF – Ferrofluidos

FM – Fluido Magnético

FT-IR – infravermelho por transformada de Fourier

$\left(\frac{m}{V}\right)$  – Massa / Volume

NPOF – Nanopartículas de Óxido de Ferro

OM – Óleo Mineral

SI – Sistema Internacional

SPIONS – *Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles*

UV-VIS – Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Luz Visível

UnB – Universidade de Brasília

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>5</b>
2.1 <i>Objetivo Geral</i>	5
2.2 <i>Objetivos específicos</i>	5
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>6</b>
3.1. <i>Nanotecnologia e Lubrificação</i>	6
3.1.1. <i>Tipos de óleos lubrificantes</i>	7
3.1.1.1. <i>Óleos Minerais</i>	7
3.1.1.2. <i>Óleos Sintéticos</i>	8
3.2. <i>Nanopartículas magnéticas (NPMs)</i>	10
3.2.1. <i>Síntese de nanopartículas magnéticas</i>	11
3.2.2. <i>Síntese por Coprecipitação</i>	11
3.2.3. <i>Síntese por Precursores poliméricos ou método Pechini</i>	14
3.3. <i>Propriedades magnéticas das nanopartículas</i>	17
3.4. <i>Óxidos de ferro</i>	18
3.4.1. <i>Magnetita – (<math>Fe_3O_4</math>)</i>	20
3.4.2. <i>Hematita – (<math>\alpha - Fe_2O_3</math>)</i>	21
3.4.3. <i>Maghemita (<math>\gamma - Fe_2O_3</math>)</i>	22
3.4.4. <i>Goetita (<math>\alpha - FeOOH</math>)</i>	24
3.5. <i>Recobrimento das nanopartículas</i>	25
3.6. <i>Ferrofluidos</i>	26
3.7. <i>Mecanismos de atuação das nanopartículas com aditivos de lubrificantes</i>	27
3.8. <i>Atuação tribológica de aditivos em óleos lubrificantes</i>	32

<b>4. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS</b>	<b>32</b>
4.1. <i>Materiais</i>	33
4.1.1. <i>Reagentes para realização do método de Pechini</i>	33
4.1.2. <i>Reagentes para realização do método de Coprecipitação (Rota1)</i>	33
4.1.3. <i>Reagentes para realização do método de Coprecipitação (Rota2)</i>	34
4.2. <i>Procedimentos Experimentais</i>	34
4.2.1. <i>Síntese de nanopartículas de óxido de ferro via Coprecipitação</i>	35
4.2.2. <i>Síntese de nanopartículas de óxido de ferro via Pechini</i>	38
4.3. <i>Recobrimento das Nanopartículas de Óxido de Ferro</i>	40
4.4. <i>Dispersões das NPOF nas bases lubrificantes</i>	40
4.5. <i>Caracterização morfológicas e estruturais</i>	41
4.5.1. <i>Espectroscopia de Infravermelho</i>	42
4.5.2. <i>Análise de Difração de Raio X</i>	42
4.5.3. <i>Espectroscopia de UV-vis</i>	43
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>43</b>
5.1. <i>Análises das nanopartículas de óxido de ferro por FT-IR</i>	43
5.2. <i>Análises da Eficiência Dispersiva por FT-IR</i>	46
5.3. <i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	51
5.4. <i>Espectro do UV-Vis das NPOF</i>	53
5.5. <i>Análises da Eficiência Dispersiva por UV-Vis</i>	54
<b>6. CONCLUSÕES</b>	<b>58</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>60</b>

<b>8. APÊNDICES</b> .....	<b>67</b>
<b>APÊNDICE A</b> – 0,2% de NPOF via Pechini sem recobrimento dispersas em base mineral .....	67
<b>APÊNDICE B</b> – 0,2% de NPOF via Coprecipitação sem recobrimento dispersas em base mineral .....	68
<b>APÊNDICE C</b> – 0,2% de NPOF via Pechini sem recobrimento dispersas em base sintética .....	69
<b>APÊNDICE D</b> – 0,2% de NPOF via Coprecipitação sem recobrimento dispersas em base sintética .....	70
<b>APÊNDICE E</b> – 0,2% de NPOF via Pechini com recobrimento dispersas em base mineral .....	71
<b>APÊNDICE F</b> – 0,2% de NPOF via Coprecipitação com recobrimento dispersas em base mineral .....	72
<b>APÊNDICE G</b> – 0,2% de NPOF via Pechini com recobrimento dispersas em base sintética .....	73
<b>APÊNDICE H</b> – 0,2% de NPOF via Coprecipitação com recobrimento dispersas em base sintética .....	74
<b>APÊNDICE I</b> – Concentrações (0,1%, 0,2% e 0,4%) de NPOF recobertas e 0,2% de NPOF não recobertas via Pechini dispersas em base mineral .....	75
<b>APÊNDICE J</b> – Concentrações (0,1%, 0,2% e 0,4%) de NPOF recobertas e 0,2% de NPOF não recobertas via Coprecipitação dispersas em base mineral .....	76
<b>APÊNDICE K</b> – Concentrações (0,1%, 0,2% e 0,4%) de NPOF recobertas e 0,2% de NPOF não recobertas via Pechini dispersas em base sintética .....	77
<b>APÊNDICE L</b> – Concentrações (0,1%, 0,2% e 0,4%) de NPOF recobertas e 0,2% de NPOF não recobertas via Coprecipitação dispersas em base sintética .....	79



## 1. INTRODUÇÃO

Uma das características globais do moderno progresso científico e tecnológico é consequência do rápido avanço de pesquisas e desenvolvimento das nanociências e nanotecnologia. Mesmo sendo consideravelmente novas, nanociência e a nanotecnologia tornou-se uma área muito ativa e vital de pesquisa, que vem se desenvolvendo e se espalhando entre todos os campos de domínios da tecnologia, resultando em grandes avanços científicos e esse aumento em sua utilização é devido a sua capacidade de criar propriedades multi-funcionais de materiais em nanoescala. A nanotecnologia é considerada uma tecnologia multidisciplinar e está presente em quase todos os setores tecnológicos principalmente na área de engenharia, envolvendo não somente o aumento da indústria de nanotecnologia, como também em mudanças consideráveis no setor de serviços, na área de saúde, meio ambiente, desenvolvimento sustentável e segurança nacional. (ZIBAREVA, 2015; ISLAM e MIYAZAKI, 2009)

A nanotecnologia tem sido amplamente aplicada em diversas áreas científicas e tecnológicas, como biomedicina, biotecnologia, catálise, ressonância magnética e inclusive no tratamento de águas residuais. Neste contexto, considerados nanopartículas materiais com tamanho entre 1 a 100 nm e devido ao tamanho reduzido destes materiais, os mesmos possuem propriedades físicas e químicas singulares, como uma grande área superficial específica e alta reatividade.

Em constante crescimento e de amplo interesse por parte dos estudiosos, pode-se citar a área de materiais nanoestruturados. Como exemplo tem-se o estudo de síntese e propriedades de nanopartículas magnéticas (NPMs) ou superparamagnéticas (SPIONS), propriedades estas bastante distintas dos materiais em escalas macroscópicas ou “*bulk*” (a granel). As propriedades peculiares das NPMs são responsáveis por torna-las potencialmente importantes e pela vasta gama de aplicações, sendo elas: a formação de monodomínios magnéticos, a existência de grande área superficial em relação ao volume, e a possibilidade de recobrimento com diversos tipos de ligantes específicos. (CULLITY e GRAHAM, 2009)

A aplicação de nanopartículas magnéticas, mais especificamente as

compostas por óxido de ferro (NPOF), em meios líquidos resulta em ferrofluidos e segundo Odenbach (2013) são definidos como suspensões de nanopartículas magnéticas em fluidos carreadores apropriados. Fluidos esses que podem ser lubrificantes, refrigerantes, fluidos hidráulicos, fluidos de cortes, entre outros. Com a finalidade de se avaliar o desempenho e comportamento das nanopartículas quando são submetidas a esses líquidos.

A razão pela qual as nanopartículas são utilizadas como aditivos em óleos industriais é devido a necessidade por melhorias na lubrificação e conseqüentemente em suas outras propriedades tribológicas, além de desenvolver novos lubrificantes, aumentando a vida útil dos elementos mecânicos e reduzir gastos com manutenções. Para que sejam melhoradas quaisquer propriedades já citadas, especialmente quando os lubrificantes são submetidos a condições severas de trabalho, devem ser adicionados produtos químicos, que são denominados como aditivos (SANTOS, 2017). Para que não torne os lubrificantes tão agressivos, tanto para os seres humanos quanto para o meio ambiente, os aditivos que são mais utilizados são os antioxidantes e os agentes de extrema pressão em forma de nanopartículas. (MELO, 2017)

Para que as nanopartículas atuem como bons aditivos, fatores relevantes tem influência direta para que isso ocorra, sendo estes: síntese (DURAN, 2006), morfologia (GAO, et al., 2013), tamanho (THAKRE E THAKUR, 2015) concentração (SIA *et al.*, 2014; RAHMATI *et al.*, 2014), carga (ZHOU *et al.*, 2013), óleo base (MALIAR *et al.*, 2015; ALVES *et al.*, 2013), material das nanopartículas (PADGURSKAS *et al.*, 2012), temperatura (ZUIN *et al.*, 2017; DEMAS *et al.*, 2012). No entanto, outro fator que influencia no efeito das NPs ou NPMs nas propriedades tribológicas, é a rugosidade da superfície. Porém, não tem se explorado essa variável no campo de pesquisa com as nanopartículas, e por isso o presente trabalho visa estudar o efeito da rugosidade da superfície no comportamento dessas partículas na lubrificação. Quando são aplicadas como forma de aditivos nos óleos, as NPMs apresentam alguns efeitos sobre a lubrificação, mais conhecidos como mecanismos de atuação que podem ser: efeito de rolamento das nanoesferas, formação de tribofilme através de reações tribo-químicas geradas a partir da interação do substrato com as nanopartículas, preenchimento dos vales ("*mending effect*") e efeito de polimento.

A finalidade do presente trabalho, portanto, é estudar a síntese das NPOF, e o

seu comportamento tribológico quando são utilizadas como aditivos em óleos lubrificantes industriais. E em trabalhos futuros, avaliaremos o coeficiente de atrito e o desgaste obtidos em ensaio com lubrificante submetido a condições de extrema pressão. Alguns estudos tribológicos apontam a bons resultados da eficiência destas NPMs quando submetidos a regime de lubrificação limítrofe (ZUIN et al., 2017; WU et al., 2007; ALVES et al., 2013; MANU et al., 2014; RABASO et al., 2014)

Partindo de pesquisas sobre métodos de sínteses propostos na literatura para obtenção das nanopartículas de oxido de ferro, foram adotadas as rotas de síntese via Pechini (PECHINI, 1967), Coprecipitação (Cha, *et. al.*, 2010) e um método de Coprecipitação adaptado (SCAPIM, *et. al.*, 2017), a fim de obter nanopartículas homogêneas de grande área superficial e de tamanho nanométrico, que influenciarão diretamente no seu desempenho como aditivos para os óleos lubrificantes.

## JUSTIFICATIVA

Ao decorrer dos anos, o estudo da síntese e propriedades das nanopartículas vem crescendo de forma significativa, abrangendo diversas áreas do conhecimento. A pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais em escala manométrica, em particular as NPs e NPMs representam um cenário bastante promissor. Tais partículas tem encontrado inúmeras aplicações nos campos da biomedicina, engenharia, bioquímica, biologia molecular, biossensores, catalise, diagnostico entre outros. Não menos importante, esta tecnologia, também pode ser aplicada aos lubrificantes industriais como forma de novos aditivos.

A busca por melhorias na lubrificação é uma necessidade do meio industrial, pois desenvolver novos lubrificantes que proporcionem propriedades tribológicas mais eficientes que aumentem a vida útil dos elementos mecânicos e reduz gastos com manutenções. Para conferir, retirar ou melhorar algumas propriedades especiais dos óleos lubrificantes, especialmente quando estes são submetidos a condições severas de trabalho, são adicionados produtos químicos, conhecidos como aditivos.

A utilização de nanopartículas óxido de ferro nos óleos lubrificantes oferece inúmeras possibilidades atrativas, dentre as quais podemos destacar a potencialização das propriedades refrigerantes quando as NP são adicionadas, além de ter uma durabilidade potencialmente maior e uma redução dos problemas quanto a armazenagem.

Por essas razões, há alguns anos os alunos de Engenharia de Energia da Universidade de Brasília (UnB) vêm sintetizando nanopartículas de materiais distintos afim de utiliza-las como nanoaditivos em lubrificantes industriais.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Objetivo geral do presente trabalho é aplicação de nanopartículas de óxido de ferro como nanoaditivos em óleos lubrificantes

### 2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Realizar síntese das nanopartículas de óxido de ferro via Coprecipitação e Pechini.
- Caracterizar as nanoestruturas obtidas, segundo técnica de caracterização morfológica: difração de raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR) e Espectroscopia UV-Vis.
- Dispersar as nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sintetizadas nos óleos lubrificantes dos tipos mineral e sintético.
- Caracterizar as bases lubrificantes nanoaditivadas, segundo técnica de Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR) e Espectroscopia UV-Vis.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Visando a produção e a caracterização de nanopartículas de óxido de ferro e sua dispersão em óleos lubrificantes, neste capítulo apresentar-se-ão as principais propriedades físicas e químicas do ferro, bem como, dos principais óxidos de ferro: magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ). Em seguida apresentar-se-á uma breve revisão sobre materiais nanométricos e nanoestruturados. Além disso, em outro tópico serão apresentados os principais métodos de preparação de nanopartículas que são encontrados na literatura, com destaque para os métodos de síntese via Coprecipitação e Pechini, que são os métodos que serão utilizados no presente trabalho. E por fim, uma revisão sobre os possíveis mecanismos de lubrificação das NPOFs onde se observará 4 tipos de efeitos: (a) efeito de rolamento de nanoesferas, (b) formação de um tribofilme, (c) Preenchimento dos vales (*“mending effect”*) e (d) efeito de polimento.

#### 3.1. NANOTECNOLOGIA E LUBRIFICAÇÃO

No desenvolvimento de uma formulação de lubrificante, além de suas propriedades físicas e químicas, suas propriedades tribológicas também devem ser observadas, pois são de vital importância. Ressalta-se que as propriedades do lubrificante desempenham um papel importante na formação do filme lubrificante e em outros mecanismos, portanto, na redução do atrito entre as superfícies (Bartz, 1977).

Os aditivos presentes nos óleos lubrificantes são produtos orgânicos, minerais ou organometálico, utilizado para melhorar o desempenho básico (óleo sem aditivos). Eles conferem propriedades que as bases não possuem naturalmente, essencialmente aumentam seu desempenho ou compensam os efeitos adversos de certos aditivos e bases. Desde 1940, a aplicação de aditivos em óleos lubrificantes tem sido amplamente reconhecida. Os aditivos de óleos lubrificantes são substâncias químicas, principalmente metais orgânicos ou inorgânicos, que são adicionados aos óleos lubrificantes em uma pequena concentração (1% em massa). Alguns dos objetivos da adição de óleo lubrificante são: melhorar a lubricidade, desempenho, resistência à oxidação do óleo lubrificante e reduzir o atrito e o desgaste sob condições de pressão extrema (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014).

As mudanças mais importantes relacionadas a utilização dos nanoaditivos não são causadas pela ordem de magnitude da redução de tamanho, mas por novos fenômenos observados que são inerentes ou dominantes na nanoescala. Esses fenômenos incluem limitações devido ao tamanho, principais fenômenos de interface (no nível nanométrico, a relação superfície / volume é particularmente predominante) e fenômenos quânticos. Uma vez que é possível controlar as características dimensionais, é possível controlar as propriedades dos materiais e as funções dos dispositivos, o que está muito além do conhecimento atual ou mesmo de aspectos inviáveis (GUEDES, 2017)

Estudos realizados com a adição de nanopartículas de cobre no óleo lubrificante, concluíram que se forma uma película de cobre de fricção, que pode impedir o desgaste do par de fricção mesmo no contato entre as rugosidades (HAUNG *et al.*, 2006). Portanto, neste presente trabalho, espera-se que resultados semelhantes possam ser obtidos utilizando as NPOFs.

### 3.1.1. Tipos de óleos lubrificantes

#### 3.1.1.1. Óleos Minerais

Originados dos combustíveis fósseis e do refino do petróleo, os óleos lubrificantes minerais encontram-se em abundância, com baixo custo comparado a gama de óleos lubrificantes que são encontrados atualmente e com uma ampla faixa de viscosidades disponíveis. Quanto ao fato de ser vantajoso ou não, depende da função e ao sistema em que vai ser submetido (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014). Uma das principais desvantagens quanto a utilização desse tipo de óleo seria a volatilização de componentes de baixo peso molecular, resultando em um aumento de viscosidade durante a utilização (ERHAN, 2005).

Em estudos realizados por Stachowiak e Batchelor (2014), foi constatado que os óleos do tipo mineral possuem em sua composição, cerca de 125 compostos diferentes, sendo considerado, portanto, um composto bastante complexo. Além disso, a maioria dos óleos minerais consiste em hidrocarbonetos com aproximadamente, em sua molécula, 30 átomos de carbono. Esses hidrocarbonetos podem ser classificados, de acordo com a composição química, em dois tipos: parafínicos e naftênicos. Os parafínicos possuem cadeias lineares de hidrocarbonetos

e os naftênicos são moléculas de carbono cíclicas sem ligações insaturadas, sendo essa a principal diferença entre eles.

Quanto a viscosidade dos óleos minerais, de acordo com ERHAN (2005) é uma propriedade que possui uma vasta variedade, devido a suas derivações de diferentes fontes de petróleo, fazendo com que as características se diferenciem, como por exemplo a viscosidade. A utilização de nanoaditivos dispersos fazem com que a viscosidade e outras propriedades intrínsecas se alteram e o presente trabalho analisou as nanopartículas de óxido de ferro dispersas em óleo mineral ISO 46, como é mostrado na Figura 1.



Figura 1 – Óleo mineral ISO 48 utilizado na dispersão de NPOF.

### 3.1.1.2. Óleos Sintéticos

Não derivados do petróleo, os lubrificantes de base sintética são fluidos de alto desempenho, sendo fabricados com a finalidade de oferecer características de desempenho superiores aos dos óleos de base mineral, entretanto, esses lubrificantes são consideravelmente caros comparado aos outros tipos de óleos e não teve uma boa aceitação inicialmente, mas está cada a vez mais ganhando espaço nas indústrias devido a aplicações onde a base mineral não é adequada (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014).



Quanto a composição química, segundo Stachowiak e Batchelor (2014), os óleos sintéticos podem ser divididos em três tipos básicos: lubrificantes de hidrocarbonetos sintéticos (Ésteres), silicones de hidrocarbonetos e organo-halogenados. Os hidrocarbonetos sintéticos fornecem lubrificantes a um preço semelhante ao óleo mineral, mas com uma vantagem de apresentar desempenho superior. O silicone pode suportar temperaturas extremas e vácuo, mas não pode fornecer boa adsorção ou lubrificação sob pressão extrema e com um custo elevado. Os organo-halogenados, mesmo sendo consideravelmente caros, eles podem fornecer lubrificação eficiente por meio de adsorção e pressão extremamente alta e podem resistir a temperaturas extremas ou ataque químico, propriedades que podem ser potencializadas quando são utilizados aditivos ou nanoaditivos. Foram dispersas, para estudo, NPOF em concentrações distintas em óleo sintético Éster ISO 68, apresentado na figura 2.



Figura 2 – Éster ISO 68 utilizado na dispersão das NPOF.

### 3.2. NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS (NPMs)

As nanopartículas magnéticas constituem uma classe de materiais cujo tamanho tem influência direta nas propriedades magnéticas intrínsecas, além de que, possuem características importantes na aplicação tecnológica sendo a formação de monodomínios magnéticos, a existência de grande área superficial em relação ao volume e possibilidade de recobri-las com diversos tipos de ligantes específicos. Por essa razão o estudo e a aplicação das nanopartículas magnéticas são de grande interesse para os pesquisadores (GUBIN, 2009; CULLITY & GRAHAM, 2009).

Com uma ampla gama de aplicações, as nanopartículas magnéticas são utilizadas em registro de fluidos magnéticos, catálise, biotecnologia / biomedicina, ciências dos materiais, fotocatalise, detecção eletroquímica e bioeletroquímica, absorção de microondas, ressonância magnética, agnose médica, armazenamento de dados, remediação ambiental e, como um elétrodo, para supercapitores e baterias de íons de lítio (BOAL, 2004).

Segundo Adeyeye e Shimon (2015), as NPMs tem uma vasta alternativas de aplicações devido ao alto potencial como armazenamento de altíssima densidade, memória de acesso aleatório magnético, lógica de rotação e magnônica. Segundo Zhou *et al.* (2013), uma das vantagens de se utilizar NPMs como nanoaditivos lubrificantes é devido a facilidade de serem isoladas dos lubrificantes pelo método de decantação magnética.

Embora vários métodos tenham sido desenvolvidos para a síntese de nanopartículas magnéticas de várias composições diferentes e para aplicações diversas, o sucesso na aplicação na qual a partícula foi submetida depende da estabilidade das partículas sob uma gama de condições diferentes. Segundo Scherer e Figueiredo Neto (2005), o método de precipitação é provavelmente o mais utilizado atualmente para a síntese das nanopartículas magnéticas. Na maioria das aplicações, as partículas que apresentam melhor desempenho, são as NPMs de tamanho abaixo de um valor crítico, na faixa de 10 – 20 nm (LU, 2007). Diante do apresentado e devido a sua importância para as nanopartículas, no próximo subtópico serão abordados os métodos de sínteses das NPMs, mais especificamente, os métodos de Pechini e Coprecipitação.

### 3.2.1. Síntese de nanopartículas magnéticas

Nesse subtópico será abordado a importância de se escolher o método mais adequado para síntese das NPOFs visto que se trata de um processo não considerado simples e está condicionado a reprodução de maneira rigorosa das etapas de síntese para que haja reprodutibilidade dos produtos sintetizados. (WILLARD, et al., 2008) É de suma importância que se tenha o controle das variáveis envolvidas durante a síntese, pois isso possibilita um controle maior sobre as características finais das nanopartículas e que as mesmas possam servir para aplicações em diversas áreas. (DURAN, 2006)

Segundo Duran (2006) um dos aspectos importantes relacionado a síntese das NPs é que dependendo do método utilizado, pode-se obter, independentemente de serem do mesmo material, nanopartículas heterogêneas com propriedades e características distintas, as que interferem diretamente nas propriedades magnéticas, entre elas estão: cristalinidade, tamanho, estabilidade química, entre outros.

Com o avanço dos estudos e da tecnologia diversos métodos de síntese de nanopartículas foram desenvolvidos, pode-se citar método sonoquímico, eletroquímico, hidrotérmico, decomposição térmica, micro-ondas (GUEDES *et al.*, 2018). No presente trabalho serão abordados dois dos principais métodos de síntese das nanopartículas de óxido de ferro, que são o método via precursores poliméricos (método de Pechini) e o método de Coprecipitação.

### 3.2.2. Síntese via Coprecipitação

A síntese via Coprecipitação consiste na preparação de uma solução homogênea, aquosa ou não aquosa, contendo cátions desejados seguida da precipitação estequiométrica desses cátions, simultaneamente e estequiometricamente na forma de hidróxidos, oxalatos, entre outros.

Para que ocorra a precipitação simultânea é preciso misturar cátions e ânions em proporções que excedam o produto de solubilidade. Quando o ânion responsável pela formação do sal insolúvel é adicionado resulta em uma mudança de pH da solução e conseqüentemente ocorre a precipitação. Entretanto, não pode haver a precipitação de nenhum dos cátions quando a solução contendo os sais precursores é preparada.

O método de Coprecipitação, segundo LaMer e Dinegar (1950) divide-se em duas etapas principais: a nucleação, no qual há a formação dos cristais induzido pela saturação de monômeros na solução e o posterior crescimento das partículas. Na etapa de nucleação, onde acontece a formação dos centros iniciais das partículas é que se pode controlar o tamanho e a polidispersão dos produtos esperados, seguidos do crescimento cristalino.

Quando a nucleação é dominante sobre o crescimento cristalino, teremos a formação de partículas menores, caso contrário predomina a formação de partículas maiores. Os principais influenciadores na qualidade das partículas obtidas são o efeito do pH, tipo e concentração dos reagentes, temperatura, velocidade de agitação, entre outros. Quanto mais baixo o pH for na reação favorece a nucleação formação de partículas menores. E a temperatura mais elevada favorece a cinética das partículas e consequente formação de novos núcleos.

Óxidos de ferro (magnetita, maghemita, hematita e goethita), que são o enfoque do presente trabalho, podem ser sintetizados através da mistura de sais de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  em ambiente aquoso seguido de precipitação com hidróxido.

A utilização do método para síntese de nanopartículas se caracteriza por ser vantajoso e demonstrar melhores resultados, entre suas vantagens apresentando maior simplicidade, maior facilidade de controle do tamanho dos cristais obtidos, menor tempo de reação, entre outros, oferecendo melhores resultados inclusive nos tamanhos de partículas obtidas e em sua polidispersão (Cha, *et al.*, 2010). O esquema de preparação das nanopartículas de óxido de ferro através do método de Coprecipitação pode ser visualizado pela Figura 3.

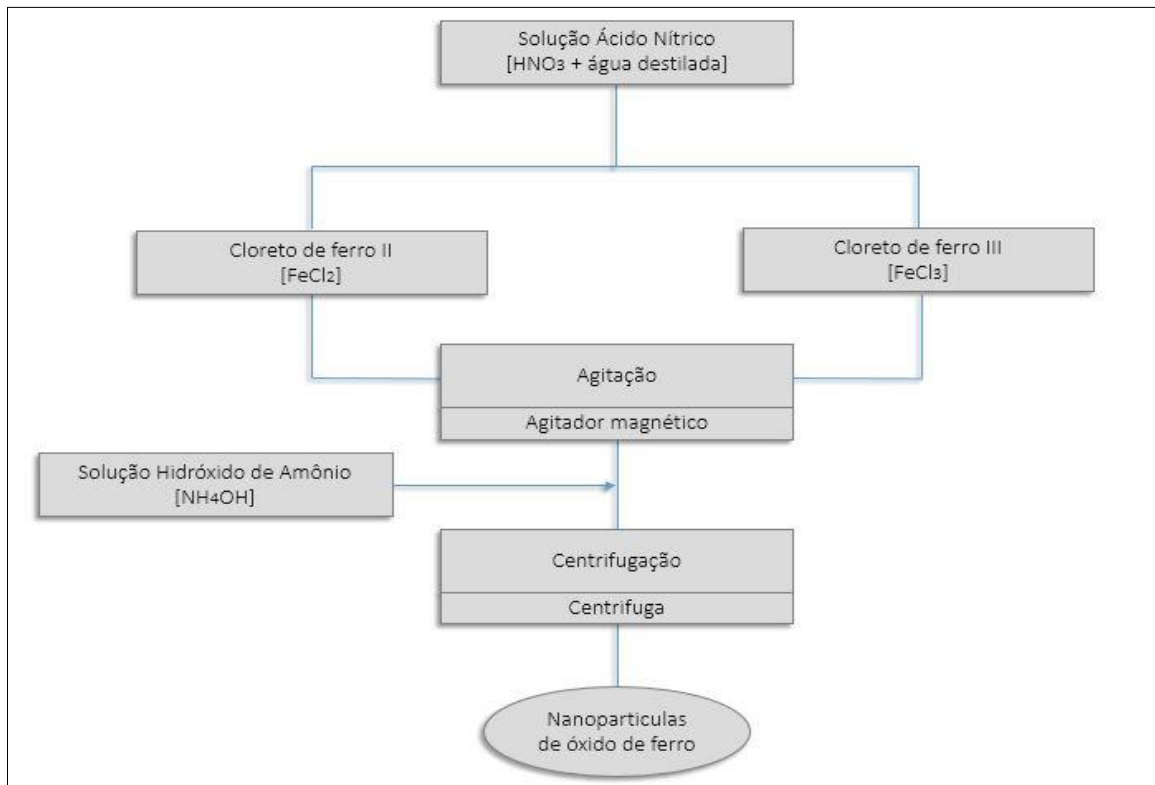


Figura 3 – Esquemática do preparo de Nanopartículas de óxido de ferro via Coprecipitação. Rota 1 (Fonte: Autoria Própria).

Outra maneira de obter-se as nanopartículas de óxido de ferro via Coprecipitação consiste na utilização da metodologia de Mutasim (2012) em que é possível através de uma reação química com a adição de poucos reagentes. O que resulta em uma menor complexidade e aumentando a viabilidade do método de síntese, o qual pode ser visualizado no esquemático da Figura 4.

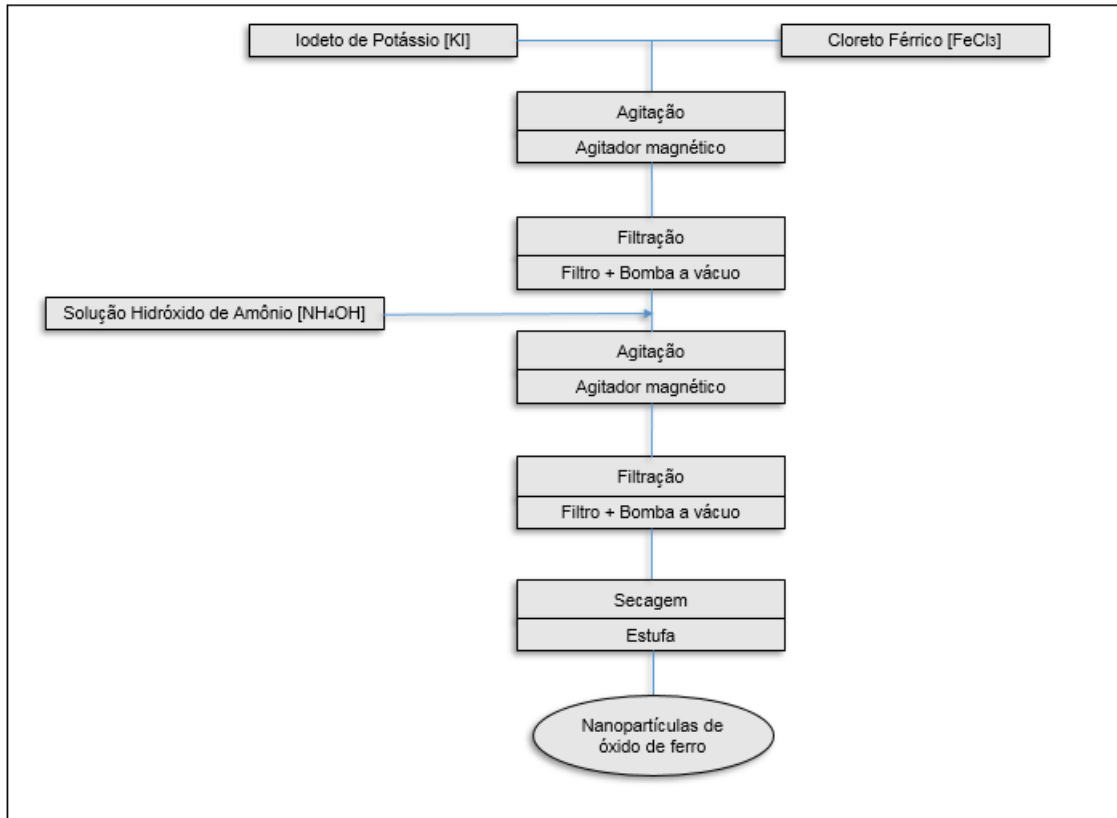


Figura 4 – Esquematização do preparo de Nanopartículas de óxido de ferro via Coprecipitação. Rota 2 (Fonte: Autoria Própria).

### 3.2.3. Síntese via Precursores poliméricos ou método Pechini

No presente trabalho utilizou-se o Método desenvolvido pelo cientista Maggio Pechini em 1967, muitas vezes citado também como método dos precursores poliméricos, resulta na obtenção de nanopartículas a partir da reação de ésterificação. (PECHINI, 1967)

A técnica baseia-se na formação de poliésteres em que estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente na cadeia polimérica, resultantes da combinação de um ácido carboxílico (complexo citrato metálico) com um poliálcool (etilenoglicol). A reação está representada na figura 5.

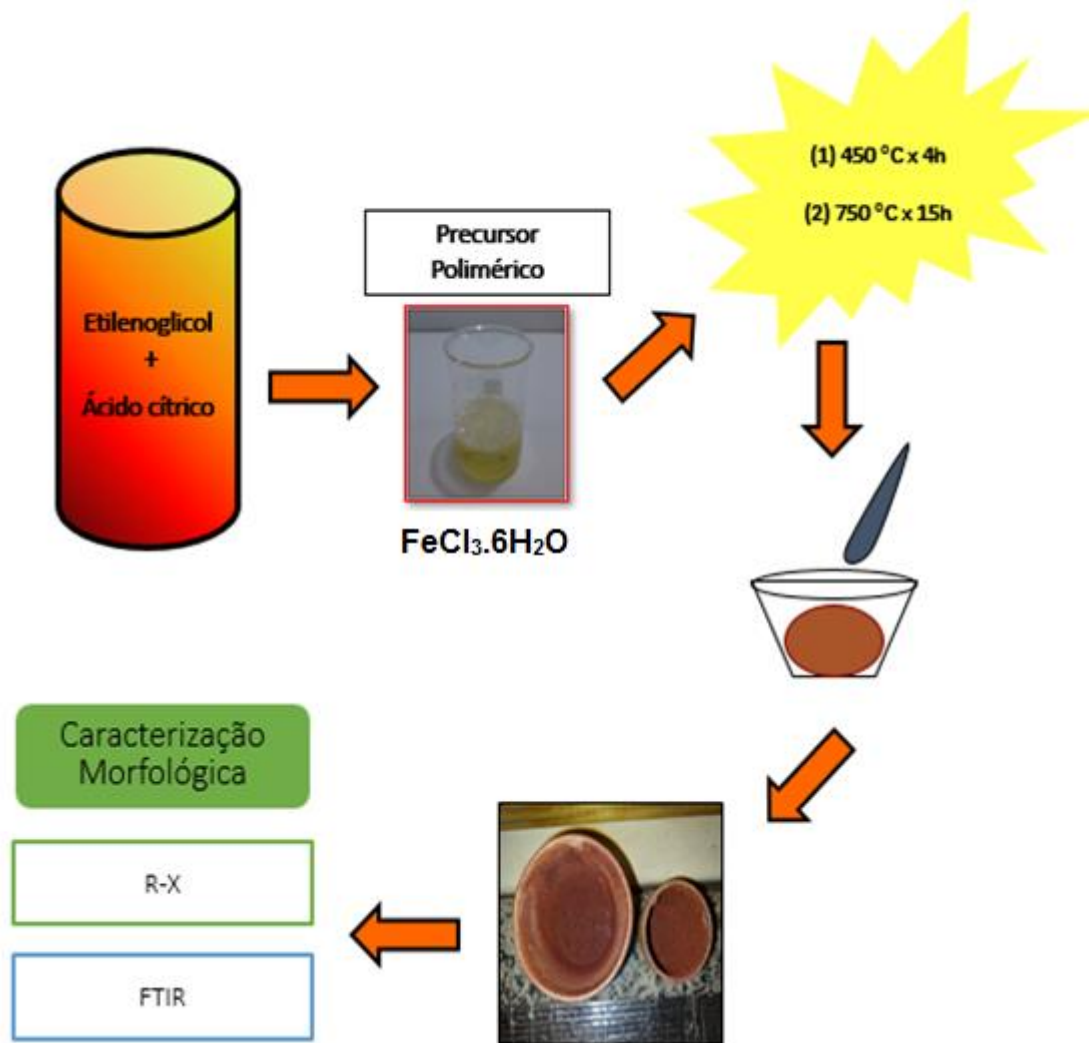


Figura 5 – Representação esquemática das reações envolvidas no método de Pechini. Adaptado (Hidalgo, 2005).

Nesse processo, a obtenção de uma resina polimérica precursora consiste na reação do agente quelante (ácido cítrico) com o agente polimerizante (etilenoglicol). Seguido da adição de um sal de ferro ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) solúvel em água. Logo esta resina é submetida a tratamento térmico de pirolises ( $450^\circ\text{C} \times 4\text{h}$ ) e calcinação ( $750^\circ\text{C} \times 15\text{h}$ ), obtendo-se pós nanométricos isentos de impurezas. O esquema de preparação das nanopartículas de óxido de ferro através do método de Pechini pode ser visualizado pela Figura 6.

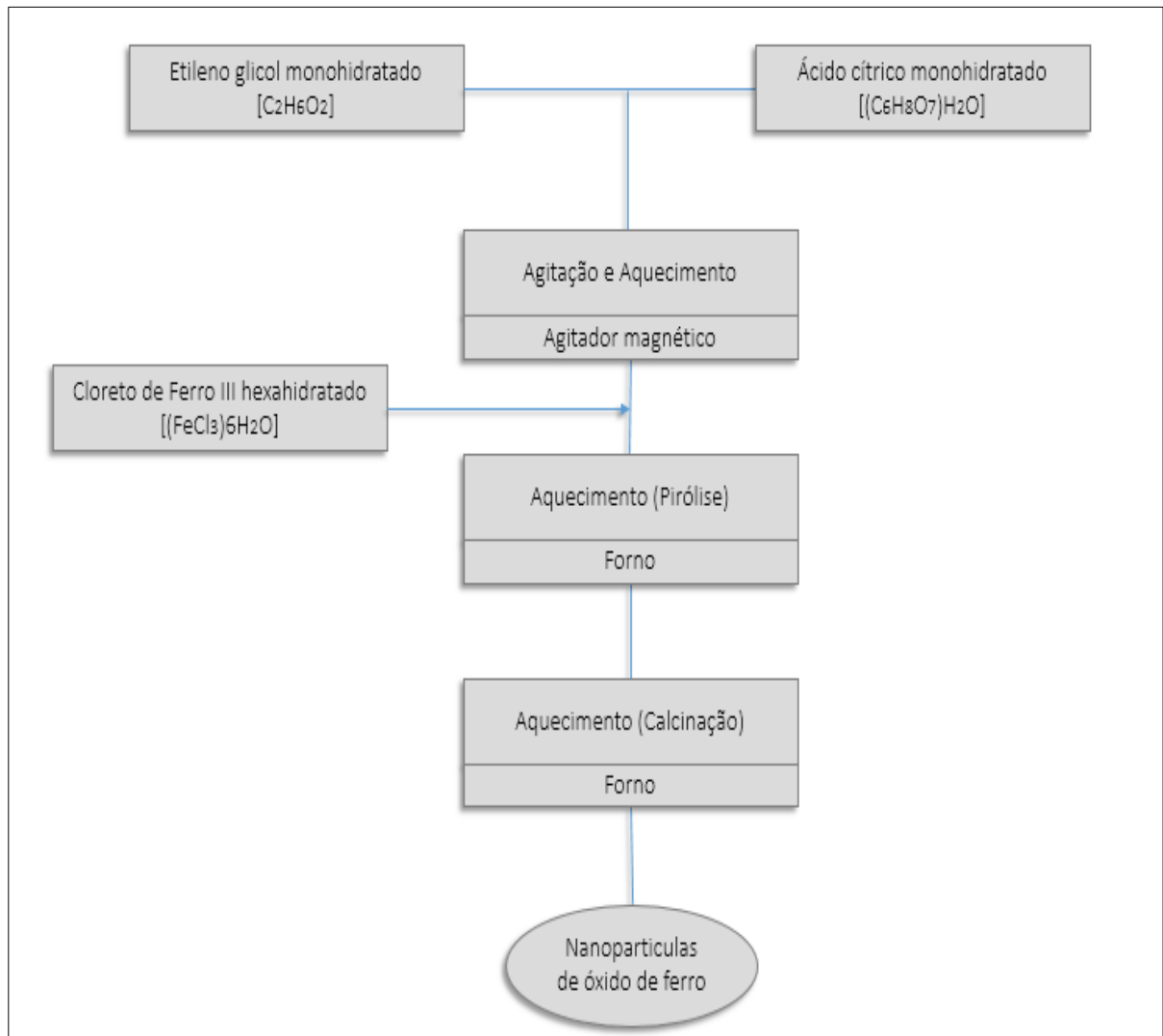


Figura 6 – Esquematização do preparo de Nanopartículas de óxido de ferro via Pechini. (Fonte: Autoria Própria)

Trata-se de um dos métodos de síntese de óxidos mistos mais populares atualmente e está sendo cada vez mais difundida no meio das pesquisas acadêmicas. Uma das principais vantagens de se utilizar essa técnica é alto controle estequiométrico de sistemas complexos. Entretanto, trata-se de um método de custo elevado, pois os reagentes utilizados são geralmente de maiores valores agregados e sendo necessário, por muitas vezes, o uso de equipamentos sofisticados.

Outro ponto negativo da utilização desse método de precursores poliméricos, é devido a decomposição do material orgânico durante a calcinação que pode ocasionar um aquecimento adicional, devido a combustão, levando a formação de aglomerados indesejáveis.



### 3.3. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS NANOPARTÍCULAS

As nanopartículas magnéticas (NPMs) e as superparamagnéticas (SPIONS), diferentemente das partículas observadas em materiais macroscópicos, possuem propriedades físicas, químicas e magnéticas bastante peculiares. (CULLITY & GRAHAM, 2009) Nanopartículas que são feitas de um material ferromagnético ou ferrimagnético, e abaixo de um tamanho crítico (geralmente de 10 a 20 nm), podem exibir uma forma única de magnetismo chamado superparamagnetismo. Sendo tal fenômeno dependente, portanto, do método de síntese e sua estrutura química. (HUBER, 2005)

Entende-se como superparamagnetismo, o fenômeno no qual, as partículas com volume reduzido e que possuem monodomínio, estão magnetizadas uniformemente com todos os spins alinhados numa mesma direção. Devido ao seu tamanho, a energia térmica é comparável a energia necessária para mudar a orientação dos spins e o momento magnético da partícula como um todo passa a sofrer os efeitos da agitação térmica. (CARDOSO, 2008). A equação de Néel-Arrhenius descreve esse fenômeno, mostrando o efeito das flutuações térmicas no período médio de tempo entre inversões aleatórias na direção do momento da magnetização (CHEN, 2010):

$$\tau_N = \tau_0 \exp(KV / (k_B T)) \quad (1)$$

Onde  $\tau_N$  é o tempo médio entre inversões,  $\tau_0$  é a propriedade do tempo de tentativa (tipicamente entre  $10^{-9}$  -  $10^{-10}$  segundos),  $K$  é a anisotropia magnética da nanopartícula,  $V$  é o volume da nanopartícula,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura. Caso  $\tau_0$  (tempo de medição) for menor do que  $\tau_N$  as nanopartículas apresentaram propriedades ferrimagnéticas (CHEN, 2010). Pela equação, nota-se a importância do volume das nanopartículas para a determinação do seu estado de magnetização.

Dentre os métodos mais utilizados de síntese das nanopartículas estão precipitação, Coprecipitação, eletroquímico, hidrotérmico, decomposição térmica entre outros. Portanto, selecionar de maneira correta o método a ser utilizado na obtenção das NPMs é de suma importância, pois pode implicar no sucesso ou

fracasso do seu desempenho quando forem aplicadas.

Para Cowburn (2000), outro aspecto que pode influenciar as propriedades de diferentes maneiras são o formato ou morfologia das NPMs. Para que haja, por exemplo, uma magnetização homogênea, é necessário que as NPMs sejam elipsoidais, o que pode interferir em outras propriedades como susceptibilidade, anisotropia, histerese entre outros.

Os fenômenos relacionados as NPMs de óxido de ferro são devido ao seu constituinte, ao seu tamanho e formato (MA et al., 2004; SAFARIKOVA & SAFARIK, 2001). Os tamanhos das NPMs são geralmente na faixa de 1 a 100 nm (LU, 2007) e trata-se de uma importante característica, pois tem dominância sobre as propriedades magnéticas, tornando-as mais significativas quando as nanopartículas são muito pequenas (LIMA, 2010). Entretanto, em seus estudos LU et al (2007) constataram que na maioria das aplicações, o melhor desempenho das nanopartículas é quando o tamanho destas se encontram abaixo de um valor crítico, que depende do material, mas geralmente na faixa de 10 - 20 nm.

As propriedades das NPMs, em particular as que são compostas por óxido de ferro, são diretamente relacionadas com as dimensões e morfologias de suas estruturas. (SILVA et al., 2015) Pesquisas relacionadas aos diversos tipos de nanoestruturados e suas propriedades vem sendo cada vez notabilizadas.

Um dos grandes desafios enfrentados pelos pesquisadores quanto a obtenção das NPMs é que geralmente essas partículas são muito instáveis. De modo que, as suas propriedades magnéticas são dependentes do grau de oxidação da superfície. Entretanto, mesmo que seja em ambiente inerte, durante a síntese, é inevitável que ocorra a oxidação. (GUEDES, A.; TRAJANO, M.; SANTOS, E. 2018)

E como o presente trabalho trata-se apenas das NPMs de óxido de ferro, abordar-se-á, mais adiante, as principais fases desse tipo de óxido tais como magnetita, maghemita, hematita e goetita.

### 3.4. ÓXIDOS DE FERRO

O elemento ferro (Fe) é considerado o quarto elemento mais abundante da Terra, compondo 35% da massa total do planeta. Pode ser encontrado em quase todos os tipos de solos e rochas, na crosta terrestre é encontrado como sais  $Fe^{2+}$ , embora seja rapidamente oxidado tornando-se  $Fe^{3+}$ . (CORNELL e SCHWERTMANN,

2003; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013.)

Por esse motivo, o elemento pode estar presente como óxido de ferro, denominação dada aos óxidos, hidróxidos, oxi-hidróxidos e outros compostos de ferro que contêm Fe, O e OH (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). Estes compostos minerais representam grande interesse na química por possuírem mais de uma estrutura cristalina e também diferentes propriedades estruturais e magnéticas. São conhecidos 16 tipos de óxidos de ferro, sendo que hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) são os mais comuns no meio ambiente, como mostra a Tabela 1 (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Entretanto, a magnetita e a maghemita são os óxidos mais conhecidos e mais promissores devido a sua biocompatibilidade já comprovada. (ALI, 2016)

Tabela 1. Propriedades dos principais óxidos de ferro. Fonte: adaptada de OLIVEIRA, 2013

Nome	Magnetita	Maghemita	Hematita	Goethita
<b>Formula Molecular</b>	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-FeOOH}$
<b>Sistema Cristalino</b>	Cúbico	Cúbico ou tetragonal	Trigonal	Ortorrômbico
<b>Estrutura</b>	Espinélio invertido	Cúbica de espinélio	Corundum	Ortorrômbica
<b>Densidade (<math>\text{g m}^{-2}</math>)</b>	5,18	4,87	5,26	4,18
<b>Tipo de magnetismo</b>	Ferrimagnético	Ferrimagnético	Antiferromagnético	Ferromagnetismo

Quando misturadas aos outros óxidos metálicos, os óxidos de ferro são denominados ferritas. Destacam-se por apresentar um comportamento magnético ferrimagnético, sendo classificadas de acordo com sua estrutura cristalina. Além disso, pelos baixos valores de perdas por histerese, altas densidades de fluxo de saturação e baixa coercividade (RIBEIRO, 2008)

Sua representação química é a  $\text{MOf}_2\text{O}_3$  onde M é geralmente um cátion

metálico divalente tais como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . Quando o M é um íon ferroso, o material  $\text{FeOFe}_2\text{O}_3$  é chamado de magnetita ou ferrita de ferro. A ferrita é um sólido cristalino insolúvel em meio alcalino e facilmente removido da solução por separação magnética. O caráter fortemente magnético da ferrita a distingue de muitos outros tipos de compostos (OLIVEIRA, 2016).

Na seção a seguir, serão abordados os principais óxidos de ferro (magnetita, maghemita, hematita e goethita), bem como as suas propriedades e aplicações.

#### 3.4.1 Magnetita – ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Mineral ferrimagnético que possui a fórmula química  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e sua fórmula molecular pode ser escrita como  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . A magnetita está presente em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. Trata-se de um óxido de ferro que possui propriedades bastante interessantes devido a presença de cátions de ferro na sua estrutura cristalina em dois estados de valência  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (GUBIN, 2009). Portanto, não é termicamente estável à pressão atmosférica (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

A magnetita representa uma fonte importante de minério de ferro, que é composto por óxido de ferro misto com  $\text{FeO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Apresenta estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio invertida, caracterizada por dois tipos de sítios: tetraédrico e octaédrico. Cátions  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam os sítios tetraédricos enquanto os sítios octaédricos são ocupados pelos íons metálicos  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em quantidades iguais, como mostra a Figura 7. Esta estrutura cristalina, possui uma cela unitária cúbica de face centrada (CFC) com grupo espacial  $\text{Fd}3\text{m}$  e parâmetro de rede da ordem de 0,839 nm (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). Devido a essa igualdade dos íons metálicos divalentes e tetravalentes acomodados nos sítios octaédricos, não existe momento resultante de presença destes íons (OLIVEIRA, 2013).

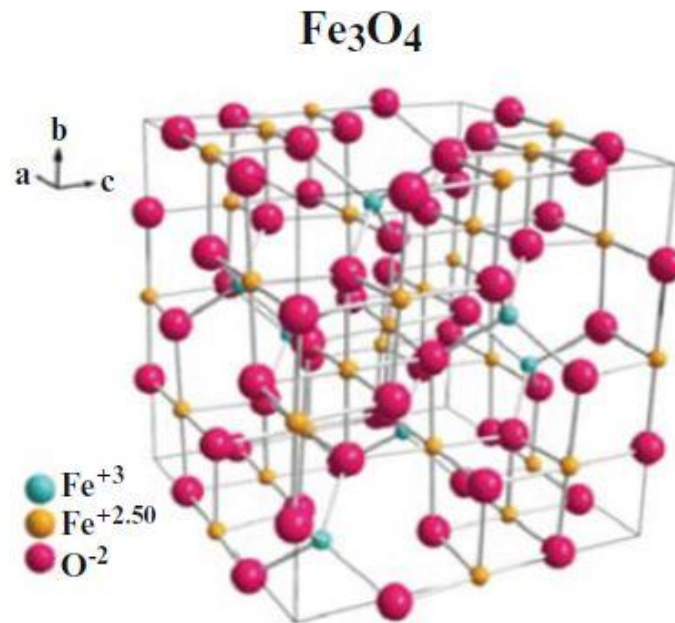


Figura 7 – Estrutura cristalina da magnetita (WOLF; GROVER, 2017).

Os íons metálicos  $\text{Fe}^{2+}$  presentes nos sítios octaédricos são responsáveis pelo comportamento magnético do material ou, ainda, pela magnetização de saturação. Além disso, uma característica importante observada em estruturas do tipo ferrimagnética é uma desordem no arranjo atômico quando submetida a temperatura de aproximadamente 858K, ocorrendo uma transição magnética do tipo ferri-paramagnética, resultando na estrutura da hematita (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

#### 3.4.2 Hematita – ( $\alpha$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Entre vários óxidos de ferro, a hematita é a mais conhecida pelo o homem, contém aproximadamente 70% de ferro e sua formula química é descrita como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O mineral possui uma coloração avermelhada característica e por isso o nome (do grego haima = sangue). (OLIVEIRA, 2013)

Consiste de uma estrutura hexagonal do tipo corindo (mineral a base de óxido de alumínio) com centro romboédrico e uma rede de oxigênio compactada na qual dois terços dos sítios octaédricos são ocupados por íons  $\text{Fe}^{3+}$ . (MACHALA, 2007). A cela unitária da hematita possui parâmetros de rede:  $a = 0,5034 \text{ nm}$  e  $c = 1,375 \text{ nm}$  com pares de octaedros de  $\text{FeO}_6$ , onde cada octaedro  $\text{FeO}_6$  compartilha seus vértices

com três octaedros vizinhos no mesmo plano e uma face com um octaedro em um plano adjacente, formando anéis hexagonais de octaedros (Figura 6). (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003; GÓIS, 2016)

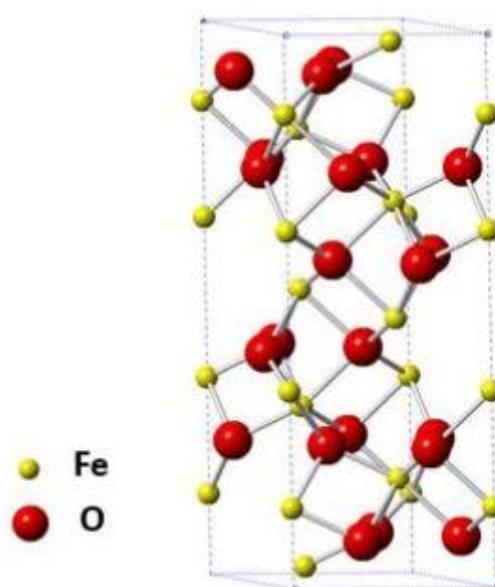


Figura 6 – Estrutura cristalina da hematita (ZHU; SHARMA, 2002)

Trata-se de um mineral que possui propriedades magnéticas incomuns, com duas temperaturas de transição magnética: antiferromagnético - quando submetida a temperaturas abaixo de 950k; ferromagnetismo fraco - acima de 260k (conhecida como temperatura de transição de Morin) (GUBIN, 2009; MACHALA *et al.*, 2007).

#### 3.4.3 Maghemita – ( $\gamma$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Mineral que, semelhante a magnetita e resultante de sua oxidação, possui estrutura cubica do tipo espinélio invertido, porém a principal diferença é devido a presença somente de íons metálicos  $\text{Fe}^{3+}$  em sua estrutura (OLIVEIRA, 2013). Geralmente é formada por transformação no estado solido de outros óxidos ou compostos de ferro e tende a ter as mesmas características do seu precursor. Além disso, apresenta boa estabilidade quando comparado com os outros óxidos de ferro, sendo o segundo mais estável. (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003)

A estrutura da maghemita é caracterizada pelo empacotamento de íons de oxigênio (com raios de  $\sim 1,3 \text{ \AA}$ ) em um arranjo cúbico de face centrada e os íons metálicos (com raios de  $0,7$  a  $0,8 \text{ \AA}$ ) ocupando os sítios entre os íons de oxigênio, como mostra a Figura 8. A célula unitária contém oito íons metálicos de sítios A, 16 de sítios B e 32 oxigênios. Sendo estes sítios de dois tipos: Sítio A - tetraédrico (íon metálico localizado no centro de um tetraedro, cujos vértices são preenchidos por íons de oxigênio); Sítio B - octaédrico (íon metálico no centro de um octaedro cujos vértices são preenchidos por átomos de oxigênio) (DUARTE, 2005).

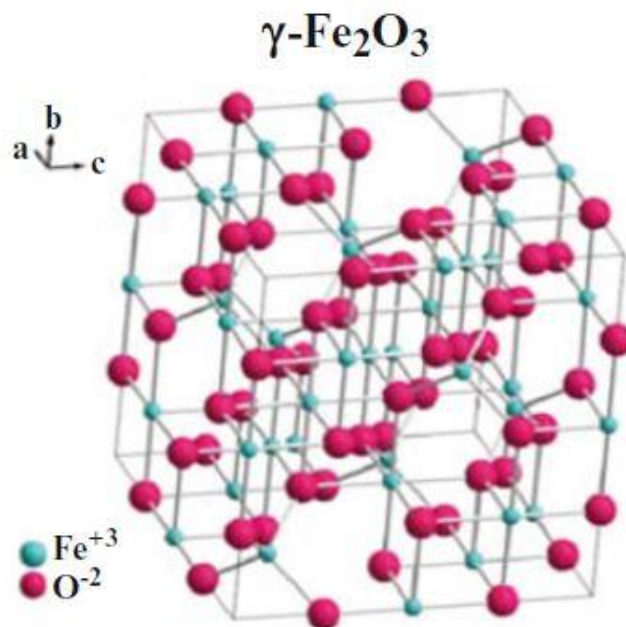


Figura 8 – Estrutura cristalina da maghemita (WOLF; GROVER, 2017).

Assim sendo, este óxido de ferro possui propriedades ferrimagnéticas à temperatura ambiente. Característica importante da maghemita é devido a dependência das suas propriedades magnéticas quanto ao tamanho de suas partículas. Partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  maiores que  $10 \text{ nm}$  apresenta características magnéticas a temperatura ambiente, enquanto partículas menores apresenta comportamento superparamagnéticas. (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003; KARUNAKARAN; SENTHILVELAN, 2006)

### 3.4.4 Goethita ( $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ )

A goethita é um mineral antiferromagnético do grupo dos oxidróxidos. Trata-se do óxido de ferro hidratado mais importante e de maior interesse, capaz de preservar a magnetização. Geralmente é encontrada na natureza em partículas de tamanho menores e por isso os óxidos derivados da goethita são bons desenvolvedores de nanopartículas. (LIU; GAO, 2006; GUBIN, 2009)

Naturalmente, ela apresenta uma estrutura ortorrômbica e é menos compacta do que a estrutura de outros importantes óxidos como a magnetita ou hematita. Com cada íon  $\text{Fe}^{3+}$  coordenado com três íons  $\text{O}^{2-}$  e três íons  $\text{OH}^-$ , formando octaedros. Conforme e Figura 9. Além disso, contém impurezas de diferentes tipos de cátions metálicos incorporados, como  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Estas impurezas tem um impacto significativo sobre as propriedades da superfície da goethita, despertando o interesse de vários pesquisadores. (GAO, 2001; OLIVEIRA et al., 2007)

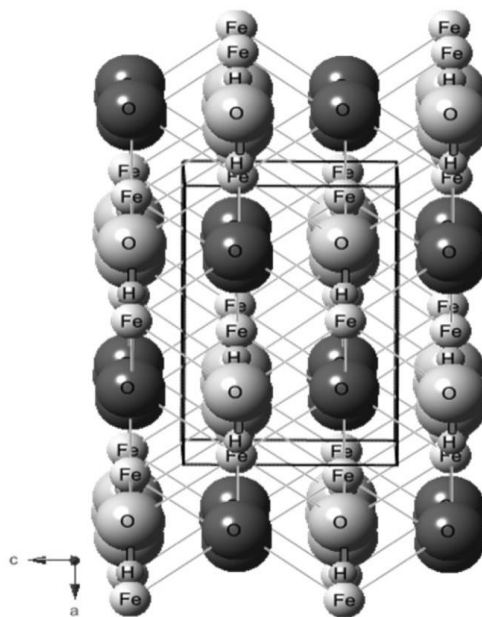


Figura 9 – Estrutura cristalina da goethita (OLIVEIRA, 2013).

Considerado um dos óxidos de ferro mais estáveis a temperatura ambiente. Embora, quando submetida a temperaturas maiores do que aproximadamente 473K, sofre desodroxilação para a formação do óxido de ferro hematita ( $\alpha$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Quanto as suas propriedades magnéticas, a goethita apresenta um ferromagnetismo



superimposto. A baixa magnetização espontânea relacionada ao óxido, embora que as anisotropias intrínsecas não sejam altas, faz com que campos magnéticos muito altos tenham que ser aplicados para mover a sua magnetização. (OLIVEIRA, 2013; GUBIN, 2009)

### 3.5 RECOBRIMENTO DAS NANOPARTÍCULAS

Para o revestimento das nanopartículas, tanto materiais orgânicos (como polímeros) quanto materiais inorgânicos (metais e óxidos) são usados (PEREIRA, 2018). Esses materiais podem prevenir a aglomeração de nanopartículas, reduzir a toxicidade, alterar a farmacocinética e a biodistribuição e potencializa as funções para qual se designam as nanopartículas (TSOURKAS, 2010).

O que ocorre é que as nanopartículas são instáveis com respeito à oxidação quando exposta ao ar e possuem a facilidade de agregar (formar aglomerados), principalmente as partículas menores que 10 nm, devido ao movimento ou difusão Browniana (GUEDES, 2017). A estabilidade das suspensões coloidais magnéticas ou superparamagnéticas é a resposta ao equilíbrio entre as forças atrativas e repulsivas. A força de Van der Waals é a força repulsiva, que pode ser parcialmente observada quando se adiciona um pouco de sal à suspensão, resultando em uma forte atração isotrópica e a força eletrostática podem afetar o sistema potencial entre partículas (LAURENT et al., 2008).

Segundo Guedes (2017), para suprimir o fenômeno de atração entre as partículas, o revestimento deve ser capaz de prevenir efetivamente qualquer agregação e precipitação de nanopartículas superparamagnéticas para fornecer uma solução estável. Dependendo do grau de aglomeração no óleo, a dispersão e / ou estabilização de nanopartículas de óxido de ferro (NPOF) em meio orgânico pode se tornar difícil. Eles podem atuar como abrasivos e não são necessários para aplicações tribológicas. Alguns meios têm sido propostos como métodos eficazes para dispersá-los em meios orgânicos para que essa agregação prejudicial não ocorra. Isso pode ser alcançado por condensação de vapores orgânicos, revestimentos de polímero e surfactantes adsorvidos. Para o presente estudo, utilizar-se-á o ácido oleico afim de recobrir as nanopartículas de óxido de ferro.

### 3.6. FERROFLUIDOS

Conhecidos também como fluidos magnéticos, os ferrofluidos são formados pela combinação de uma fase dispersa, sólida, magnética, homoganeamente distribuída em uma fase dispersante, líquida, de natureza polar (água), ou apolar (hexano, benzeno, óleos minerais), orgânica ou inorgânica (OLIVEIRA et al., 2006).

Quando submersas em fluidos ou líquidos carreadores, as nanopartículas magnéticas são capazes de permanecerem suspensas formando suspensões coloidais que são denominados de fluidos magnéticos ou ferrofluidos (SHAW, 1975).

Para Fannin (2007), os ferrofluidos são sistemas coloidais constituídos por nanopartículas magnéticas com um único domínio dispersas com o auxílio de surfactantes presentes em um fluido condutor, tratando-se de um sistema modelo conveniente para a exploração das propriedades fundamentais das nanopartículas magnéticas. (FANNIN, 2007; HORNG et al. 2001)

Os fluidos condutores que interagem com as nanopartículas formando o sistema coloidal podem ser de caráter polar, como a água, ou apolar, como hidrocarbonetos e óleos. Estes fluidos, agora com nanopartículas impregnadas, apresentam propriedades termofísicas bastante interessantes para os pesquisadores, tais como: condutividade térmica, difusividade térmica, melhor viscosidade e melhores coeficientes de transferência de calor convectivo em relação aos fluidos base. (YU e XIE, 2012; SHEN et al., 2009)

As partículas em um ferrofluido, geralmente partículas de óxido de ferro com diâmetro que varia de 6 a 10 nm, possuem densidades mais altas que o próprio fluido condutor. Para essa faixa de tamanho, as nanopartículas serão superparamagnéticas, de modo que os momentos tornar-se-ão aleatórios após a remoção de um campo magnético aplicado. (KOCH, 2007)

Atualmente, os ferrofluidos são usualmente preparados por meio de sínteses químicas e podem ser classificados de acordo com o tipo de material: Surfactados, caso o revestimento for constituído por moléculas surfactantes; Iônicos, se for composto por uma espécie de camada elétrica. Sendo estabilizados pela ação balanceada de várias forças de interação, repulsivas e atrativas (SCHERER e FIGUEIREDO NETO, 2005; LEITE, 2013).

### 3.7. MECANISMOS DE ATUAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS COM ADITIVOS DE LUBRIFICANTES

Tipicamente as nanopartículas à base de óxidos, quando utilizadas como aditivos, apresentam melhorias significantes nos efeitos tribológicos. Aumentando a capacidade de suportar altas temperaturas e pressões extremas, além de mostrar excelentes resultados na redução do atrito (GUEDES, 2017). Nesta seção, serão apresentados alguns dos principais mecanismos de atuação das nanopartículas como aditivos de lubrificantes e os efeitos dos mesmos, visando as propriedades tribológicas. Especificamente para o presente trabalho, abordar-se á os principais efeitos dos nanoaditivos metálicos, mais precisamente dos nanoaditivos de óxido de ferro.

Diversos materiais podem ser utilizados em nano escala como aditivos para óleos lubrificantes e seus efeitos são diretamente dependentes do tipo de material, de seu tamanho e sua síntese. Na Tabela 2 pode-se observar os efeitos da impregnação dos nanoaditivos metálicos nos óleos lubrificantes.

Tabela 2 – Mecanismos de lubrificação utilizando nanopartículas (Adaptada de DAI,2016)

<b>Nanopartículas</b>	<b>Mecanismos</b>
<b>Sn e Fe</b>	Sn é eficaz na redução de atrito; O Fe é eficaz no desempenho antidesgaste. Um tribofilme foi formado na pista de desgaste com baixa tensão de cisalhamento e dureza, resultando em desempenho promissor (baixo atrito e desgaste).
<b>Bi</b>	Um filme protetor foi formado através do efeito de sinterização das partículas. O filme separa as superfícies de contato e reduz o atrito.
<b>Ag</b>	Um filme protetor foi formado pela deposição de NPs de Ag. O filme de metal macio possui baixa tensão de cisalhamento e evita o contato aço-aço de graves falhas por desgaste.
<b>Cu</b>	Formação de um filme auto reparável em uma faixa de desgaste.
<b>Pd e Au</b>	Formação de um filme de transparência contendo faces de contador de separação resultantes de Pd e Au.
<b>Ni</b>	Um filme protetor foi formado pela deposição de NPs de Ni.
<b>Cu</b>	A formação de uma película protetora de cobre separa duas superfícies de contato. O filme possui menor elasticidade e certa dureza na faixa de desgaste, aumentando a deformação elástica e reduzindo o desgaste.
<b>Fe, Cu, Co</b>	Formação de um filme de cobre ultrafino com menor resistência ao cisalhamento. Reduziu a força de atrito. As NPs rolam dentro de duas superfícies deslizantes.
<b>Pd</b>	Formação de uma película protetora composta por Pd que fornece baixa resistência ao cisalhamento.

As nanopartículas metálicas têm-se mostrado de interesse tanto para as indústrias como para os pesquisadores pois possuem propriedades físicas e químicas exclusivas como aditivos lubrificantes. Serão abordados, especificamente, os mecanismos de atuação das nanopartículas de óxido, dentro destes mencionaremos: (a) de rolamento das nanoesferas; (b) formação de tribofilme; (c) aderência das NPMs sobre a superfície atritada “*Mending Effect*” (Preenchimento dos vales) e (d) efeito de polimento, como demonstrado na Figura 10.

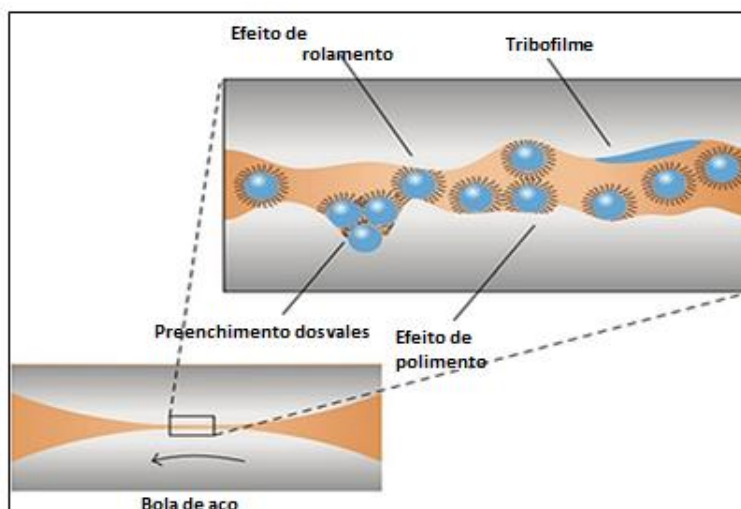


Figura 10 – Esquema do mecanismo de lubrificação de nanopartículas. Adaptado (SUI et al. 2015)

### ROLAMENTO DAS NANOESFERAS

Efeito pelo qual pesquisadores começaram a manifestar interesse na aditivação dos lubrificantes através das nanopartículas, dá-se pelo rolamento das nanoesferas durante movimentos relativos entre duas superfícies de atrito. O que pode reduzir de forma considerável os coeficientes de atrito e o desgaste. A ideia principal do efeito de rolamento consiste em projetar nanopartículas como aditivos de lubrificantes, esféricas ou cilíndricas, que poderiam rolar dentro da área de contato entre duas superfícies atritadas agindo como rolamentos propriamente ditos. (MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, D. 2013). Como demonstrado na Figura 11.

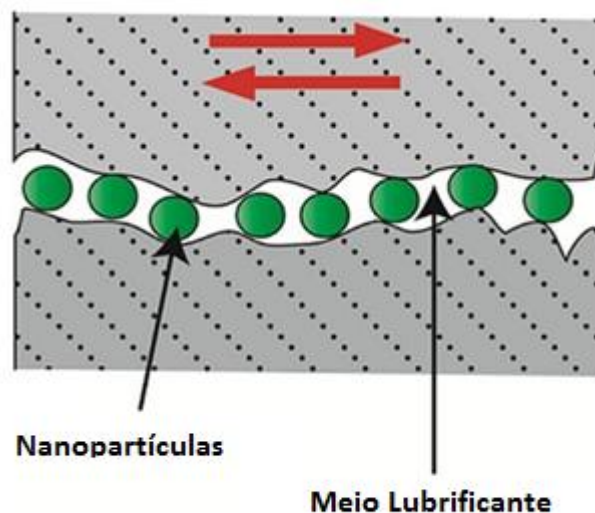


Figura 11 – Ilustração do efeito de rolamento. (Kheireddin 2013)

Em seus estudos Alves *et al.* (2013) mostraram que, em determinada situação, a adição de nanopartículas de óxidos surtia efeito inverso ao esperado, ou seja, favorecia o aumento do coeficiente de atrito indo ao oposto das características dos lubrificantes. Mecanismo que apresenta melhores resultados quanto a sua lubrificação em condições de baixa carga para que o formato e a rigidez das nanopartículas possam ser mantidos. (GUEDES, 2017; SRIVYAS, 2018)

Segundo Martínez-Martínez, D. (2013) uma das principais desvantagens quanto ao efeito de rolamento das nanopartículas dá-se pelo fato dessas partículas são geralmente mais macias do que os substratos de aço que ainda são utilizados. Tornando o rolamento mais difícil e consumindo mais energia.

Diante disso, espera-se que futuramente nanopartículas de diferentes morfologias e estruturas químicas venham a ser sintetizada para uma melhor discussão e compreensão desse mecanismo abordado. (GUEDES; TRAJANO; SANTOS, 2018)

### FORMAÇÃO DE TRIBOFILME

Oriundo das reações químicas entre o fluido base e os nanoaditivos, diversos estudiosos e pesquisadores, constataram em seus estudos que quando há a formação deste tribofilme ou também denominada como película protetora, os resultados

obtidos no ponto de vista das propriedades tribológicas, foram satisfatórios. De modo que, a película protege as superfícies atritadas envolvidas, reduzindo assim a possibilidade de um desgaste dessas superfícies e o atrito elevado entre elas. Figura 12 mostra os esquemas da formação de tribo-filme, que não apenas fornecem proteção à superfície, mas também ajudam a proteger o material da propagação de trincas, reduzindo o atrito entre asperezas.

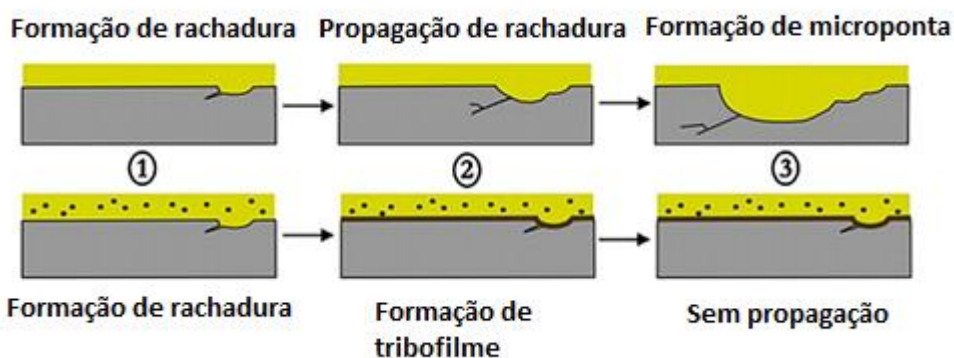


Figura 12 – Ilustração da formação de tribofilme. (Rabaso, 2014)

Em seus estudos, Zhang *et al.*, (2010), Li *et al.*, (2006) e Gao *et al.*, (2013) comprovaram que as nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) aditivadas aos óleos bases, se aderiram às superfícies de atrito e preencheram as lacunas e fissuras, devido a força magnética e ao efeito de tamanho do particulado. Uniformizando as superfícies e formando uma espécie de película a qual se denomina tribofilme. Já Huang *et al.* (2006), concluíram que houve formação de uma película protetora advinda da nanoaditivação dos lubrificantes com cobre. De modo que essa película formada será responsável pela redução do contato com a aspereza de maneira esporádica resultando em um menor desgaste e consequentemente aumentando a vida útil dos pares tribológicos. (SUÁREZ, 2011)

#### “MENDING EFFECT” – PREENCHIMENTO DOS VALES

O efeito de preenchimento dos vales é caracterizado pela deposição de nanopartículas nas superfícies de interação e compensação pela perda de massa. Durante esse fenômeno, as nanopartículas se depositam na superfície de desgaste

para reduzir o atrito (Song et al. 2012). Nanopartículas dispersas no óleo lubrificante têm a capacidade de preencher rachaduras e ranhuras da superfície de fricção. De acordo com a Figura 13, o esquema da superfície de atrito onde as rachaduras e ranhuras foram preenchidas com nanopartículas. A maioria dos estudos relatando o efeito de preenchimento usou a análise de EDX para confirmar a deposição de nanopartículas na superfície de fricção (Gulzar, 2016).

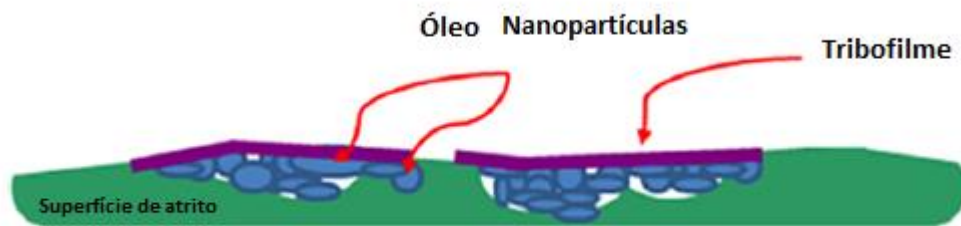


Figura 13 – Ilustração preenchimento dos vales – “*Meding Effect*”. Adaptado (Gulzar, 2016)

#### *EFEITO DE POLIMENTO*

Ele atua como o mecanismo de aprimoramento da superfície e também é chamado de efeito de suavização. Outro aspecto notabilizado nesse mecanismo é compreendido como o preenchimento, por meio das nanopartículas, dos vales das rugosidades das superfícies que serão atritadas como demonstrado na Figura 14. (KALIN et al. 2012)

O efeito de polimento proporciona um melhor desempenho tribológico devido ao menor atrito entre estas superfícies, já que as mesmas se tornaram mais uniformes. (GULZAR et al., 2016; KHEIREDDIN, 2013)



Figura 14 – Ilustração do mecanismo de efeito de polimento. (KALIN et al. 2012)

### 3.8. ATUAÇÃO TRIBOLÓGICA DE ADITIVOS EM ÓLEOS LUBRIFICANTES

Os aditivos presentes em óleos lubrificantes são produtos orgânicos, minerais ou organometálicos que são utilizados para melhorar o desempenho das propriedades da base (óleo sem aditivos). Eles conferem propriedades que a base não possui naturalmente, reforçam suas propriedades intrinsecamente, ou anulam os efeitos indesejáveis adversos de certos aditivos e da própria base. A aplicação de aditivos em óleos lubrificantes ganhou aceitação geral a partir de 1940.

Os aditivos lubrificantes são substâncias químicas, em sua maioria, orgânicas ou organometálicas, que são adicionadas a óleos lubrificantes em concentrações muito pequenas, na ordem de 1% em massa. Alguns dos propósitos em se aditivar um óleo lubrificante são: melhorar a capacidade de lubrificação, o desempenho, a resistência à oxidação do óleo, reduzir o atrito e o desgaste em condições de pressão extrema (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014). Os principais tipos de aditivo são os modificadores de atrito e os aditivos antidesgaste.

## 4. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

Neste capítulo, são apresentados os materiais e métodos utilizados para realização do presente trabalho. Inicialmente foram realizados os testes preliminares para a obtenção de nanopartículas de óxidos de ferro e para seu recobrimento. Métodos distintos foram reproduzidos para a produção, tais como os métodos de Pechini e via Coprecipitação.



Toda a parte experimental foi realizada no Laboratório de Nanotecnologia da Faculdade do Gama Universidade de Brasília.

#### 4.1 MATERIAIS

- Agitador magnético com aquecimento da marca Fisatom, modelo 752 A.
- Balança de precisão da marca Adventure Ohaus.
- Forno W-tree da marca EDG soluções.
- Centrífuga da marca DAIKI 80-2B DM velocidade digital 12 tubos PRF
- Becker de vidro 250 ml.
- Bureta graduada de 25 ml.

##### 4.1.1. Reagentes para a realização do método de Pechini

- Etilenoglicol monohidratado P.A.,  $[C_2H_6O_2]$ , teor 99,5%,  $62,07 \text{ g.mol}^{-1}$  da marca Vetec.
- Ácido cítrico monohidratado  $[(C_6H_8O_7)H_2O]$ , teor 99,5%, massa molar  $210,14 \text{ g.mol}^{-1}$ , da marca Vetec.
- Cloreto de Ferro III (ICO) hexahidratado, P.A. ASC,  $[(FeCl_3)6H_2O]$ , teor 97%, massa molar  $270,33 \text{ g.mol}^{-1}$ , da marca Vetec.
- Água destilada,  $[H_2O]$ , massa molar  $18,01528 \text{ g.mol}^{-1}$ .

##### 4.1.2. Reagentes para a realização do método de Coprecipitação (Rota 1)

- Hidróxido de amônio,  $[NH_4OH]$ , massa molar  $35,04 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- Ácido Nítrico,  $[HNO_3]$ , massa molar  $63,01 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- Acetona,  $[C_3H_6O]$ , massa molar  $58,08 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- Alcool Etílico Absoluto P.A. ACS,  $[C_2H_6O]$  teor 99,5%, massa molar  $46,07 \text{ g.mol}^{-1}$ .

#### 4.1.3. Reagentes para a realização do método de Coprecipitação (Rota 2)

- Hidróxido de amônio,  $[\text{NH}_4\text{OH}]$ , massa molar  $35,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Cloreto de Ferro III (ICO) hexahidratado, P.A. ASC,  $[(\text{FeCl}_3)_6\text{H}_2\text{O}]$ , teor 97%, massa molar  $270,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , da marca Vetec.
- Iodeto de Potássio,  $[\text{KI}]$ , massa molar  $166,0028 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Água destilada,  $[\text{H}_2\text{O}]$ , massa molar  $18,01528 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

#### 4.1.4. Reagentes para a realização do recobrimento

- Ácido Oleico,  $[\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2]$ , massa molar  $282,47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Etanol,  $[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}]$ , massa molar  $46,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## 4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Previamente, foi realizada a limpeza dos materiais utilizados (vidrarias) com solução detergentes, posteriormente lavados com água e esterilizados com hexano.

### 4.2.1. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO VIA COPRECIPITAÇÃO

As nanopartículas foram obtidas pelo método de Coprecipitação (Rota 1) de sais de ferro seguindo o protocolo descrito na literatura (Cha, *et. al.* 2010). Inicialmente foi dissolvido 0,2g de cloreto ferroso tetra hidratado  $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , e 0,5g de cloreto férrico hexahidratado  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  separadamente em 1ml e 4ml de HCl (1M), respectivamente, obtendo-se soluções com razões molares 1:2.

Em seguida, as soluções foram misturadas sob agitação magnética, ao mesmo tempo em que 50ml de hidróxido de amônio (0,7M) foi adicionado na solução. Ver Figura 15.

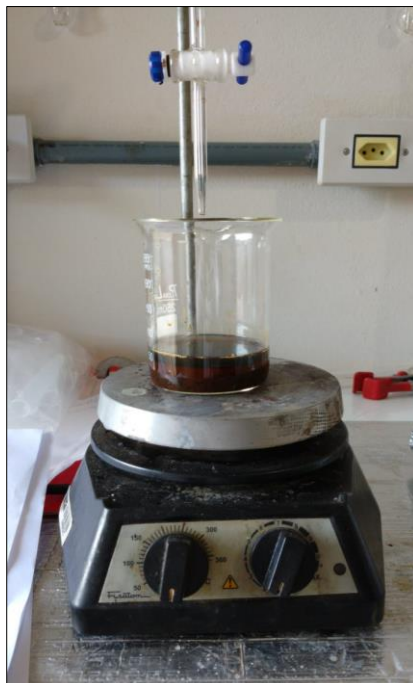
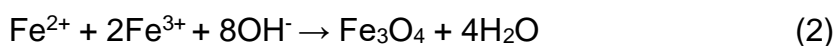


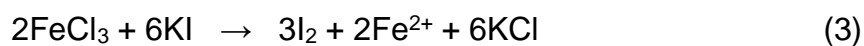
Figura 15 - Procedimento para obtenção de NPOF segundo método de Coprecipitação.

Quando realizada essa agitação íons como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{OH}^-$  reagem quimicamente formando óxido de ferro  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em meio aquoso, conforme mostra a equação 2.



As Nanopartículas de óxido de ferro precipitam na solução dando origem a um sólido preto. Após de 40 minutos este precipitado foi centrifugado por 5 minutos e lavados com acetona e etanol por 3 vezes. Em seguida o material foi colocado em um dessecador por 8 horas, obtendo-se uma amostra em pó chamada de NP recentemente sintetizadas. Logo estas NP foram analisadas por espectroscopia infravermelho FTIR e por difratometria de raios X -DRX.

Já com o método de Coprecipitação (Rota 2) foi realizado por meio da mistura do cloreto férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) com a solução de iodeto de potássio (KI) em uma relação de 3:1 mol, como é apresentado na equação 3 e na Figura 16.



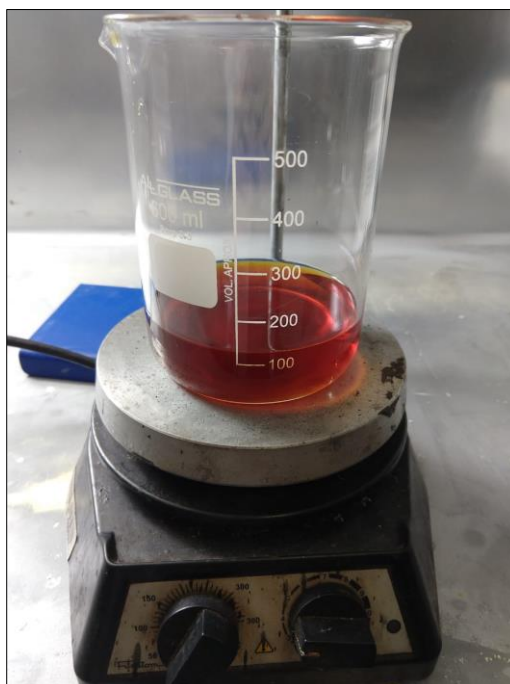


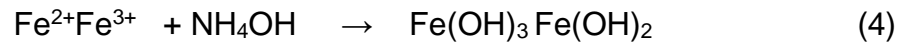
Figura 16 – Mistura cloreto férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), solução de iodeto de potássio (KI) e água destilada.

Após a mistura, a solução é submetida a uma agitação constante em temperatura ambiente por meio do agitador magnético, até a precipitação total do iodo. Chegando ao ponto de equilíbrio (iodo precipitado por completo), a solução é, portanto, filtrada para que se retire o iodo precipitado, na Figura 17 mostra o precipitado retido no filtro.



Figura 17 – lodo retido no filtro.

Na solução filtrada foi adicionada ao hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), que por sua vez, foi adicionado gota a gota até a formação dos hidróxidos de ferro, como pode ser visualizado na equação 4.



Logo após, a solução foi submetida a uma nova filtragem e por fim, foi colocada na estufa a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$  durante 16 horas. A equação 5 apresenta a reação química resultante desse processo e na Figura 18 podem ser observadas as nanopartículas precipitadas.

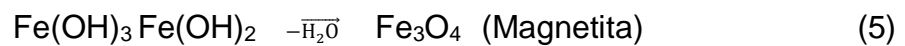


Figura 18 – NPOF aglomeradas após a secagem.

#### 4.2.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO VIA METODO DE PECHINI

Inicialmente foi aferido as massas dos reagentes etileno glicol [ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ], ácido cítrico [ $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)\text{H}_2\text{O}$ ] e cloreto de ferro III [ $(\text{FeCl}_3)6\text{H}_2\text{O}$ ]. A proporção de massa utilizada para a preparação do precursor polimérico foi: 31,7% para o etileno glicol, 47,7% para o ácido cítrico e 20,6% para o cloreto de ferro.

O etileno glicol foi colocado em um becker de 500 ml, e logo submetido a agitação magnética e aquecimento a uma temperatura de 70°C. O ácido cítrico foi introduzido lentamente no etileno glicol aquecido. Nesta temperatura a dissolução do polímero deve ser completa. Nesta estagio a mistura de etileno glicol e o ácido cítrico deve ser homogênea e translúcida, o que garanta a solubilidade total do ácido cítrico. Finalmente foi adicionado o cloreto de ferro previamente solubilizado em água, com a agitação continua e elevando a sua temperatura a 110°C, de acordo com a Figura 19.



Figura 19 – Preparação do Precursor Polimérico contendo NPOF segundo método de Pechini.

Foi realizado um tratamento térmico ao polímero obtido, para isto a amostra foi colocada em cadinhos previamente limpos e pesados. Logo estes foram levados ao um forno para pirolises e calcinação. O primeiro tratamento foi a uma temperatura de 450°C durante 4 horas, com uma rampa de aquecimento de 10°C/ minuto. Após isso, o material foi desaglomerado e levado novamente ao forno para calcinação a uma temperatura de 750°C com uma rampa de aquecimento de 10°C/ minuto durante 15 horas. Ao final do tempo estabelecido, o material foi retirado e moído, obtendo-se nanopartículas de óxido de ferro de cor vermelha, como apresentado na Figura 20.

Finalmente caracterização microestrutural das nanopartículas sintetizadas foram realizadas usando técnica espectroscopia infravermelha FTIR e Difração de raios-X- DRX.

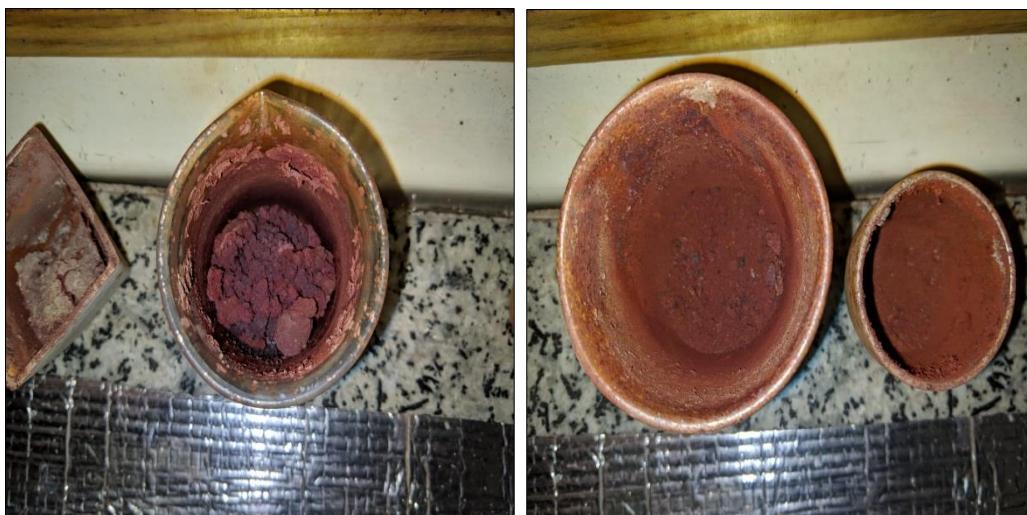


Figura 20: Nanopartículas de Óxido de ferro (a) antes e (b) depois de desaglomeradas.

#### 4.3 RECOBRIMENTO DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO

A estabilização das partículas de óxido de ferro é uma etapa indispensável após a síntese para obter um lubrificante com estabilidade física e química (SAMIA, et al., 2005).

Para essa etapa de recobrimento, foi pesado 0,05 g de ácido oleico, 0,2 g de NPOFs. O material consideravelmente pesado deve ser misturado em um becker com 20 ml de Etanol usando agitador magnético por 2 h a 60 °C. Após desse tempo, as nanopartículas de óxido de ferro foram recobertas e colocadas na estufa para secagem completa do Etanol. Obtendo-se pós nanométrico recobertos, pronto para ser disperso e aditivado aos óleos lubrificantes.

#### 4.4 DIPERSÕES DAS NPOF NAS BASES LUBRIFICANTES

Na tabela 4 são apresentadas as dispersões das NPOF obtidas pelo método de Pechini e Coprecipitação recobertas com ácido oleico em concentrações de 0,1%, 0,2% e 0,4% nas bases lubrificantes: mineral e sintética. Além disto, dispersões de 0,2% das NPOF obtidas pelos dois métodos e sem recobrimento foram também dispersadas.

Tabela 4 – Dispersões das NPOF recobertas e não recobertas nas bases lubrificantes.

<b>Bases</b>	<b>Nanopartículas</b>	<b>Concentração (%)</b>	<b>Método</b>
<b>Mineral ISO 46</b>	NPOF	0,1	Pechini
	NPOF sem recobrimento	0,2	Pechini
	NPOF	0,2	Pechini
	NPOF	0,4	Pechini
	NPOF	0,1	Coprecipitação
	NPOF sem recobrimento	0,2	Coprecipitação
	NPOF	0,2	Coprecipitação
	NPOF	0,4	Coprecipitação
<b>Éster ISO 68</b>	NPOF	0,1	Pechini
	NPOF sem recobrimento	0,2	Pechini
	NPOF	0,2	Pechini
	NPOF	0,4	Pechini
	NPOF	0,1	Coprecipitação
	NPOF sem recobrimento	0,2	Coprecipitação
	NPOF	0,2	Coprecipitação
	NPOF	0,4	Coprecipitação

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLOGICAS E ESTRUTURAIIS

As técnicas de caracterização estrutural são de extrema importância e de grande interesse, pois tem a finalidade de fornece informações, mecânicas, elétricas, vibracionais e morfológicas dos materiais em estudo.

As técnicas de análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de UV-vis, Difração de Raio X, Espectroscopia Raman e Microscopia de Varredura (MEV), são usualmente empregadas na caracterização do óxido de ferro.

##### 4.5.1. Espectroscopia de Infravermelho

Para as nanopartículas obtidas por cada método foram realizadas análises de espectroscopia no FTIR utilizando o equipamento FT-IR Spectrometer - Thermo Scientific Modelo IS-10 (Figura 21), do Laboratório N-TEC (UnB - Gama). Foi utilizado,



também, o acessório de Refletância Difusa (DRIFT) para análises de amostras sólidas.



Figura 21 – Equipamento de Espectroscopia no Infravermelho.

#### 4.5.2. Análise de difração de Raio X

As análises das nanopartículas, de ambos os métodos de síntese, foram realizadas utilizando o equipamento Rigaku Ultima IV X – RAY DIFFRACTOMETER (Figura 22), do Laboratório de Geologia (UnB – Darcy Ribeiro). Foram utilizados os acessórios do aparelho para análises somente de amostras sólidas. A amostra para análises foi colocada uniformemente acima de um substrato de vidro. utilizando uma lâmpada de cobre que tem um filamento de tungstênio que é energizado com 35kV e 15mA, dessa forma o tungstênio emite a energia pro cobre que por sua vez absorve a energia e emite de volta várias radiações e uma delas é o raio x, as outras radiações são barradas e sai somente a de raio x, que incidem na amostra que nesse caso estava parada com o emissor de raio x se movendo ao redor, a varredura foi realizada de 20° até 80°.



Figura 22 – Equipamento de Difração de Raio X

#### 4.5.3. Espectroscopia de UV-Vis

A técnica UV-Vis foi utilizada para estudos das nanopartículas e das dispersões destas em bases lubrificantes: mineral e sintética. As absorbâncias foram medidas utilizando o espectrofotômetro Evolution 220 da Thermo Scientific, como apresentado na figura 23, uma célula de vidro de 4 cm foi utilizada como porta mostra para colocar o branco e amostra, a faixa de análises foi de 200-900 nm e os espectros gerados por meio do software Origin através dos valores adquiridos experimentalmente.

Denomina-se plasmon, uma banda de ressonância devida a uma oscilação coletiva de elétrons de superfície, decorrente da alta razão superfície/volume, esta banda pode ser observada na região UV-Vis e é dependente do tamanho, forma e o meio em que as nanopartículas se encontram dispersas. (GUEDES, 2017)



Figura 23 – Equipamento de Espectroscopia de UV-vis. Fonte: Indiamart

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Análises das nanopartículas de óxido de ferro por FTIR

Neste presente trabalho foi utilizada a Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR) como uma técnica de análise qualitativa com o objetivo de identificar os compostos ou grupos funcionais que estão presentes na superfície dos materiais que foram sintetizados.

Foram identificadas, conforme mostra os espectros da Figura 24, bandas relacionadas às vibrações de estiramento hidroxila O – H da água para o método de Pechini em  $3722\text{ cm}^{-1}$ , e presença da água adsorvida e não dissociada nas bandas a  $3405$  e  $1621\text{ cm}^{-1}$  (banda de estiramento e deformação angular de H – O – H). As frequências de vibrações identificadas entre  $500$  e  $750\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações Fe – O, sendo que a banda característica aparece em  $728\text{ cm}^{-1}$ . Diminuições na largura e intensidade dessas bandas foram observadas, devido ao aumento temperatura (até  $750^{\circ}\text{C}$  da calcinação, o que pode ser explicado justamente pela diminuição da quantidade de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) nestes materiais com o aumento da temperatura em que foram calcinados para a síntese dos óxidos de ferro. (JEZINI, 2015; YOUSEFI, et al., 2013; KAR, et al., 2013; PAVIA, et al., 2010)

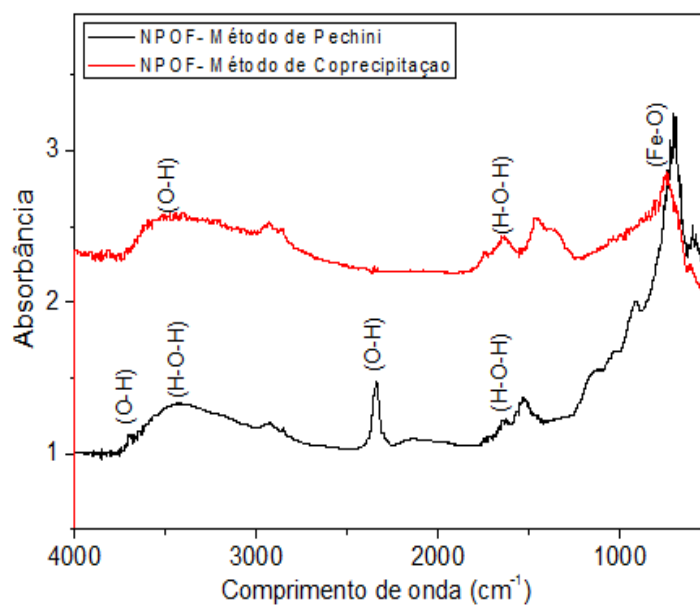


Figura 24 – Espectros FT-IR: método de Pechini e método de Coprecipitação.

Enquanto para a amostra pelo método de Coprecipitação, foram observadas banda característica em  $3449 \text{ cm}^{-1}$  devido a presença de grupo hidroxila (O-H) e a banda devido a água adsorvida em não dissociada em  $1646 \text{ cm}^{-1}$ , já a banda devido a vibrações de Fe-O foi observada em  $737 \text{ cm}^{-1}$ . Estes valores estão de acordo a literatura e podem ser observados na Tabela 4

Tabela 4 – Atribuições das bandas identificadas nos espectros no infravermelho dos óxidos de ferro referentes aos métodos de sínteses. (Adaptada de JEZINI, 2005)

Amostra	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Literatura
Pechini	590	Fe – O	JARLBRING <i>et al</i> , 2005
	688	Fe – O	JARLBRING, 2005
	1519	H – O – H	YOUSEFI <i>et al</i> , 2013; KAR <i>et al</i> , 2013; PAVIA <i>et al</i> , 2010
	2365	O – H	YOUSEFI <i>et al</i> , 2013; KAR <i>et al</i> , 2013; PAVIA <i>et al</i> , 2010
Coprecipitação	735	Fe – O	JARLBRING, 2005
	1446	H – O – H	YOUSEFI <i>et al</i> , 2013; KAR <i>et al</i> , 2013; PAVIA <i>et al</i> , 2010
	1629	H – O – H	YOUSEFI <i>et al</i> , 2013; KAR <i>et al</i> , 2013; PAVIA <i>et al</i> , 2010
	2948	O – H	YOUSEFI <i>et al</i> , 2013; KAR <i>et al</i> , 2013; PAVIA <i>et al</i> , 2010

Pode-se atribuir esse deslocamento à sobreposição com outra banda referente à maghemita ( $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000; KAR, et al., 2013)

Em seus estudos Yousefi et al., (2013) observaram bandas atribuídas ao óxido de ferro hematita ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), sintetizadas por eletrodeposição, utilizando  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  como precursor. Pequenas bandas entre 600 e 700 cm<sup>-1</sup> são

apresentadas para ambos os métodos. Estão pouco visíveis pois estão sobrepostas com outras bandas referentes a hematita, significando que existem traços de uma outra fase na amostra analisada (JEZINI, 2015). Entretanto, torna-se necessário a realização de outras análises para complementar esta afirmação.

Darezereshki (2010) atribui à maghemita pura as seguintes bandas: 454, 632, 795, 892 e 1629  $\text{cm}^{-1}$ . Já para Jarlbring et al., (2005) foram sintetizados óxidos de ferro na fase maghemita a partir de precursores  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , obtendo o espectro FT-IR da maghemita sintética e foram apresentadas as bandas 694, 724, 638, 584, 558, 442, e 396  $\text{cm}^{-1}$ . Resultados que auxilia na identificação da fase hematita em quantidade maior que a maghemita na amostra.

## 5.2. Análises da Eficiência Dispersiva por FTIR

Para identificação das frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais orgânicos presentes nas bases: mineral e sintético e no ácido oleico, foram realizados espectros FTIR como mostrados na figura 25.

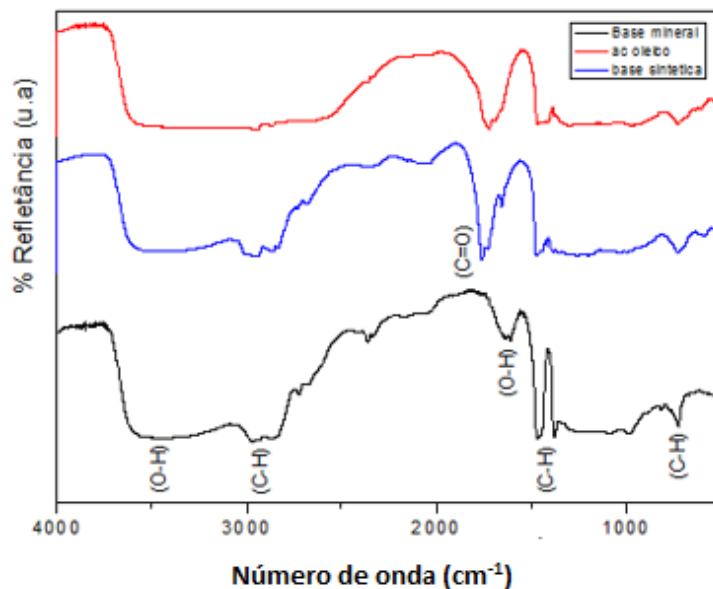
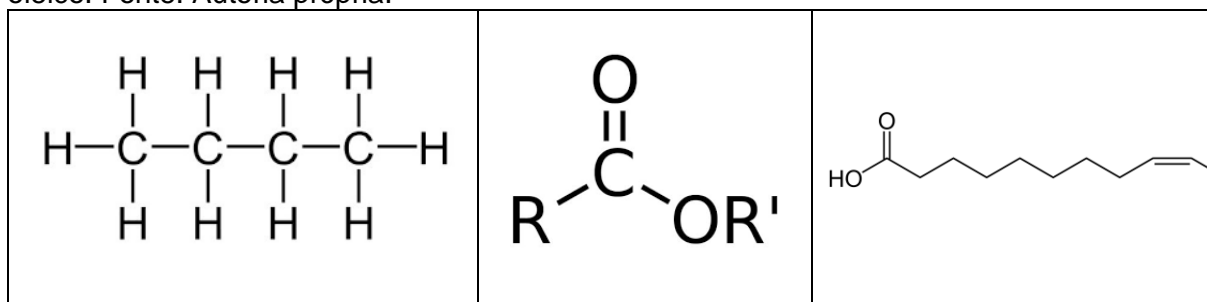


Figura 25 – Espectro FT-IR das bases lubrificantes e ácido oleico.

Tabela 5 – Estrutura química correspondentes: a) base mineral, b) base sintética e c) ácido oleico. Fonte: Autoria própria.



Na figura 25 pode-se observar no espectro da base mineral constituída por hidrocarbonetos (tabela 5a), as bandas em 2970 e 2823  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas ao modo de vibração do estiramento C-H com hibridização  $\text{sp}^3$ , confirmando-se em 1455 e 1373  $\text{cm}^{-1}$  com as bandas da deformação ( $-\text{CH}_3$ ) e a banda em 717  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro da base sintética pode ser diferenciado da base mineral pois apresenta uma banda característica que corresponde a ligação C=O na região 1741  $\text{cm}^{-1}$  e uma banda correspondente a ligação C-O na região de 1250  $\text{cm}^{-1}$  típicas de um éster tal como mostrado na (tabela 5b). Assim, mesmo o espectro do ácido oleico pode ser diferenciado da base mineral, pois apresenta uma banda típica na região de 1729  $\text{cm}^{-1}$  devido a ligação C=O, e na região de 1620  $\text{cm}^{-1}$  observou-se a banda correspondente a ligação O-H, confirmando a estrutura de um ácido orgânico.

Percebe-se em todos os espectros a presença das bandas na região de 3500-3100  $\text{cm}^{-1}$  e 1630  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a ligação O-H da água, constatando que as bases podem ter absorvido umidade.

Foram realizados, os espectros FT-IR referentes aos óleos aditivados com NPOF variando a porcentagem de concentração, tal como mostrados na tabela 4.

*Espectros FT-IR das bases aditivadas com NPOF recobertas via método de Pechini*

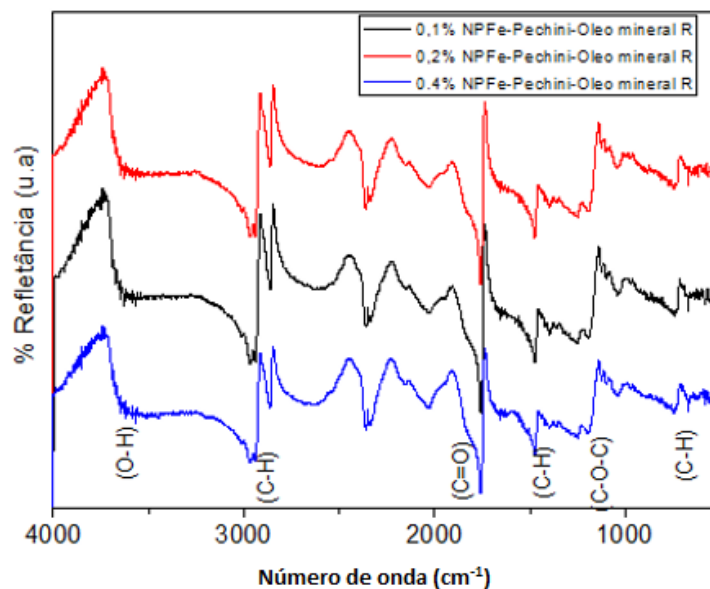


Figura 26 - Espectro FT-IR das bases minerais aditivadas com NPOF via Pechini.

Nos espectros da figura 26, percebe-se as bandas características do óleo mineral nas frequências de 2924, 2861, 1468 e 736 cm<sup>-1</sup> correspondentes a ligação C-H. Além disto, foram observadas duas bandas na frequência de 1772 e 1257 cm<sup>-1</sup> que corresponde as ligações C=O e C-O típicas da estrutura química do ácido oleico, que recobrem as NPOFs.

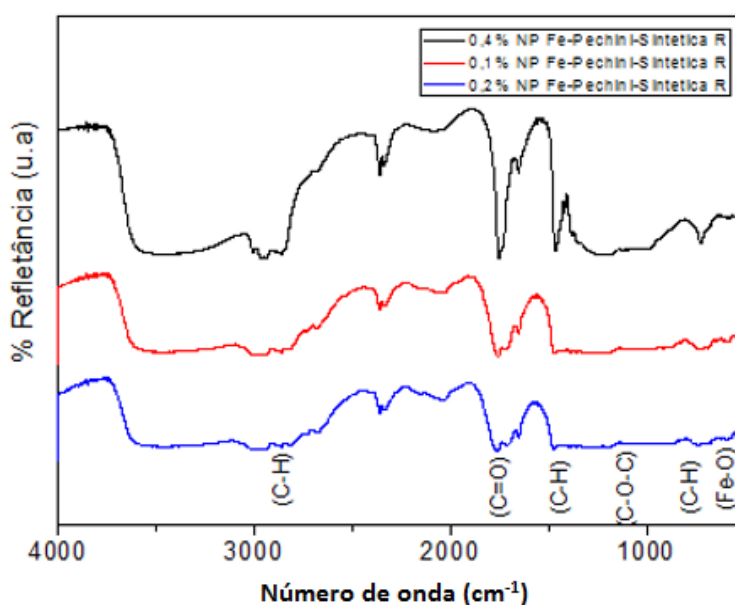


Figura 27 - Espectro FT-IR das bases sintéticas aditivadas com NPOF via Pechini.



Os espectros da figura 27 são bastantes similares, pois correspondem a altos teores de base sintética (99,6%) observando-se as bandas características destas nas regiões de 2848, 1461 e 724  $\text{cm}^{-1}$  devido a ligação C-H, e a ligação C=O a 1754  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem a estrutura química do éster característico da base sintética. Além disso, observou-se nas regiões de 1754  $\text{cm}^{-1}$  a banda correspondente a ligação C=O, e o grupo funcional C-O-C na região de 1168  $\text{cm}^{-1}$ , características da estrutura do ácido oleico. Uma banda pouco intensa devido a ligação Fe-O pode ser observada na região próxima a 720  $\text{cm}^{-1}$ .

*Espectros FT-IR das bases aditivadas com NPOF recobertas via método de Coprecipitação*

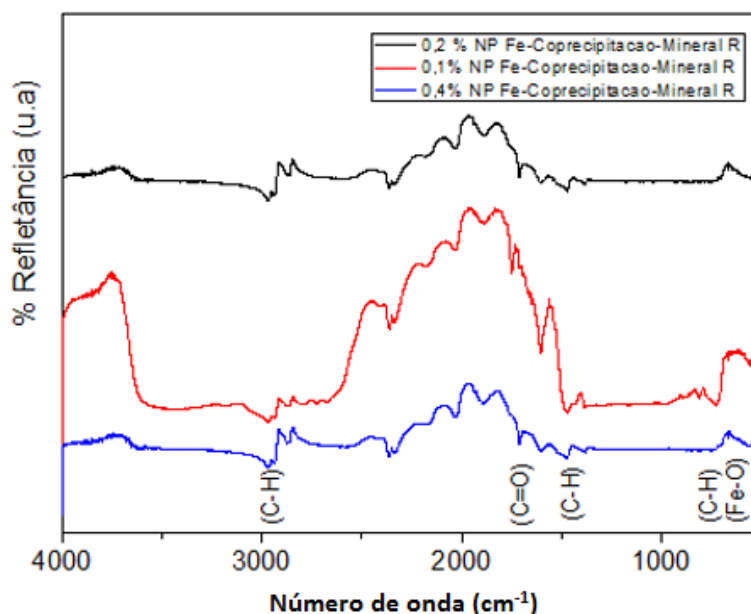


Figura 28 – Espectro FT-IR das bases Mineral aditivadas com NPOF via Coprecipitação.

A figura 28 mostra os espectros obtidos das dispersões das NPOF recobertas obtidas pelo método de Coprecipitação em base mineral. Observou-se as bandas características correspondentes a base mineral nas frequências de 2981, 2848, 1461, 1385, 724  $\text{cm}^{-1}$ , e a banda correspondente ao grupo funcional C=O típico da estrutura do ácido oleico. Além disso, percebe-se uma banda pouco intensa na região de 720  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a ligação do Fe-O.

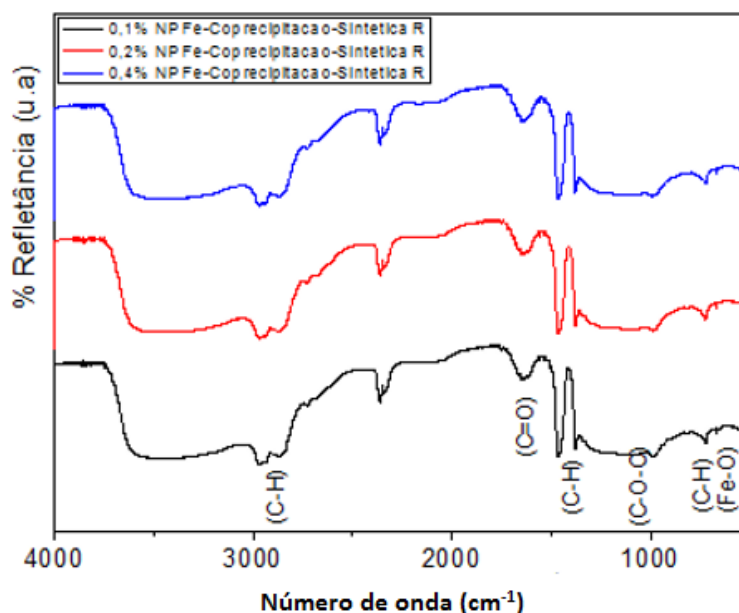


Figura 29 – Espectro FT-IR das bases sintéticas aditivadas com NPOF via Coprecipitação.

A figura 29 mostra os espectros das dispersões das NPOF recobertas obtidas pelo método de Coprecipitação em base sintética. Como era de esperar-se foram observadas as bandas correspondentes a estrutura química da base sintética e o ácido oleico. Assim, as bandas devido a base sintética foram identificadas nas frequências de 2924, 2861, 1448, 1360 e 717 cm<sup>-1</sup> correspondente a ligação C-H, e a banda em 1700 cm<sup>-1</sup> devido a ligação C=O. Dito disso, foram identificadas as bandas características a estrutura química do ácido oleico nas frequências de 1700 cm<sup>-1</sup> e 1156 cm<sup>-1</sup> devido as ligações de C=O e C-O. Percebe-se uma banda pouco intensa na região de 717 cm<sup>-1</sup> que corresponde a ligação do Fe-O.

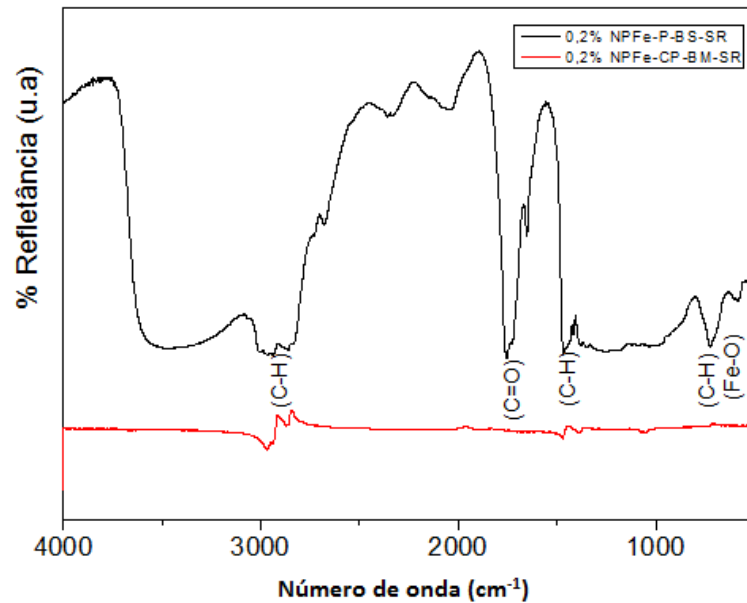


Figura 30 – Espectros FT-IR das NPOFs sem recobrimento dispersas nas bases.

Os espectros da figura 30, correspondem as dispersões das NPOFs sem recobrimento obtidas pelo método de Pechini e Coprecipitação nas bases sintética e mineral, respectivamente. Observou-se as bandas típicas características da base mineral nas frequências de: 2924, 1473, 1385 e 716  $\text{cm}^{-1}$  devido ao grupo funcional C-H, além disto, na base sintética foi observado a ligação C=O na frequência de 1754  $\text{cm}^{-1}$  característico do éster. A banda identificada na frequência de 716  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a ligação Fe-O das NPOF.

### 5.3. Difractometria de raios X (DRX)

Sobre a difratometria de raios X (DRX), as amostras de óxido de ferro obtidas pelos métodos de Pechini e Coprecipitação foram submetidas a esta análise no intuito de verificar a estrutura cristalina correspondente ao composto analisado. A Figura 31 apresenta os padrões de DRX obtidos dos dois métodos desenvolvidos no presente trabalho, ambos estão em uma mesma escala de intensidade visando comparar suas respectivas evoluções estruturais. A presença de planos correspondentes a fase hematita foi identificada no Raio-X das Nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

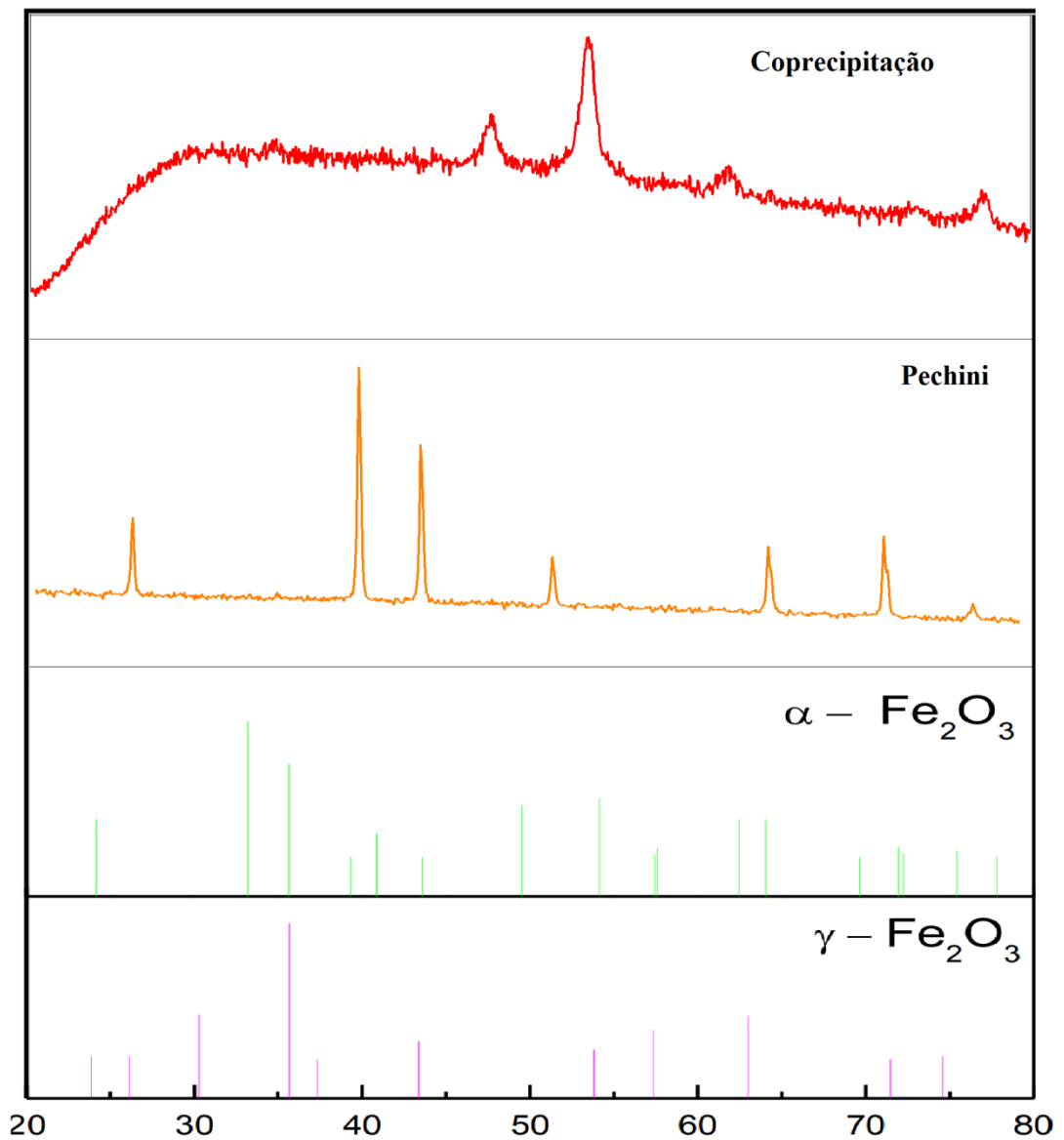


Figura 31 – DRX dos óxidos sintetizados pelos métodos de Pechini e Coprecipitação comparados com o padrão para a fase  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Picos de difração que indicam a existência da fase hematita ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a fase maghemita ( $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e a fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) foram observados nas amostras sintetizadas. Como observado na figura 31. Assim para as amostras sintetizadas pelo método de Pechini, os planos cristalinos com ângulos  $2\theta$  foram observados em: (38, 51, 60, e 76) correspondendo a estrutura cristalina da fase hematita ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), além disto foram observados planos com ângulos  $2\theta$  em: (26, 43 e 72) que

correspondem a fase maghemita ( $\gamma$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). De acordo com a literatura (ZHU et al., 2014; AN, et al., 2009; TADIC et al., 2014) detalha que foram observados indícios da existência de maghemita ( $\gamma$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) na amostra sintetizada pelo método dos precursores poliméricos.

Já no difratograma obtido pelo método de Coprecipitação, observou-se pouca cristalinidade da amostra, com tudo, foi possível observar em  $2\theta$  (48, 53, 62, 76) planos correspondentes a fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (LEÓN, 2013).

#### 5.4. Espectro do UV-Vis das NPOF

Com a análise relacionada ao espectro do UV-vis da amostra sintetizada pelo método de Pechini (figura 32), pode-se observar que a banda UV originou-se principalmente da absorção e dispersão da luz por nanopartículas de óxido de ferro. A banda de alta absorção de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  está em 516 nm, enquanto o limite de absorção situa-se entre 375 e 650 nm. Em 860 nm está o pico mais alto para  $\gamma$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , enquanto seus limites de absorção situam-se entre 780 e 1100 nm.

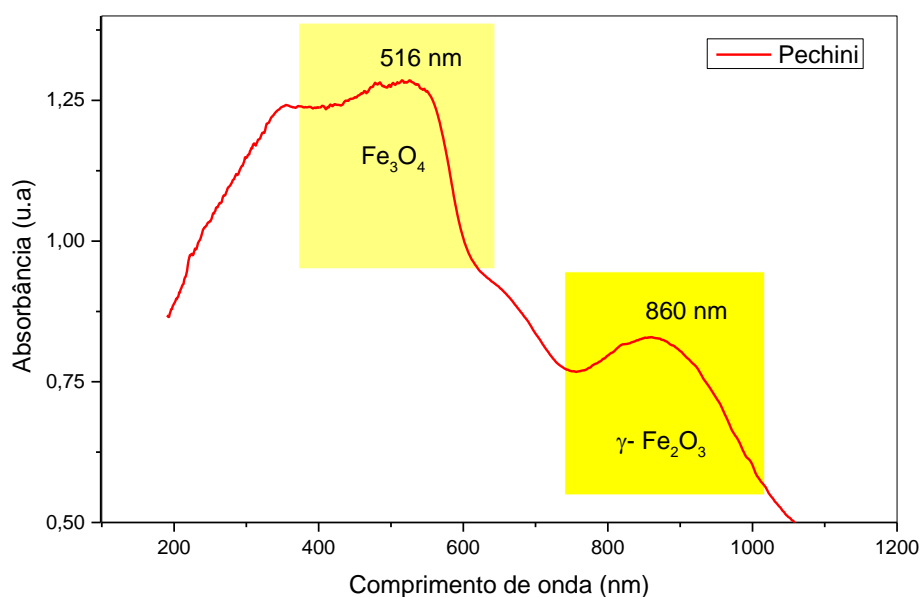


Figura 32 – Espectro UV-vis da amostra sintetizada por Pechini.

Assim, o espectro UV-vis realizado pela amostra sintetizada pelo método de Coprecipitação (Figura 32). A banda de alta absorção de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  está em 571 nm, enquanto o limite de absorção situa-se entre 375 e 650 nm

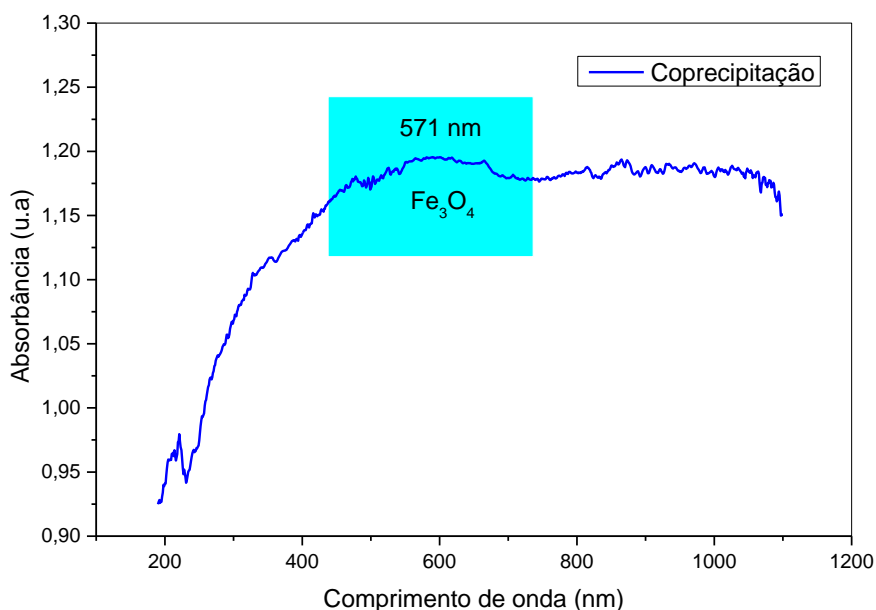


Figura 33 – Espectro UV-vis da amostra sintetizada pelo método de Coprecipitação.

Observou-se que as amostras obtidas pelo método de Pechini foram mais homogêneas e cristalinas, em tanto que pelo método de Coprecipitação a amostra apresenta uma estrutura mista entre amorfa e cristalina. Isto pode ser melhorado fazendo posteriores tratamentos térmicos após da obtenção dos precipitados.

Durante a síntese, principalmente no método de Pechini, foi observado que o aumento da temperatura em que a amostra era calcinada modificava-se a estrutura do óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Com tudo, ainda é necessário que se realize outras análises para se ter uma afirmação da existência de fases coexistentes. As devidas análises serão realizadas nos trabalhos futuros.

### 5.5 Análises da Eficiência Dispersiva por UV-Vis

A espectroscopia UV-Vis tem sido muito usada para se obter informações qualitativas a respeito de tamanho, forma e dispersão (GUEDES, 2017).

Dispersões das NPOFs em concentrações distintas nas bases mineral e sintética, com e sem recobrimento foram preparadas conforme apresentadas na Tabela 4, e analisadas utilizando a técnica UV-Vis. Os resultados são apresentados a seguir.

Nos espectros UV-Vis das figuras 34, 35, 36, 37 e 38 foi observado uma banda

na faixa de 200-400 nm correspondente ao plasmon das nanopartículas de Ferro.

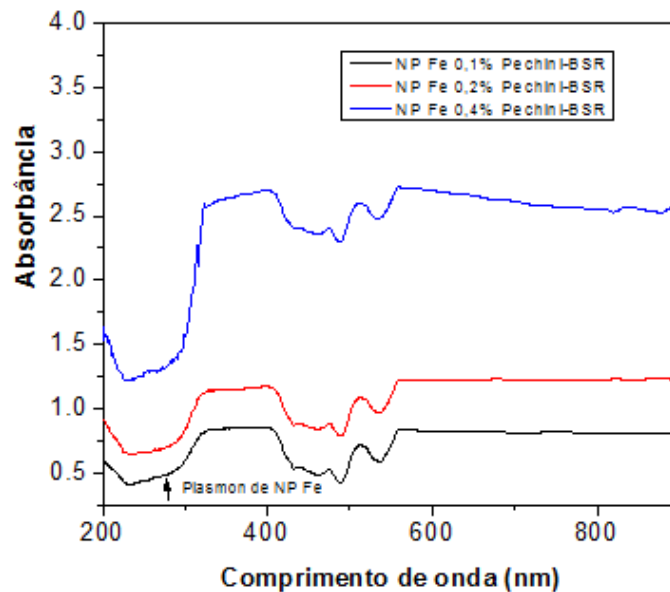


Figura 34 – Bases minerais aditivadas com NPOF sem recobrimento.

Os espectros da figura 34, foi observada que conforme aumenta a concentração das NPOF a banda de absorção se incrementa, assim para a concentração correspondente a 0,4% na base sintética a dispersão torna-se a melhor.

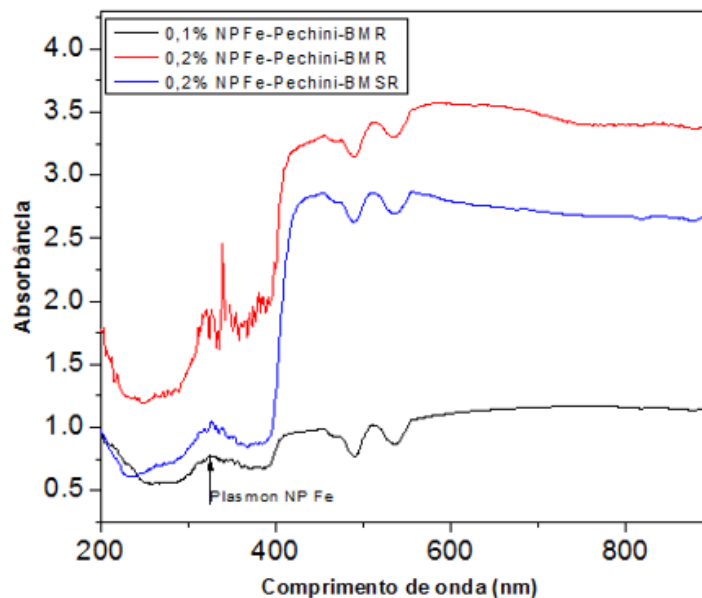


Figura 35 – Bases minerais aditivadas com NPOF com e sem recobrimento.

Os espectros apresentados na figura 35, correspondem a dispersões de NPOF obtidas pelo método de Pechini com e sem recobrimento. Observou-se uma banda mais intensa na dispersão de 0,2% com recobrimento, percebe-se que a forma como

as bandas de plasmon se comportam, uma com menor intensidade seguida de uma com maior intensidade, ou seja, a formação de um pico secundário deve-se a variação da sua morfologia.

Observou-se bandas mais intensas nas dispersões das NPOF com recobrimento (partículas mais dispersas) comparadas com as bandas correspondente as dispersões sem recobrimento (partículas mais aglomeradas).

*Espectros do UV-vis das bases lubrificantes aditivadas com NPOF via Coprecipitação*

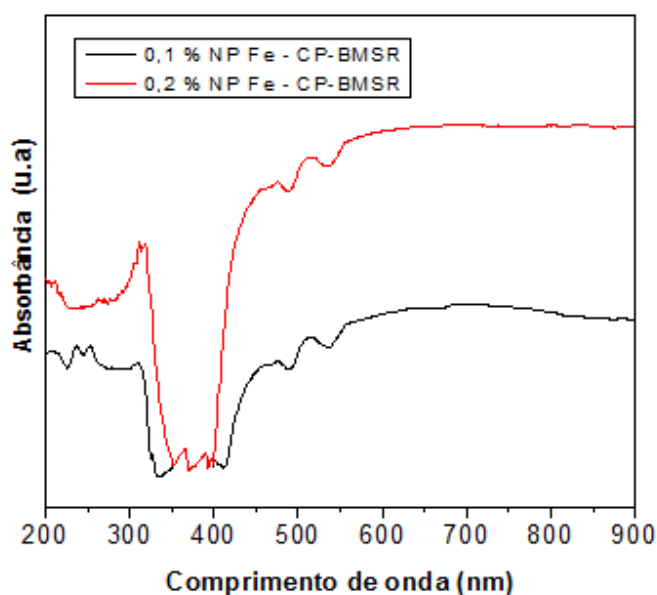


Figura 36 – Bases minerais aditivadas com NPOF sem recobrimento.

Os espectros UV-Vis da figura 36, correspondente as dispersões das NPOF obtidas pelo método de Coprecipitação sem recobrimento na base mineral, apresentam bandas pouco intensas e não definidas na região do plasmon de Fe 200-400 nm, isto devido a aglomeração das NPs.



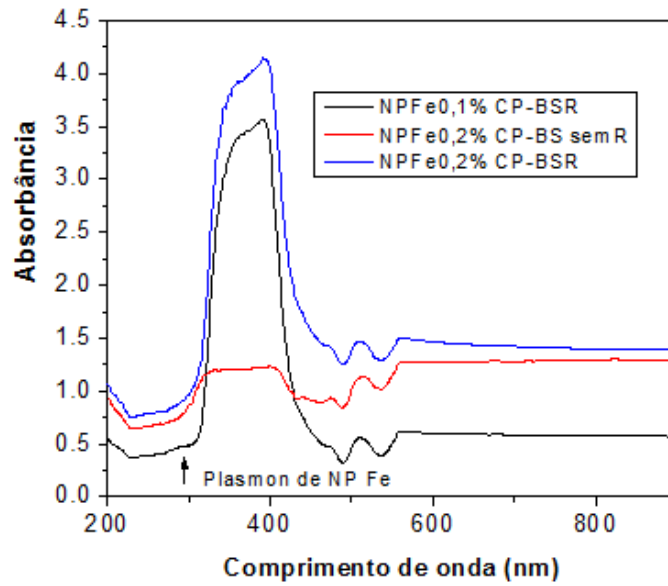


Figura 37 – Bases sintética aditivadas com NPOF com e sem recobrimento.

Os espectros da figura 37 mostram as bandas do plasmon do Ferro na faixa de 200-400 nm, e como era de esperar-se estas dispersões foram mais eficientes na base sintética. A intensidade da banda aumenta conforme aumenta a concentração das NPOF recobertas. Percebe-se uma banda menos intensa na dispersão das NPOF sem recobrimento.

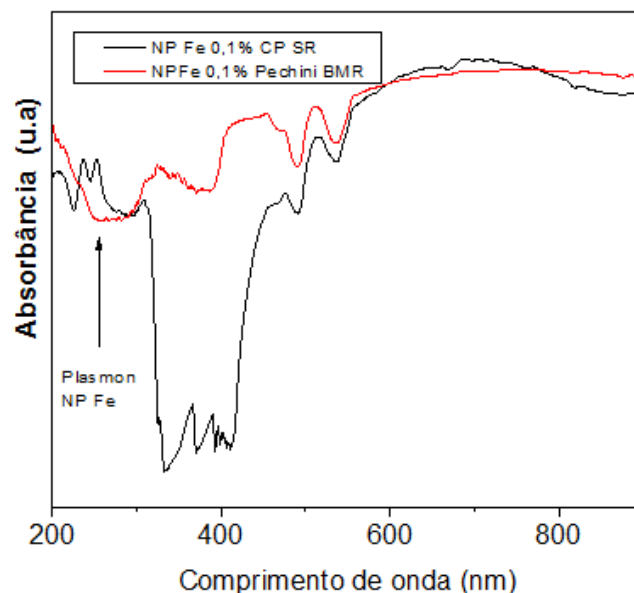


Figura 38 – Comparativo entre as bases lubrificantes aditivados com NPOF com e sem recobrimento.

A figura 38 apresenta um comparativo das dispersões de NPOF com e sem recobrimento, obtidas pelos métodos citados em concentração de 0,1% em base mineral. Enquanto o espectro correspondente, as NPs recobertas apresentam bandas mais regulares (partículas não aglomeradas), o espectro das NP sem recobrimento exhibe bandas com alterações (ruído) devido a aglomeração das NP.

## 6 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se destacar as seguintes conclusões:

- Os métodos de síntese segundo Pechini e Coprecipitação foram eficientes na obtenção das NPOFs. A viabilidade técnica-econômica é mais factível utilizando o método de Coprecipitação, porém as partículas apresentam morfologia irregular e tamanhos não homogêneos, já pelo método dos precursores poliméricos é possível ter um domínio maior das características das NPOF devido ao controle estequiométrico e conseqüentemente a morfologia homogênea e tamanho das nanopartículas.

- Usando as técnicas de caracterização de DRX e infravermelho FTIR e do DRX foram eficientes para detectar-se a formação de nanopartículas de ferro, verificou-se a existência maioritária da fase hematita ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nas amostras obtidas pelo método de Pechini, e a presença da fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nas amostras obtidas pelo método de Coprecipitação.

- Os espectros FTIR coletados em todas as amostras apresentam bandas características de adsorção de água na superfície, e da banda característica da ligação Fe-O em torno a  $700 \text{ cm}^{-1}$ .

- O recobrimento das NPOFs utilizando ácido oleico possibilito uma dispersão eficiente das nanopartículas de Fe, impedindo que estas se atraiam e aglomerem.

- As NPOFs nas bases sintética (ésteres) foram melhor dispersas e apresentaram maior absorvância que na base mineral (hidrocarbonetos). A dispersão contendo 0,4% NPOF apresentou os melhores resultados em comparação com as dispersões de 0,1 e 0,2% NPOF.

- Os estudos utilizando a técnica FT-IR das dispersões mostram espectros com bandas características a base sintética ou mineral (componentes maioritários na

dispersão), assim como as bandas correspondentes a estrutura do ácido oleico que recobre as NPOF, as nanopartículas apresentam a ligação Fe-O que foi confirmada na região de 720 - 716  $\text{cm}^{-1}$ .

- A técnica UV-Vis. auxiliou nos estudos das dispersões das NPOFs, conclui-se que dispersões que apresentam maiores absorbâncias são as mais eficientes. Além disto, foi possível identificar o plasmon correspondente as NP de Fe na faixa de 200-400 nm, nas dispersões das NPOF recobertas.

Finalmente, acredita-se que os nanoaditivos de oxido de ferro, dependerão de um conjunto de fatores como método de síntese, tamanho, morfologia e quantidade do aditivo no óleo, mas torna-se de vital importância recobrir estas para evitar aglomeração e sedimentação que conduzam a um bom desempenho durante a lubrificação dos pares tribológicos.

\*Diante do atual cenário devido a pandemia COVID-19, algumas atividades programadas para este trabalho foram impossibilitadas de serem realizadas. Contudo, espera-se que estes resultados sejam utilizados e contemplados em trabalhos futuros, por ser de grande interesse para a indústria e pesquisa.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEYEYE, A. O., and G. SHIMON. 2015. **Growth and Characterization of Magnetic Thin Film and Nanostructures. Handbook of Surface Science.** 1st ed. Vol. 5. Elsevier B.V. pp. 22–25, 2015.
- ALI, Attarad; ZAFAR, Hira; ZIA, Muhammad; *et al.* Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 9, p. 49–67, 2016.
- ALVES, S.M.; BARROS, B.S.; TRAJANO, M.F.; RIBEIRO, K.S.B; MOURA, E.I.F. Tribological behaviour of vegetable oil with oil-based oxide nanoparticles in boundary lubrication conditions. **Tribology International**, v.65, pp.28-36, 2013.
- AN, Z.; ZHANG, J.; PAN, S. Facile preparation and characterization of glass/  $\alpha$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core/shell composite hollow spheres with the shell layer assembled by disk-like petals. **Materials Chemistry and Physics**, v. 117, p. 209–213, 2009.
- Bartz, W. J. (1977) Tribology, Lubricants, and lubrication engineering – a review. *Wear* 49. 1 – 18.
- BOSQUE-SENDRA, J.M., CUADROS-RODRÍGUEZ, L., RUIZSAMBLÁS, C.; MATA, A.P. Combining chromatography and chemometrics for the characterization and authentication of fats and oils from triacylglycerol compositional data –A review. **Analytica Chimica Acta**, v.724, pp.1-11, 2012.
- CARDOSO, L. H. G. **Nanopartículas de Magnetioferrita produzidas pelo método sol-gel/combustão.** Dissertação (Mestrado), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro – RJ, 2008.
- CHA, Y.; KIM, M.; CHOA, Y.; KIM, J.; NAM, B.; LEE, J.; KIM, D. H.; KIM, K. H. **Synthesis and Characterization of Surface Coated Superparamagnetic Magnetite**

**Nanoparticle.** IEEE Transactions on Magnetic 46, p. 443-446, 2010.

CHAUDHURI, R. G.; PARIA, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 4, p. 2373–2433, 2012.

CHEN, Suelin. Polymer-coated iron oxide nanoparticles for medical imaging. **Thesis**, p. 1–158, 2010.

COWBURN, R.P. Property variation with shape in magnetic nanoelements. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v.33, pp.R1-R16, 2000.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**, 2nd Edition, pp...., WILEY, 2009.

DAI, W., KHEIREDDIN, B., GAO, H., LIANG, H. **Roles of nanoparticles in oil lubrication.** Tribology International, v. 102, pp. 88 – 98, 2016.

DAREZERESHKI, E. One-step synthesis of hematite ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite. **Materials Letters**, v. 65, p. 642 – 645, 2011.

DURAN, N; MATTOSO, L.H.C.; MORAIS, P.C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação.** São Carlos: Artliber, 2006.

ERHAN, S. Z. Industrial Uses of Vegetable Oils. Champaign, IL, USA:AOCS Press, 2005.

ISLAM, N.; MIYAZAKI, K. **Nanotechnology innovation system: understanding hidden dynamics of nanoscience fusion trajectories,** Technological Forecasting & Social Change. v. 76, pp. 128-140, 2009.

GAO, C.; WANG, Y.; HU, D. **Tribological properties of magnetite nanoparticles**

**with various morphologies as lubricating additives.** J Nanopart Res, v. 15:1502, 2013.

GUEDES, A.; TRAJANO, M.; SANTOS, E. **Nanopartículas & Lubrificantes: conceitos, revisão, sínteses e aplicações.** Editora CRV - 2018

GÓIS, M. M. **Estudo das Propriedades físicas de silenita tipo Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> obtida a partir de minerais.** Dissertação (Mestrado em Física), Faculdade de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Estadual do Rio Grande do Norte, Mossoró – RN, 2016.

GUBIN, S.P. **Magnetic nanoparticles.** Wiley-VCH, 2009.

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

HIDALGO, P. Estudo nanoestrutural de pós a base de SnO<sub>2</sub> para a construção de sensores de gases seletivos ao SO<sub>2</sub>. Dissertação (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e Materiais), Escola Politécnica da USP- SP, 2005.

JEZINI, Valeska Santana. Síntese e caracterização de óxido de ferro e do compósito óxido de ferro / óxido de grafeno reduzido para aplicação em supercapacitores. p. 43 – 48, 2015.

JARLBRING, M.; GUNNERIUSSON, L.; HUSSMANN, B; FORSLING, W. Surface complex characteristics of synthetic maghemite and hematite in aqueous suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, p. 212–217, 2005.

KAR, B., SAHOO, H.; RATH, S.S.; DAS, B. Investigations on different starches as depressants for iron flotation. **Minerals Engineering**, v. 49, p. 1 – 6, 2013.

KARUNAKARAN, C.; SENTHILVELAN, S. **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-photocatalysis with sunlight and UV light: oxidation of aniline.** Electrochemistry Communications, v. 8, n. 1, pp. 95-101, 2006.

KHEIREDDIN, B.A. Tribological properties of nanoparticle-based lubrication systems. Texas A&M University, College Station, 2013.

KOCH, Carl. **Nanostructured Materials: Processing, Properties, and Applications**: Second Edition. William Andrew Publishing, pp. 439 - 457, 2006.

MACHALA, L.; ZBORIL, R.; GEDANKEN, A. **Amorphous Iron (III) Oxides – A Review**. J. Phys. Chem. B, v. 111, pp. 4003 – 4018, 2007.

MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, D. Fundamentals, Scientific. 2013. Encyclopedia of Tribology. Encyclopedia of Tribology.

MELLO, V. S. **Análise e manipulação de parâmetros para viabilizar a ação antidesgaste de nanofluidos lubrificantes com nanopartículas de CuO**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2017.

MUTASIM I. K. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron (III) salts as precursors. **Arabian Journal of Chemistry**, Riyadh, v.8, n.2, p.279-284, Fev. 2015.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. **Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão**. Química Nova. v. 36, n. 1, pp. 123-130, 2013.

OLIVEIRA, F. M. L.; AVELINO, S. R.; ELÓI, M. T. A.; GRAVINA, P. P.; SKEFF NETO, K.; LIMA, E. C. D.; MORAIS, P. C. **The influence of the nanoparticles dilution upon the structure of molecular-coated magnetic fluid**. J. Non-Cristal. Sol. v. 352, p. 3689-3691. ago. 2006.

OLIVEIRA, V. D. **A Síntese e Caracterização Magnética e Elétrica da Ferrita de Manganês**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Itajubá, Itajubá – MG, 2016.



PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. **Introdução à Espectroscopia**. Cengage Learning, São Paulo, 2010.

PECHINI, M. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same from a capacitor** US Pat. N° 3.330.697, 1967.

RHEINLANDER, T.; KOTITZ, R.; WEITSCHIES, W.; SEMMLER, W. Magnetic fractionation of magnetic fluids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.219, pp.219-228, 2000.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. *Engineering Tribology*. v. 4, p. 82–84, 2014.

LaMer, V.K, Dinegar, R.H., **Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols**. *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (11), 4847- 4848, 1950

LEÓN, F. L.; Síntese e caracterização de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> recobertas com ouro. Tese (Mestrado em Física)- Instituto de Física, Universidade de Brasília, 2013.

LIMA, A. C.; **Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas de ortoferritas de lantânio dopadas com manganês**. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2010.

SAFARIKOVA, M.; SAFARIK, I. The application of magnetic techniques in biosciences. **Magnetic Electric Separation**, v.10, pp.223-252, 2001.

SHEN, C.; HUANG, W.; MA, G.; WANG, X. **A novel surface texture for magnetic fluid lubrication**. *Surface & Coatings Technology*, v. 204, pp. 433–439, 2009.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. **Aplicação de Óxidos de Ferro Nanoestruturados como Adsorventes e Fotocatalisadores na Remoção de Poluentes de Águas Residuais**. *Quim. Nova*, v. 38, n. 3, 393-398, 2015.

SONG X, ZHENG S, ZHANG J, LI W, CHEN Q, CAO, B. **Synthesis of monodispersed ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their tribology properties as lubricant additives.** Mater Res Bull 47:4305–4310, 2012

SUÁREZ, A.N. **The behaviour of antiwear additives in lubricated rolling-sliding contacts.** SKF Engineering and Research Centre Kelvinbaan 16, Nieuwegein the netherlands Division of Machine Elements, Luleå University of Technology SE-971 87, Lulea Sweden, 2011.

SCHERER, C.; FIGUEIREDO NETO, A. M. **Ferrofluids: Properties and Applications.** Brazilian Journal of Physics, v. 35, n. 3A, 2005.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M.; **Iron Oxides in the Laboratory**, 2nd ed., VCH: Weinheim, 2000.

SHAW, D. J. **Introdução à Química dos coloides e de superfícies.** São Paulo: Edgard Blücher, 1975.

SRIVYAS, Pranav Dev; CHAROO, M. S., A review on tribological characterization of lubricants with nano additives for automotive applications, **Tribology in Industry**, v. 40, n. 4, p. 594–623, 2018.

TADIC, M.; PANJAN, M.; DAMNJANOVIC, V.; MILOSEVIC, I. Magnetic properties of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 183–187, 2014.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. Engineering Tribology. v. 4, p. 82–84, 2014.

WILLARD, M.A.; KURIHARA, L.K.; CARPENTER, E.E; CALVIN, S.; HARRIS, V.G. Chemically prepared magnetic nanoparticles. **Inter. Mater. Reviews**, v.49, pp.125-170, 2004.

WU, Y.; TSUI, W.; LIU, T. **Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives.** Wear, v. 262, pp. 819–25, 2007.

Wu W, He Q, Jiang C. **Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies.** *ChemInform.* 2009;

YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; SAMPAIO, L.C.; MACÊDO, M.A.; NAKAMURA, M.; TOMA, H.E. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.279, pp.210-217, 2004.

YOUSEFI, T.; GOLIKAND, A. N.; MASHHADIZADEH, M. H. Synthesis of iron oxide nanoparticles at low bath temperature: Characterization and energy storage studies. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, p. 1837 – 1841, 2013.

YU, W.; XIE, H. **A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms and Applications.** *Journal of Nanomaterials*, v. 2012, pp. 1-17, 2012.

XU, P. *et al.* Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. **Science of the Total Environment**, vol. 424, p. 1-10, 2012.

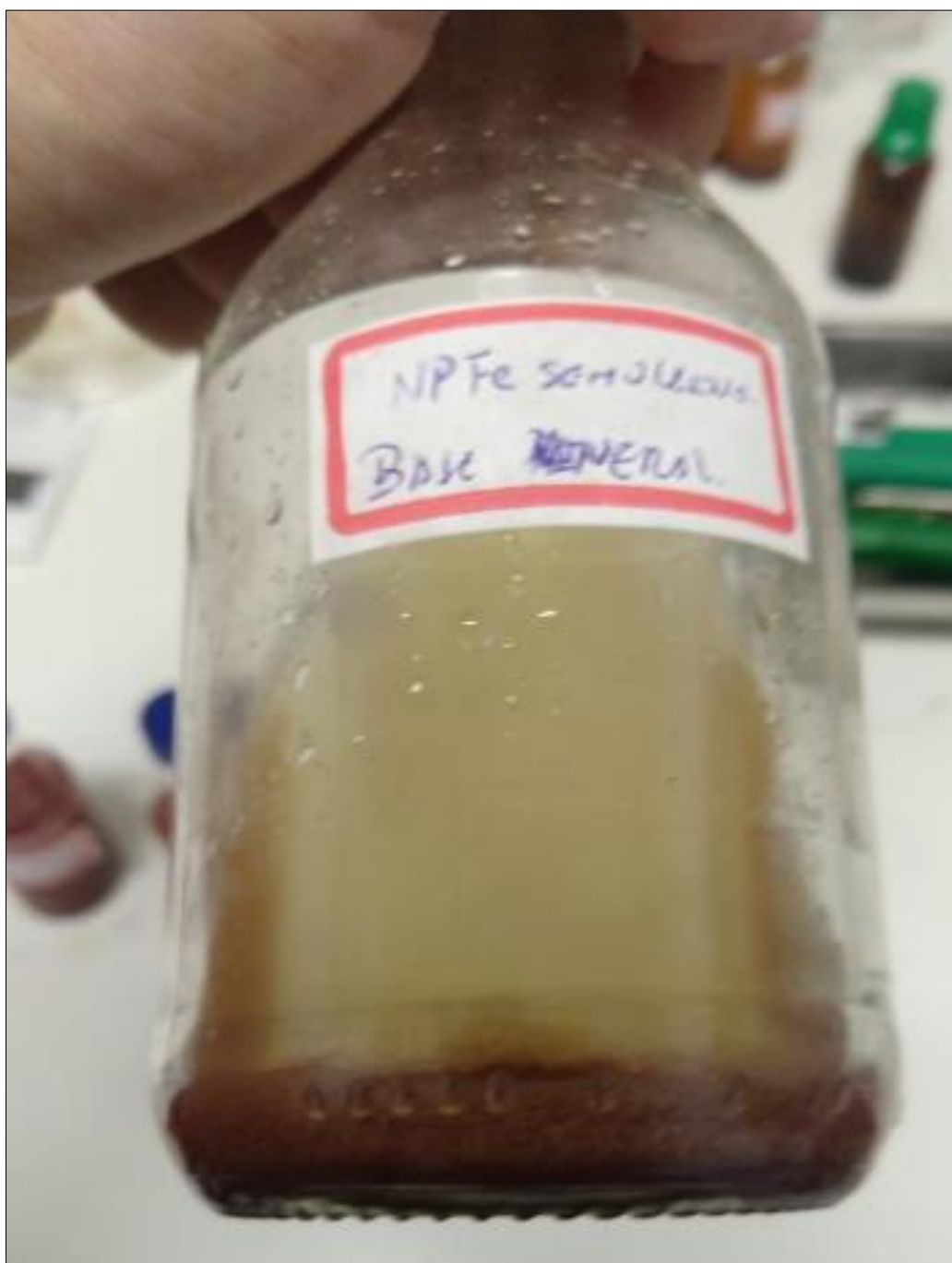
ZHOU, Guanghong; ZHU, Yufu; WANG, Xiangming; *et al.* **Sliding tribological properties of 0.45% carbon steel lubricated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nano-particle additives in baseoil.** *Wear*, v. 301, n. 1–2, p. 753–757, 2013.

ZHU, J.; NG, S.; DENG, D. Hollow Cocoon-Like Hematite Mesoparticles of Nanoparticle Aggregates: Structural Evolution and Superior Performances in Lithium Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 6, p. 2996 –3001, 2014.

ZIBAREVA, I. V. **A Review of Information Resources on Nanoscience, Nanotechnology, and Nanomaterials.** *Scientific and Technical Information Processing*, v. 42, n. 2, pp. 93–111, 2015

## 8. APÊNDICES

**APÊNDICE A** – 0,2% de NPOF via Pechini sem recobrimento dispersas em base mineral.



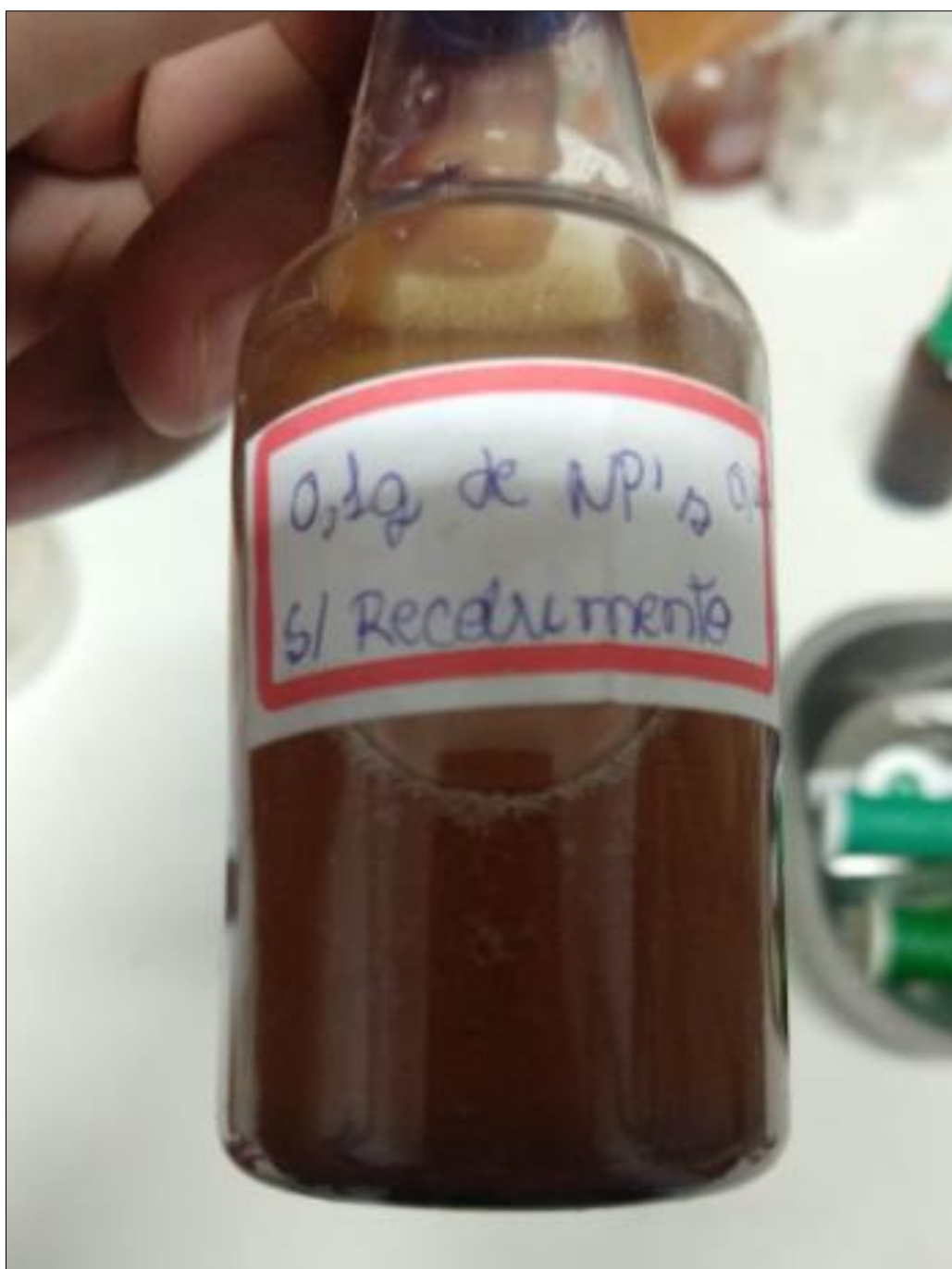
Fonte: Autoria própria.

**APÊNDICE B** – 0,2% de NPOF via Coprecipitação sem recobrimento dispersas em base mineral.



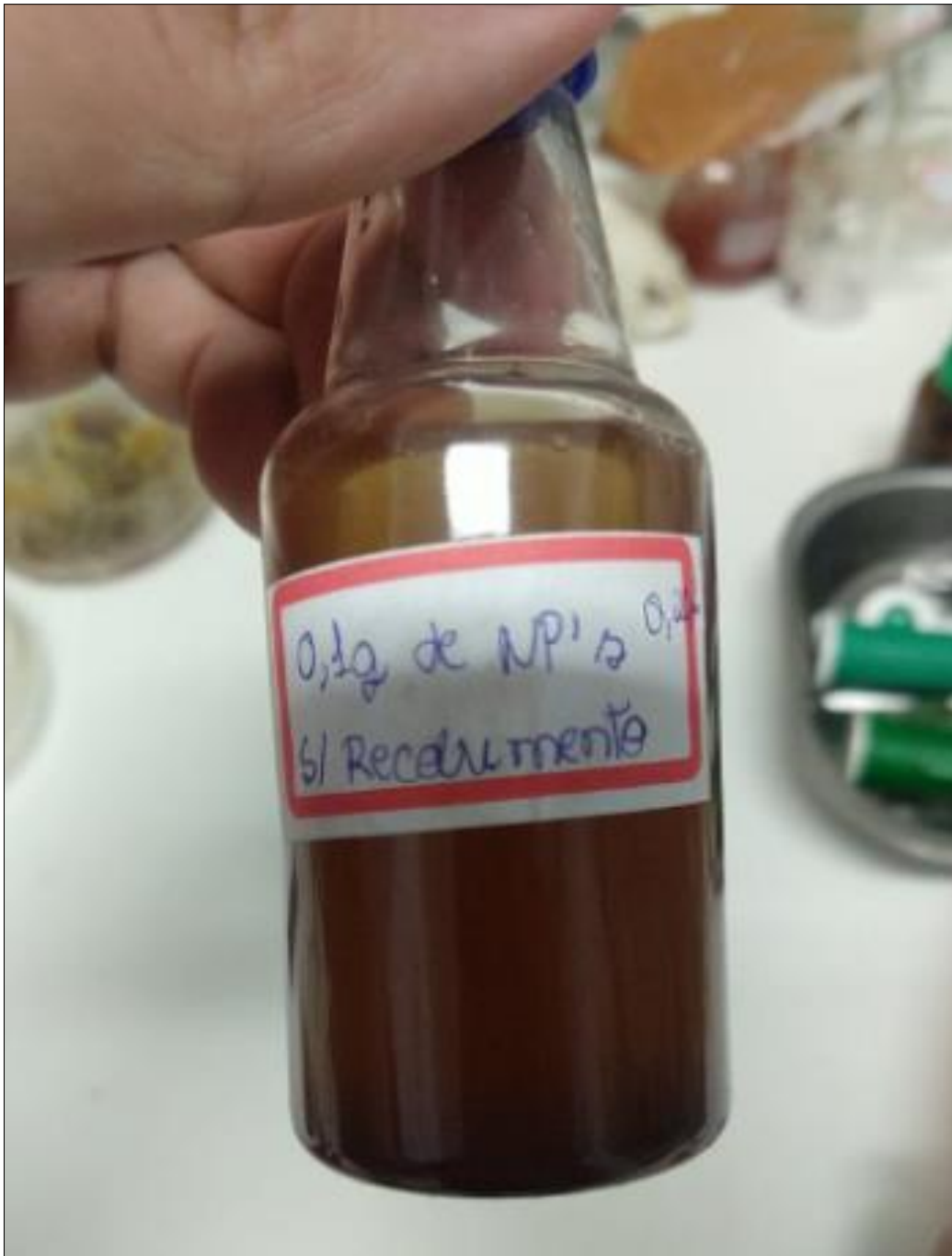
Fonte: Autoria própria.

**APÊNDICE C** – 0,2% de NPOF via Pechini sem recobrimento dispersas em base sintética.



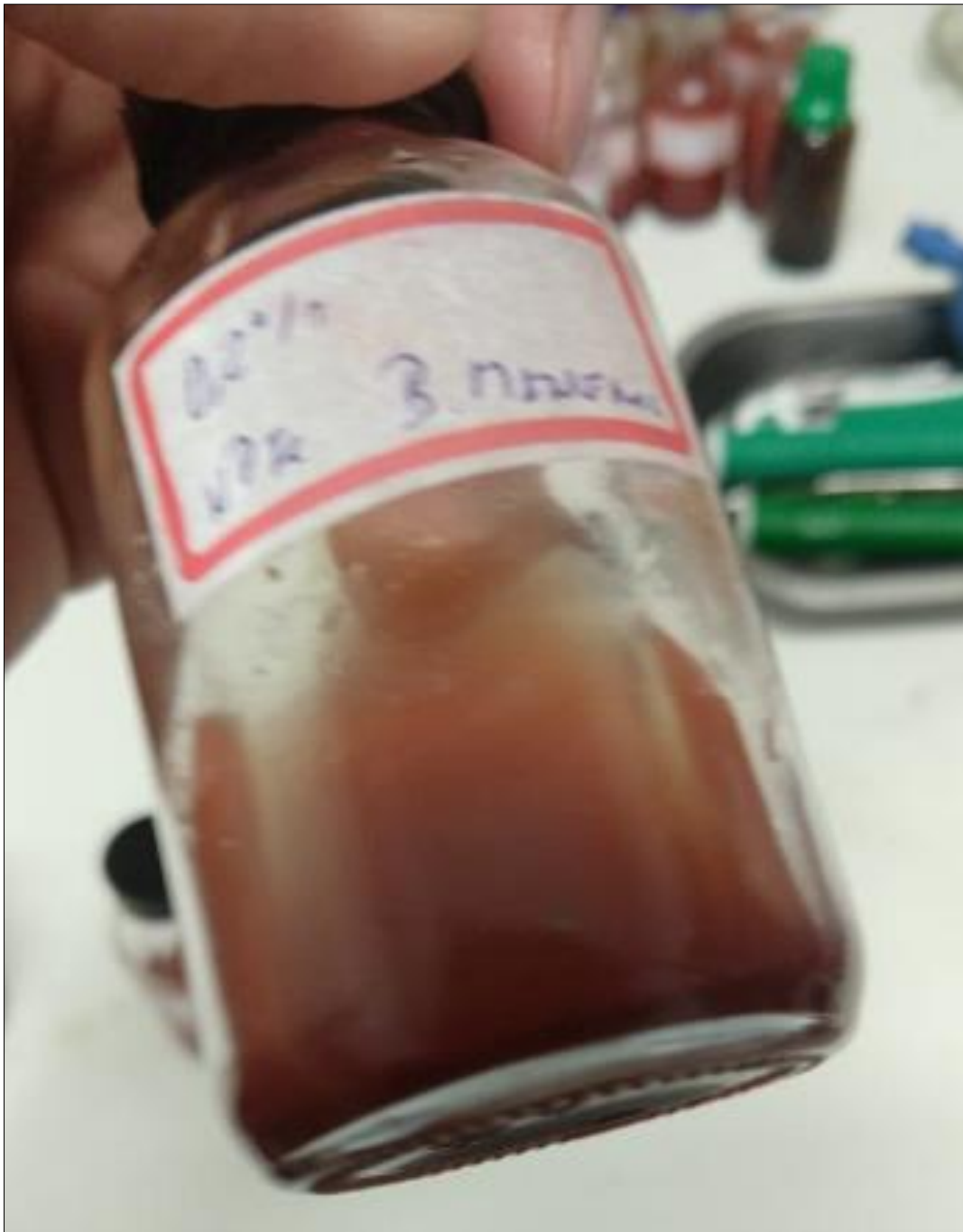
Fonte: Autoria própria.

**APÊNDICE D – 0,2% de NPOF via Coprecipitação sem recobrimento dispersas em base sintética.**



Fonte: Autoria própria.

**APÊNDICE E** – 0,2% de NPOF via Pechini com recobrimento dispersas em base mineral.



Fonte: Autoria própria.

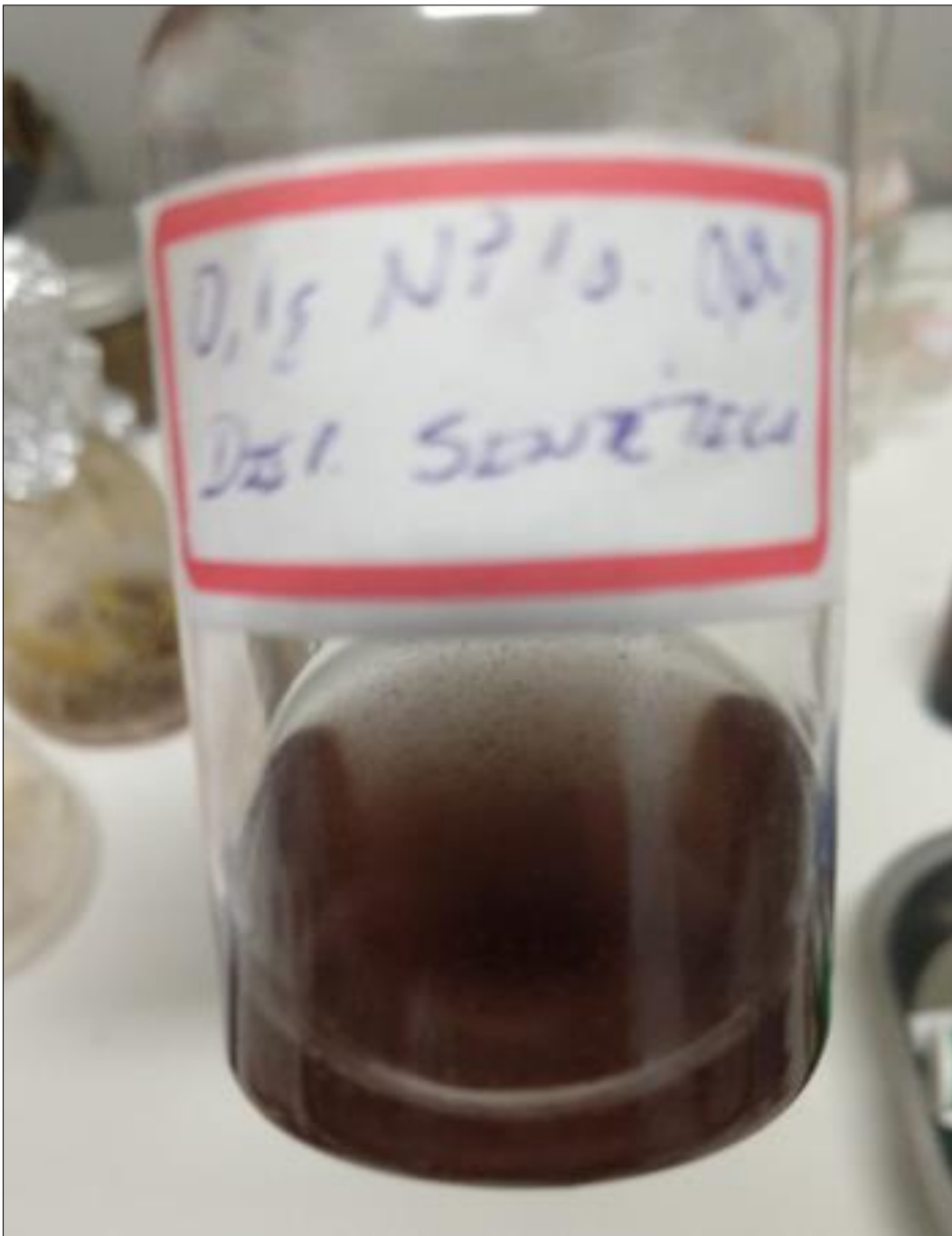


**APÊNDICE F – 0,2% de NPOF via Coprecipitação com recobrimento dispersas em base mineral.**



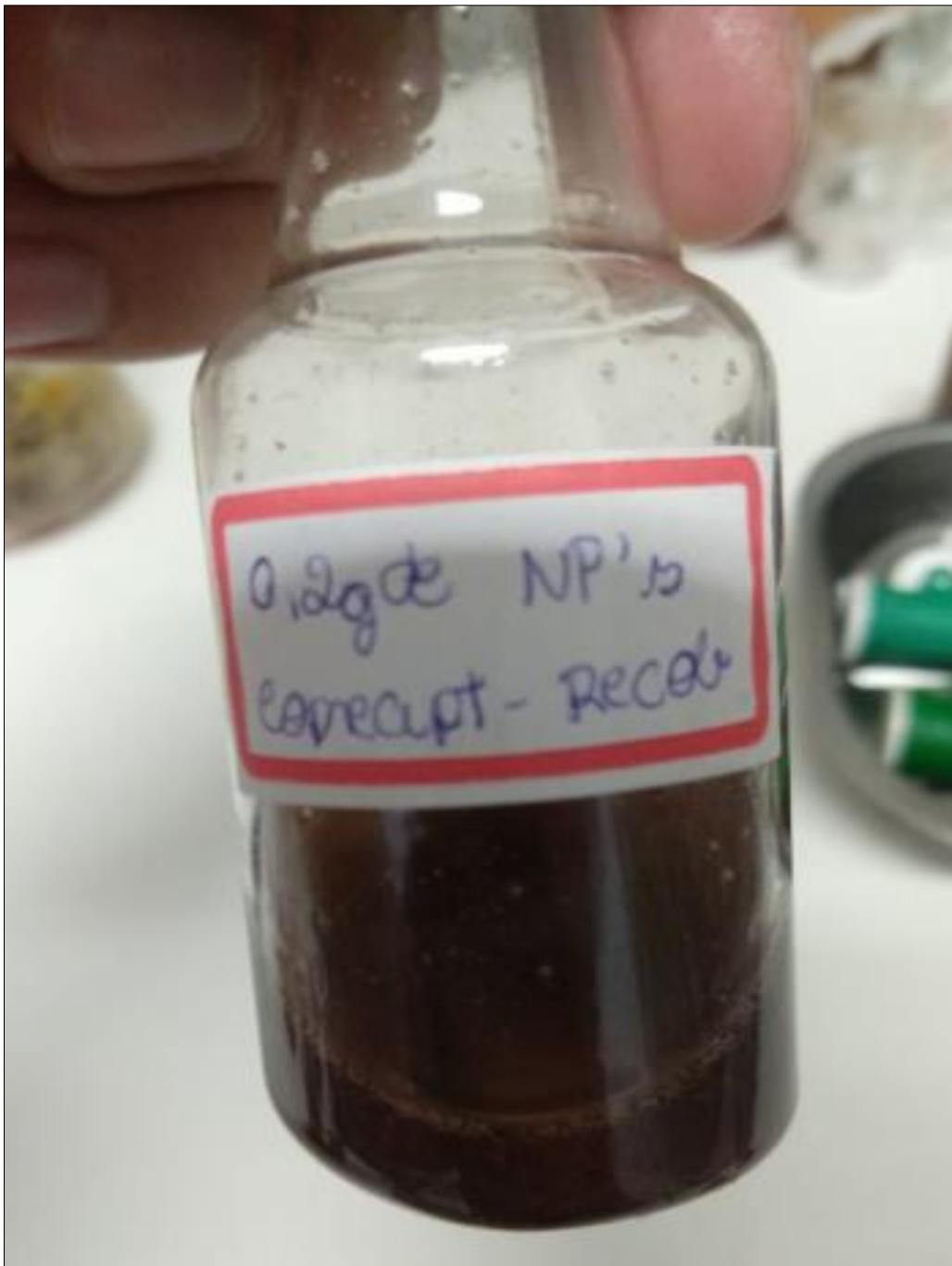
Fonte: Autoria própria.

**APÊNDICE G** – 0,2% de NPOF via Pechini com recobrimento dispersas em base sintética.



Fonte: Autoria própria.

**APÊNDICE H – 0,2% de NPOF via Coprecipitação com recobrimento dispersas em base sintética.**



Fonte: Autoria própria.

**APÊNDICE I –** Concentrações (0,1%, 0,2% e 0,4%) de NPOF recobertas e 0,2% de NPOF não recobertas via Pechini dispersas em base mineral.



Fonte: Autoria própria.

**APÊNDICE J** – Concentrações (0,1%, 0,2% e 0,4%) de NPOF recobertas e 0,2% de NPOF não recobertas via Coprecipitação dispersas em base mineral.



Fonte: Autoria própria.

**APÊNDICE K** – Concentrações (0,1%, 0,2% e 0,4%) de NPOF recobertas e 0,2% de NPOF não recobertas via Pechini dispersas em base sintética.



Fonte: Autoria própria.

**APÊNDICE L** – Concentrações (0,1%, 0,2% e 0,4%) de NPOF recobertas e 0,2% de NPOF não recobertas via Coprecipitação dispersas em base sintética.



Fonte: Autoria própria.