

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA – EMC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAS –  
PGMAT**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MoS<sub>2</sub> E SUA  
ESTABILIZAÇÃO EM ÓLEOS VISANDO A LUBRIFICAÇÃO LIMITE.**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, para a obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

**Cristian Bernardi**

Orientador: Prof. Valderes Drago

Florianópolis, julho de 2011.

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MoS<sub>2</sub> E SUA ESTABILIZAÇÃO EM ÓLEOS VISANDO A LUBRIFICAÇÃO LIMITE.

**CRISTIAN BERNARDI**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, para a obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

---

Prof. Valderes Drago, Dr. FSC  
Departamento de Física, UFSC.  
**Orientador/ Presidente**

---

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, DSc  
Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC.  
**Coordenador do PGMAT**

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr. Eng.  
Departamento de Engenharia, UFSC/Araranguá  
**Membro externo**

---

Prof. Henrique Cesar Pavanati, Dr. Eng.  
Instituto Federal de Educação, IFSC  
**Membro externo**

---

Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr. Ing.  
Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC  
**Membro**

---

Prof(a). Ana Maria Maliska, Dr(a). Eng.  
Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC  
**Membro**

---

Prof. Guilherme Maris de Oliveira Barra, Dr. Eng.  
Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC  
**Membro**

Aos meus pais Waldemar e Doroti  
Aos meus irmãos Vagner e Rafael  
Ao meu afiliado Pedrinho  
E a minha noiva Ivone

“ Há muito mais espaço lá embaixo”  
(*Richard Feynman*)

## AGRADECIMENTOS

A Deus.

Quero agradecer em especial aos meus pais pelos exemplos de caráter, honestidade, amor e espírito de luta que me permitiu a chegar até aqui; além de todo o apoio e compreensão despendidos nas horas mais difíceis.

Aos meus irmãos (Vagner e Rafael) e cunhadas (Cíntia e Liane) e ao meu afiliado Pedrinho pelo apoio que deram durante esse período.

A minha noiva Ivone, por todo apoio, paciência e compreensão pelas horas de ausência.

Ao meu orientador, Valderes Drago, por todo apoio, ajuda, paciência e conselhos durante esses quatro anos de trabalho.

Ao professor Aloísio Nelmo Klein, por todo o apoio, que deu durante esse período.

Ao Laboratório de Materiais da UFSC, pela disponibilidade de recursos físicos e financeiros. Em especial ao Dr. Cristiano Binder.

Ao Laboratório de Tribologia e Matérias da Universidade Federal de Uberlândia, pelos ensaios tribológicos. Em especial ao Professor José Daniel Biasoli de Mello.

Aos colegas de laboratório (LEM e LABMAT), Ninja, Vitão, Andre, Gustavo, “Miguel”, Moises, Dedão, Gisele, Renan e Herman, por todas as “discussões” e ajuda que deram durante esse período.

As técnicas Misleine e Patrícia, do Laboratório de Caracterização Microestrutural, pela paciência e análises de MEV e DRX.

A técnica Deise, do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, pela paciência e análises de MEV e MEVEC.

A Whirlpool S.A, pela disponibilidade de recursos financeiros e recursos físicos. Em especial ao diretor Roberto Binder.

Ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Matérias- PGMAT e a todos os professores que contribuíram na minha formação. Em especial ao Rogério sempre muito prestativo durante esses anos.

A todos os meus familiares que sempre me incentivaram nesse período.

A FINEP e a FEESC pelo suporte financeiro.

**SUMÁRIO**

SUMÁRIO .....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVEATURAS.....	xvi
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	05
2.1. DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO MINERAL.....	05
2.1.1 Propriedades físicas e químicas do MoS <sub>2</sub> .....	06
2.2. NANOMATERIAIS .....	07
2.3 SÍNTESES E MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MoS <sub>2</sub> ....	09
2.4 MÉTODO HIDROTÉRMICO .....	10
2.4.1. Sínteses de nanopartículas de MoS <sub>2</sub> através dos métodos hidrotérmicos e solvotérmicos. ....	11
2.4.1.1 Partículas de MoS <sub>2</sub> obtidas pelo método hidrotérmico. ....	11
2.4.1.2 Partículas de MoS <sub>2</sub> obtidas pelo método solvotérmico. ....	16
2.5 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS DE NANOPARTÍCULAS DE MoS <sub>2</sub> DISPERSAS EM ÓLEOS. ....	19
2.6 POSSÍVEIS MECANISMOS DE ATRITO E DESGASTE PARA NANOPARTÍCULAS DE MoS <sub>2</sub> .....	28
2.7 TRIBOLOGIA .....	30
2.7.1 Atrito .....	31
2.7.2 Desgaste .....	32
2.7.3 Lubrificação .....	33
2.8 DISPERSÕES COMERCIAIS .....	35
3. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS .....	37
3.1. APARATO EXPERIMENTAL .....	38
3.1.1. Forno utilizado na produção das partículas de MoS <sub>2</sub> .....	38
3.1.2. Autoclave.....	39

3.1.3. Sonicador .....	40
3.1.4. Dispersor .....	40
3.1.5. Tratamento térmico .....	40
3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	40
3.2.1. Amostras produzidas pelo método hidrotérmico .....	43
3.2.1.1. Amostra MH01 .....	43
3.2.1.2. Amostra MH02 .....	44
3.2.1.3. Amostra MH03 .....	44
3.2.1.4. Amostra MH04 .....	45
3.2.1.5. Amostra MH05 .....	46
3.2.1.6. Amostra MH06 .....	46
3.2.1.7. Amostra MH07 .....	46
3.2.1.8. Amostra MH08 .....	46
3.2.1.9. Amostra MH09 .....	47
3.2.1.10. Amostra MH10 .....	47
3.2.1.11. Amostra MH11 .....	48
3.2.2. Amostras produzidas pelo método solvotérmico .....	48
3.2.2.1. Amostra MS01 .....	49
3.2.2.2. Amostra MS02 .....	49
3.2.2.3. Amostra MS03 .....	50
3.2.2.4. Amostra MS04 .....	50
3.2.2.5. Amostra MS05 .....	51
3.2.2.6. Amostra MS06 .....	51
3.2.3. Preparação de partículas híbridas de carbono com MoS <sub>2</sub> .....	51
3.2.3.1 HIB01 .....	51
3.2.3.2 HIB02 .....	52
3.2.4. Preparação das dispersões.....	53
3.2.4.1. Dispersão 01.....	54
3.2.4.2. Dispersão 02 .....	54
3.2.4.3. Dispersão 03 .....	55
3.2.4.4. Dispersão 04 .....	55
3.2.4.5. Dispersão 05 .....	56
3.3. CARACTERIZAÇÕES.....	56
3.3.1. Metodologia adotada nos ensaios tribológicos .....	56
3.3.1.1. Primeiros ensaios tribológicos com nanopartículas de MoS <sub>2</sub> .....	56
3.3.1.2. Ensaios tribológicos por deslizamento alternado tipo “starving” .....	57
3.3.1.3. Ensaios tribológicos por deslizamento alternado em imersão. ....	58
3.3.2. Difração de raios X (DRX) .....	58
3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	59
3.3.4. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEVEC) .....	59
3.3.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	59
3.3.6. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) .....	59
3.3.7. Espectroscopia de infravermelho (FTIR) .....	59
3.3.8. Espectroscopia Raman .....	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS PELO METODO HIDROTÉRMICO. ....	62
4.1.1. Amostra MH01 .....	62
4.1.2. Amostra MH02 .....	63
4.1.3. Amostra MH03.....	64
4.1.4. Amostra MH04.....	69
4.1.5. Amostra MH05 .....	70
4.1.6. Amostra MH06 .....	71
4.1.7. Amostra MH07 .....	72
4.1.8. Amostra MH08 .....	73
4.1.9. Amostra MH09 .....	73
4.1.10. Amostra MH10 .....	74
4.1.11. Amostra MH11 .....	75
4.2. RESULTADOS DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS PELO METODO SOLVOTÉRMICO. ....	76
4.2.1. Amostra MS01 .....	76
4.2.2. Amostra MS02 .....	78
4.2.3. Amostra MS03 .....	79
4.2.4. Amostra MS04 .....	81
4.2.5. Amostra MS05 .....	82
4.2.6. Amostra MS06 .....	83
4.3. PRODUÇÃO DE PARTÍCULAS HÍBRIDAS DE CARBONO COM MoS <sub>2</sub> .....	84
4.3.1 HIB01.....	84
4.3.2 HIB02 .....	88
4.4. DISPERSÃO DAS NANOPARTÍCULAS EM ÓLEOS LUBRIFICANTES PARA COMPRESSORES HERMÉTICOS .....	91
4.4.1. Dispersão 01 .....	91
4.4.2. Dispersão 02 .....	92
4.4.3. Dispersão 03 .....	93
4.4.4. Dispersão 04 .....	93
4.4.5. Dispersão 05 .....	94
4.5. ENSAIOS TRIBOLÓGICOS .....	95
4.5.1. Primeiros ensaios tribológicos com nanopartículas de MoS <sub>2</sub> .....	95
4.5.2. Ensaios tribológicos por deslizamento alternativo tipo “starving” .....	97
4.5.3. Ensaios tribológicos por deslizamento alternado em imersão. ....	100
4.6. TESTE DE VIDA REALIZADO NOS COMPRESSORES DA EMBRACO .....	102
4.6.1. Teste de compatibilidade entre as nanoflores de MoS <sub>2</sub> e os óleos da Embraco .....	102
4.6.2. Teste de vida .....	103
5. CONCLUSÕES .....	105
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1.1. As quatro etapas do processo de produção que estamos interessados em estudar.	03
Figura 2.1 Representação esquemática da estrutura da fase 2H [21].	06
Figura. 2.2. Escalas comparando a dimensão nanométrica com outras dimensões [22].	08
Figura 2.3. (a) partículas ultrafinas; (b) filmes finos; e (c) materiais nanocristalinos.	09
Figura 2.4. Imagem MET das nanoesferas com 30 nm de diâmetro.	12
Figura 2.5. Imagem MEV .(a) microesferas de MoS <sub>2</sub> ; (b) um detalhe da casca de uma esfera oca.	13
Figura 2.6. Imagem MEV dos nanotarugos de MoS <sub>2</sub> .	14
Figura 2.7. Foto MEV das nanofibras de MoS <sub>2</sub> .	14
Figura 2.8. Imagem TEM. (a) nanoesferas de IF-MoS <sub>2</sub> ; (b) detalhe da estrutura da esfera de IF-MoS <sub>2</sub> .	15
Figura 2.9. Imagem MEV das nanoflores de MoS <sub>2</sub> .	16
Figura 2.10. Imagem MET das amostras (a,b) imagem das nanoesferas com 100 nm de diâmetro.	17
Figura 2.11. Imagem MET das esferas ocas de MoS <sub>2</sub> .	18
Figura 2.12. Imagem MEV das nanoflores de MoS <sub>2</sub> .	18
Figura 2.13 Coeficiente de atrito em função do tempo para as dispersões com 2,0 % em peso de IF-MoS <sub>2</sub> e 2H-MoS <sub>2</sub> comparadas com o óleo parafínico puro [14].	20
Figura 2.14 mostra um gráfico do coeficiente de atrito em função do número de ciclos para: o óleo mineral (150NS) sem aditivo, o óleo sintético (PAO) sem aditivo, o óleo mineral (150NS) aditivado com 2,0 % em peso de partículas de IF-MoS <sub>2</sub> , o óleo sintético (PAO) aditivado com 1,0 % em peso de partículas de IF-MoS <sub>2</sub> e o óleo mineral (150NS) aditivado com 2,0 % em peso de partículas de 2H-MoS <sub>2</sub> [35].	21
Figura 2.15. Gráfico do coeficiente de atrito em função da concentração de partículas para as dispersões de CC-MoS <sub>2</sub> e MS-MoS <sub>2</sub> em óleo parafínico [36].	22
Figura 2.16. Gráficos do coeficiente de atrito (a) e desgaste (b) em função da carga aplicada para LP, CC-MoS <sub>2</sub> e MS-MoS <sub>2</sub> [36].	23
Figura 2.17. Gráfico do coeficiente de atrito em função da concentração de partículas para as dispersões do MoS <sub>2</sub> micrométrico (a) e das nanofolhas de MoS <sub>2</sub> (b) [37].	24

Figura 2.18. Gráfico do coeficiente de atrito em função do tempo para o óleo parafínico sem aditivo, para o óleo parafínico aditivado com 0,5 % em peso de partículas de micrométricas de MoS <sub>2</sub> e para o óleo parafínico aditivado com 0,5 % em peso de nanofolhas de MoS <sub>2</sub> [37].....	24
Figura 2.19. Gráfico do coeficiente de atrito em função do tempo: (a) para o óleo parafínico sem aditivo; (b) para o óleo parafínico aditivado com 1,5 % em peso de partículas de micrométricas de MoS <sub>2</sub> ; (c) e para o óleo parafínico aditivado com 1,5 % em peso de nanofolhas de MoS <sub>2</sub> [38]. .....	25
Figura 2.20. Gráficos do coeficiente de atrito em função da velocidade: (a) T= 25°C; (b) T=50°C; (c) T= 75°C.....	27
Figura 2.21. Gráfico do coeficiente de atrito em função do tempo para três tipos de partículas distintas de MoS <sub>2</sub> .....	28
Figura 2.22. Nanopartículas funcionariam como rolamento [41].....	29
Figura 2.23. Foto MEV das nanopartículas achatadas formando um tribofilme [14]. .....	29
Figura 2.24. Esquema de delaminação de MoS <sub>2</sub> . .....	30
Figura 2.25. Irregularidade na superfície.....	31
Figura 2.26. Exemplos de superfícies conformais.....	33
Figura 2.27 - Exemplos de contatos não “conformais” [42]. .....	34
Figura 2.28. Moléculas de lubrificantes adsorvidas nas superfícies da peça [42].....	35
Figura 3.1. Fluxograma da seqüência dos tópicos que foram descritas no capítulo de materiais e procedimentos.....	37
Figura 3.2. (a) Mostra um esquema do forno; (b) foto do forno.....	39
Figura 3.3. Foto da autoclave.....	39
Figura 3.4 Seqüência da preparação das nanopartículas.....	40
Figura 3.5. Possível esquema de funcionalização de partículas com dodecanotiol.....	45
Figura 3.6. Fórmula molecular do óleo poliálcool éster (PROECO ISO VG5-1).....	54
Figura 3.7. Fórmula molecular do óleo naftenico (SUNISO 3GS).....	55
Figura 3.8. Imagem ilustrativa da configuração pino-disco em movimento rotativo em imersão.....	57
Figura 3.9. Imagem ilustrativa da configuração do movimento alternado.....	58

- Figura 4.1. Fluxograma da seqüência dos tópicos que serão descritas no capítulo de resultados.....61
- Figura 4.2 (a) imagem MEV da amostra MH01, que apresenta nanoflores de MoS<sub>2</sub> com diâmetros em torno de 300 nm; (b) DRX da amostra MH01, que apresenta o perfil de um material nanoestruturado. ....63
- Figura 4.3 (a) imagem MEV da amostra MH02, mostra nanoflores de MoS<sub>2</sub> com diâmetros em torno de 250 nm; (b) DRX da amostra MH02, apresenta o perfil de um material nanoestruturado.....63
- Figura 4.4 Imagem MEVEC da amostra MH03. (a) nanoflores de MoS<sub>2</sub> com diâmetros em torno de 250 nm; (b) Detalhe de uma nanoflor, espessura da nanoplaca em torno de 15 nm..64
- Figura 4.5. Imagens de MEVEC da amostra MH03 que foi submetida a um tratamento térmico a 400 °C/2 h em fluxo de argônio. (a) imagem com dois tamanhos distintos de nanoflores; (b) detalhe das nanoflores maiores com diâmetros de aproximadamente 600 nm; (c) detalhe das nanoflores menores com diâmetros de aproximadamente 250 nm.....65
- Figura 4.6. Imagens MET da amostra MH03. (a) nanoplaca isolada; (b) detalhe com maior magnificação da nanoplaca.....66
- Figura 4.7. Difrátogramas da amostra MH03; (a) amostra recém feita, (b) amostra tratada a 400°C/2h em argônio.....67
- Figura 4.8. Espectros de infravermelho da amostra MH03; (a) Recém feita; (b) tratada na autoclave em etanol 100°C/2 h; (c) tratada a 400 °C/2 h em fluxo de Ar; (d) 2H-MoS<sub>2</sub> cristalino.....68
- Figura 4.9. Micrografia MEV da amostra MH04, nanoflores funcionalizadas com dodecanotiol.....69
- Figura 4.10 Espectros de IR. (a) IR do dodecanotiol puro; (b) IR da amostra MH04.....70
- Figura 4.11. DRX do MoO<sub>3</sub> resultante da oxidação do pó de Mo metálico.....70
- Figura 4.12 (a) imagem MEV da amostra MH05, que apresenta agregados de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> com diâmetros em torno de 80 nm; (b) DRX da amostra MH05, que apresenta o perfil de um material nanoestruturado.....71
- Figura 4.13 (a) imagem MEV da amostra MH06, mostra partículas de MoS<sub>2</sub> com diâmetros em torno de 100 nm; (b) DRX da amostra MH06, apresenta o perfil de um material nanoestruturado.....72
- Figura 4.14 (a) imagem MEV da amostra MH07, mostra agregados de nanoesferas de MoS<sub>2</sub> com diâmetros em torno de 20 nm; (b) DRX da amostra MH07, apresenta o perfil de um material amorfo.....72
- Figura 4.15. (a) imagem MEV da amostra MH08, mostra dois tipos de partículas; nanoflores com diâmetros em torno de 600 nm e nanobastões de MoS<sub>2</sub> com espessura em torno de

80 nm e comprimentos em torno de 700 nm; (b) DRX da amostra MH08, apresenta o perfil de um material nanoestruturado.....	73
Figura 4.16 (a) imagem MEV da amostra MH09, mostra partículas de MoS <sub>2</sub> com diâmetros em torno de 350 nm; (b) DRX da amostra MH09, apresenta o perfil de um material nanoestruturado.....	74
Figura 4.17 (a) imagem MEV da amostra MH10, mostra partículas de MoS <sub>2</sub> com diâmetros em torno de 2,50 μm; (b) DRX da amostra MH10, apresenta o perfil de um material nanoestruturado.....	75
Figura 4.18 (a) imagem MEV da amostra MH11, mostra partículas de MoS <sub>2</sub> com diâmetros em torno de 100 nm; (b) DRX da amostra MH11, apresenta o perfil de um material nanoestruturado.....	76
Figura 4.19 Imagem MEV da amostra MS01. (a) esferas agregadas com $\Phi \approx 2,5 \mu\text{m}$ e nanobastões com espessura de 80 nm; (b) detalhe dos nanobastões.....	77
Figura 4.20. Difratoograma da amostra MS01 recém feita.....	78
Figura 4.21. Imagem MEV da amostra MS02. (a) nanopartículas com $\Phi \approx 80 \text{ nm}$ ; (b) esferas onde o diâmetro pode variar de 0,500 até 2,000 μm.....	78
Figura 4.22. Difratoograma da amostra MS02 recém feita.....	79
Figura 4.23. Imagens MEVEC da amostra MS03. (a) esferas com $\Phi \approx 1,5 \mu\text{m}$ e tubos com $d \approx 0,5\text{-}2 \mu\text{m}$ e $c \approx 20 \mu\text{m}$ ; (b) detalhe da estrutura oca do tubo.....	80
Figura 4.24. Difratoograma da amostra MS03 recém feita.....	80
Figura 4.25. Imagem MEV da amostra MS04. Esferas com diâmetros que variam de 0,90 até 2,50 μm.....	81
Figura 4.26. Difratoograma de DRX da amostra MS04. (a) recém feita; (b) tratada termicamente a 800°C /2 h em fluxo Ar.....	82
Figura 4.27. (a) Imagem MEVEC da amostra MS05, esferas com $\Phi \approx 30 \text{ nm}$ ; (b) difratograma da amostra MS05.....	82
Figura 4.28. Imagem MEV da amostra MS06. Esferas com diâmetros que variam de 0,90 até 2,50 μm.....	83
Figura 4.29. Difratoograma de DRX da amostra MS06. (a) recém feita; (b) tratada termicamente a 800°C /2 h em fluxo Ar.....	84
Figura 4.30. Imagem MEV de esferas de carbono com $\Phi = 1,5 \mu\text{m}$ .....	84
Figura 4.31. Imagem MEVEC da amostra HIB01. (a) esferas $\Phi \approx 5,0 \mu\text{m}$ ; (b) Detalhe da superfície de uma esfera.....	85

Figura 4.32. Difratoograma da amostra HIB01. (a) recém feita; (b) tratada termicamente a 800°C /2 h em fluxo Ar.....	86
Figura 4.33. Espectro Raman da amostra HIB01. (a) recém feita; (b) tratada termicamente a 800 °C /2 h em fluxo Ar.....	88
Figura 4.34. Imagem MEVEC dos nanotubos de C; antes do processo de purificação (a), e depois do processo de purificação com $\Phi \approx 50$ nm e $c \approx 3$ $\mu$ m (b).....	89
Figura 4.35. Imagem MEVEC da amostra HIB02. (a) nanotubos com $\Phi \approx 40$ nm e $c \approx 3$ $\mu$ m; (b) Detalhe da superfície de alguns nanotubos “decorados”.....	89
Figura 4.36. Difratoograma da amostra HIB02 recém feita; nanotubos de carbono com MoS <sub>2</sub> . .....	90
Figura 4.37. Espectro Raman da amostra HIB02 recém feita.....	91
Figura 4.38. Foto do óleo PROECO ISO VG5-1 sem aditivo (a) e da dispersão 01 com 0,05 % peso de aditivo (b).....	92
Figura 4.39. Foto do óleo PROECO ISO VG5-1 sem aditivo (a) e da dispersão 02 com 1,0 % peso de aditivo (b).....	92
Figura 4.40. Foto do óleo SUNISO 3GS sem aditivo (a) e da dispersão 03 com 1,0 % peso (b). .....	93
Figura 4.41. Foto da dispersão 04 com 0,5 % peso de aditivo no óleo PROECO ISO VG5-1.....	94
Figura 4.42. Foto da dispersão 05 com 0,5% peso de nanoflores funcionalizadas no óleo PROECO ISO VG5-1.....	94
Figura 4.43. Gráfico entre o coeficiente de atrito e a concentração de MoS <sub>2</sub> , obtido através do ensaio pino disco e óleo utilizado foi o PROECO ISO VG5-1.....	95
Figura 4.44. Gráfico entre a área desgastada em função da concentração de MoS <sub>2</sub> .....	96
Figura 4.45. Gráfico da área desgastada no contra corpo em função da concentração de MoS <sub>2</sub> .....	97
Figura 4.46. Fotos do disco corpo (a) e da esfera contra corpo (b) após o ensaio tribológico.....	97
Figura 4.47. Micrografia FEG (a) e difratoograma de raios x (b) das nanopartículas de MoS <sub>2</sub> adquirida na empresa NanoAmor <sup>®</sup> . ....	98
Figura 4.48. Gráfico do coeficiente de atrito versus o número de ciclos, para o óleo PROECO ISO VG5-1 puro, dispersão com 1,0 % peso de NP da NanoAmor <sup>®</sup> e dispersão de 1,0 % peso de nanoflores. ....	99

Figura 4.49. Fotos das marcas de desgaste do copo e contra copo, para o óleo PROECO ISO VG5-1 puro, dispersão com 1,0% peso de NP da NanoAmor<sup>®</sup> e dispersão de 1,0% peso de nanoflores. ....100

Figura 4.50. Coeficiente de atrito em função do tempo, obtido por deslizamento em imersão, para o óleo PROECO ISO VG5-1 e PROECO ISO VG5-1 aditivados com 1,0 % peso de nanoflores.....101

Figura 4.51. Coeficiente de atrito em função do tempo, obtido por deslizamento em imersão, para o óleo SUNISO 3GS e do SUNISO 3GS aditivados com 1,0 % peso de nanoflores.....101

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1 Propriedades físicas do MoS <sub>2</sub> mineral[18].....	07
Tabela 2.2. Algumas morfologias obtidas pelo método hidrotérmico.....	13
Tabela 2.3. Algumas morfologias obtidas pelo método solvotérmico.....	16
Tabela 2.4. Alguns ensaios tribológicos realizados em óleos aditivados com partículas de MoS <sub>2</sub> .....	19
Tabela 2.5 Algumas dispersões comerciais do MoS <sub>2</sub> em óleos.....	35
Tabela 3.1. Reagentes utilizados e onde eles foram adquiridos.....	41
Tabela 3.2. Principal diferença entre uma síntese e outra produzidas pelo método hidrotérmico.....	43
Tabela 3.3. Principal diferença entre uma síntese e outra pelo método solvotérmico.....	49
Tabela 3.4. Propriedades físico-químicas do óleo PROECO ISO VG5-1.....	54
Tabela 3.5. Propriedades físico-químicas do óleo SUNISO 3GS.....	55
Tabela 4.1. Morfologia e tamanho para cada amostra do método hidrotérmico.....	62
Tabela 4.2. Morfologia e tamanho para cada amostra do método solvotérmico.....	76
Tabela 4.3. Tabela com os resultados do teste de compatibilidade.....	103
Tabela 4.4. Teste de desgaste nas peças do compressor.....	104

**LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

$\mu$ - Coeficiente de atrito.

2H-MoS<sub>2</sub> – Dissulfeto de molibdênio hexagonal

CTAB- Brometo cetiltrimetil amônio

DBS- Dodecil benzeno de sódio

EDX- Energia dispersiva de raios X

EHL- Elastohidrodinâmico

FTIR- Infravermelho

HRC- Escala de dureza Rocwell C

ICDD- International Centre For Diffraction Data

IF-MoS<sub>2</sub> – Dissulfeto de molibdênio com estrutura semelhante à fulereno

LABMAT- Laboratório de Materiais

LCM- Laboratório de Caracterização Microestrutural

LCME- Laboratório Central de Microscopia Eletrônica

LDRX- Laboratório de difração de raios-X

LEM – Laboratórios de Espectroscopia Mossbauer

LP- Líquido parafínico

LTM- Laboratório de Tribologia e Materiais

MET- Microscópio Eletrônico de Transmissão

MEV- Microscópio Eletrônico de Varredura

MEVEC- Microscópio Eletrônico de Varredura por emissão de campo

NP- Nanopartículas

PAO- Poli alfa olefina

PEG- Polietileno glicol

PVP- Polivinil Pirolidona

SDS- Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)

UFU- Universidade Federal de Uberlândia

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado um amplo estudo, explorando vários protocolos de sínteses de partículas de MoS<sub>2</sub>, procurando a melhor morfologia para ser utilizada como aditivo em óleos lubrificantes para compressores herméticos. Foram sintetizadas micro e nanopartículas de MoS<sub>2</sub> em diferentes morfologias (esferas, nanoesferas, tubos, nanotarugos e nanoflores) pelos métodos hidrotérmicos e solvotérmicos. Também foram sintetizadas partículas híbridas de carbono (esferas e nanotubos) impregnadas com nanopartículas de MoS<sub>2</sub>. A morfologia das nanopartículas é fortemente influenciada pelos parâmetros de sínteses (temperatura, tempo, solvente e concentração dos reagentes) e também pela adição de agentes modificadores (surfactantes e polímeros). A morfologia adotada para utilizar como aditivo em óleos lubrificantes foi a de nanoflores com diâmetros aproximados de 250 nm. Para funcionar como aditivo lubrificante as nanoflores passaram por um tratamento com etanol absoluto em autoclave, que promove sua desidratação e torna suas superfícies lipofílicas, permitindo formar suspensões em óleos lubrificantes que apresentam boa estabilidade. Serão apresentados vários testes tribológicos de óleos lubrificantes para compressores aditivados com nanoflores de MoS<sub>2</sub> com bons resultados. Para o caso de um óleo naftênico após aditivado com nanoflores de MoS<sub>2</sub>, observa-se uma redução excepcional de 200 % no coeficiente de atrito em relação ao óleo não aditivado.

## ABSTRACT

This work explores different protocols for the synthesis of MoS<sub>2</sub> particles, looking for the best morphology for use as additives for lubricating oil to hermetic compressors. Were synthesized micro and nanoparticles of MoS<sub>2</sub> with different morphologies (spheres, nanospheres, tubes, nanorods and nanoflowers) by hydrothermal and solvothermal methods. Were also synthesized carbon hybrid particles (spheres and nanotubes) impregnated with nanoparticles of MoS<sub>2</sub>. The morphology of nanoparticles is strongly influenced by the syntheses parameters (temperature, time, solvent and concentration of reactants) and also by adding modifying agents (surfactants and polymers). The morphology assumed for use as additives for lubricating oils was to nanoflower with approximate diameters of 250 nm. To function as the lubricant additive nanoflowers have undergone a treatment with absolute ethanol in autoclave, which promotes its dehydration and makes their surfaces lipophilic, allowing to form colloidal suspensions in lubricating oils with good stability. Various tribological tests were performed using MoS<sub>2</sub> nanoflowers as oil additive, with good results. For the case of a naphthenic oil an exceptional decrease of 200 % in coefficient friction was observed.

## 1. INTRODUÇÃO

O mercado nacional de lubrificantes voltados para a indústria vive um processo de transformação, seguindo os passos das tendências verificadas nos países do primeiro mundo há alguns anos. Ainda que de forma incipiente, os óleos e graxas utilizados nos mais variados equipamentos instalados nas fabricas brasileiras estão ganhando importância estratégica, deixando de serem vistos como produtos secundários dentro das fábricas.

Os fabricantes de lubrificantes, interessados em vender formulações com maior valor agregado e obrigados a oferecer produtos que atendam às necessidades de máquinas modernas, investem pesadas somas para desenvolver produtos inovadores. O desenvolvimento de produtos inovadores está diretamente relacionado com as propriedades físicas e químicas dos materiais utilizados na elaboração desses produtos. De fundamental importância, são as pesquisas na área de materiais que visam desenvolver novos materiais para novas aplicações, ou elevar o desempenho dos materiais já conhecidos e de uso corrente na engenharia. O estado avançado do desenvolvimento tecnológico requer uso mais racional dos materiais, que passam então a serem projetados especificamente para cada aplicação particular, maximizando o desempenho do produto para a aplicação específica.

Para melhorar o desempenho de óleos lubrificantes, novos aditivos têm sido desenvolvidos, especialmente na área de nanotecnologia. Neste trabalho, será apresentado a produção e a caracterização de nanopartículas de MoS<sub>2</sub>, que serão utilizadas como aditivo em óleos lubrificante utilizados em compressores herméticos.

Durante os últimos anos, pesquisadores vem desenvolvendo novas rotas de sínteses de compostos de metais de transição do tipo calcogenetos MX<sub>2</sub> (M = W, Mo; X= S, Se) com dimensões nanométricas e em várias morfologias, tornando esses novos materiais de grande interesse científico e tecnológico devido às suas novas propriedades físicas e químicas [1]. De grande impacto foi a descoberta em 1992 pelo grupo do pesquisador R. Tenne<sup>[2]</sup> dos fulerenos inorgânicos, onde dissulfeto de molibdênio (é em seguida de dissulfeto e tungstênio) podem se organizar na forma de fulerenos com diâmetros em torno de 30 nm, que posteriormente foram utilizados como aditivos em lubrificação.

Uma variedade de métodos para preparação de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> pode ser encontrada na literatura, os principais são: decomposição térmica [3], sulfetização do molibdênio metálico ou do trióxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>) [4], deposição eletroquímica [5], deposição química por vapor [6], sonoquímica (sonochemical) [7], a técnica por descarga em arco [8], solvotérmicos [9] e hidrotérmicos [10].

Neste trabalho serão utilizados os métodos hidrotérmicos e solvotérmicos para produção das nanopartículas de MoS<sub>2</sub>. O método hidrotérmico é um dos processos que mais cresce na produção de materiais nanoestruturados e nanocristalinos. O método hidrotérmico fornece uma excelente opção para produção de materiais avançados com propriedades físico-químicas desejadas [11]. O método hidrotérmico tem algumas vantagens em relação aos processos convencionais (citados anteriormente) de produção de materiais nanoestruturados, são elas; economia de energia, simplicidade, custo de moderado para baixo, melhor controle de nucleação, alta taxa de reação, controle da morfologia do material e a operação em baixa temperatura. Outro motivo na qual optamos pelos métodos hidrotérmicos e solvotérmicos e que esses métodos permitem escalonar a produção, o que não ocorre na maioria dos métodos citados acima. Os autores Yoshimura e Byrappa <sup>[11]</sup> definem o método hidrotérmico como uma reação química homogênea ou heterogênea na presença de um solvente, acima da temperatura ambiente, com pressões maiores que 1 atm e em um sistema fechado.

O MoS<sub>2</sub> é um material que possui uma grande potencialidade de aplicação em vários sistemas, tais como; armazenar hidrogênio [12], cátodo para baterias recarregáveis de lítio e material para célula solar [13], lubrificante misto [14], lubrificante sólido [15], refinamento do petróleo com a eliminação do enxofre por catálise [16] entre outras aplicações.

### **Motivação e objetivos**

Um fator muito importante para a constante evolução do mercado de lubrificantes, trata-se da crescente cobrança da sociedade por práticas industriais que preservem o meio ambiente. Os defensores da natureza cobram o desenvolvimento de óleos e graxas com vida mais longas, o que diminui consideravelmente o descarte dos produtos já utilizados. Eles forçam a redução ou abandono do uso de substâncias consideradas nocivas nos produtos desenvolvidos: caso do boro, cloro, metais pesados, fenóis, cresóis, amins, e outros produtos muito utilizados nas fórmulas do passado e que estão sendo descartados. As várias opções de lubrificantes passaram a ser tema de discussão nas indústrias de ponta, preocupadas em encontrar o produto mais adequado para os seus problemas.

O objetivo central deste trabalho é a produção e a caracterização de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> e sua estabilização em óleo visando a lubrificação limite. Para atingir o objetivo proposto, ele foi dividido em quatro metas. O organograma da figura 1.1 mostra às quatro metas do processo de produção que serão estudadas. As quatro metas são:

- Meta 01 – Explorar várias rotas de sínteses, com objetivo de obter várias morfologias e testá-las como aditivos em óleos. A produção e a caracterização de nanomateriais com controle de tamanho e forma não é simples, pois materiais nanométricos necessitam de instrumentos especiais e teorias que nos permitam entender os resultados que estes instrumentos geram, ou seja, a caracterização de matérias nanométricos não são metodologias rotineiras.
- Meta 02 - Para poder dispersar um material inorgânico em um orgânico, é necessário mudar a afinidade química entre a partícula e o óleo. Para que isso ocorra, será realizado um tratamento superficial nas nanopartículas por funcionalização.
- Meta 03 - Depois de concluída a meta 2, será avaliado o grau da estabilidade das nanopartículas no óleo lubrificante e serão utilizadas as partículas que foram mais estáveis no óleo. A morfologia que foi mais estável em óleo foi a das nanoflores de MoS<sub>2</sub>.
- Meta 04 - Depois de concluída a meta 3, os testes tribológicos irão demonstrar se a adição de nanoflores no óleo lubrificante reduziram o coeficiente de atrito e o desgaste em relação ao óleo sem aditivo. E por fim, foram realizados testes de vida em compressores herméticos, utilizando o óleo aditivado com as nanoflores de MoS<sub>2</sub>.

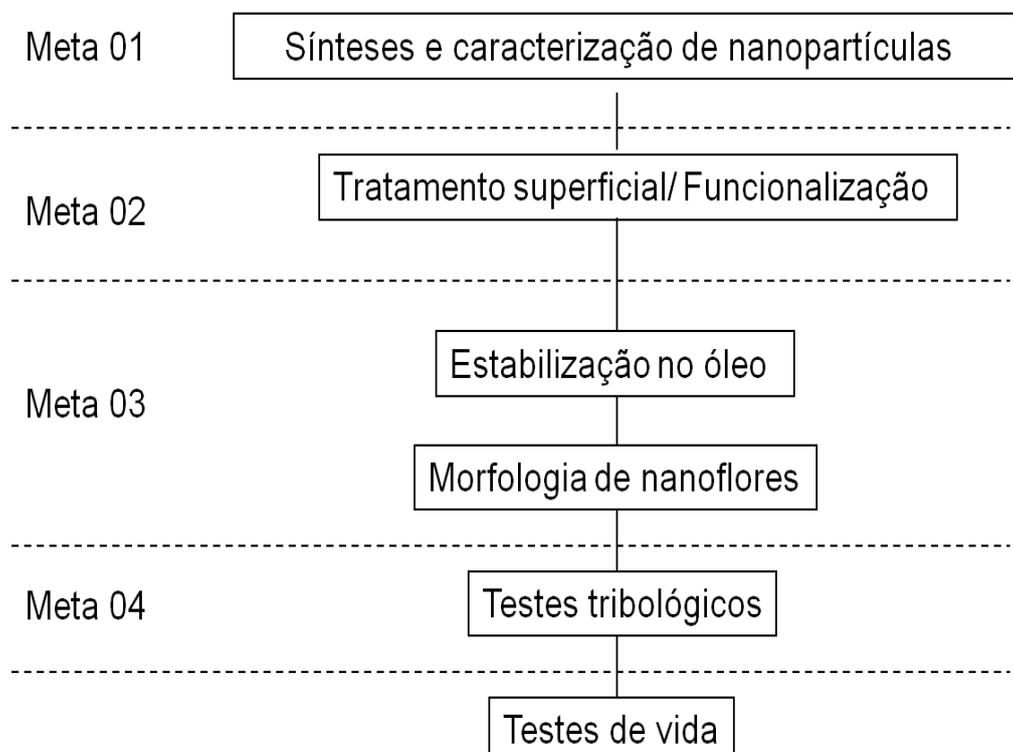


Figura 1.1. As quatro metas do processo de produção que serão estudadas.

O motivo pela qual estamos interessados em utilizar nanopartículas de MoS<sub>2</sub> como aditivo para óleos é que a literatura apresenta vários artigos demonstrando que o coeficiente de atrito e o desgaste diminuem significativamente quando nanopartículas de MoS<sub>2</sub> são adicionadas ao óleo, com isso aumentado a vida útil de ferramentas, máquinas, motores, compressores entre outros equipamentos [14 e 17].

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Como o objetivo deste trabalho é a produção e a caracterização de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> e sua dispersão em óleos lubrificantes. Neste capítulo serão apresentadas as principais propriedades físicas e químicas do dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>) mineral. Em seguida será apresentada uma breve revisão sobre materiais nanométricos e nanoestruturados. Logo após, em outro tópico será apresentado os principais métodos de preparação de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> que são encontrados na literatura, com destaque para os métodos hidrotérmicos e solvotérmicos que são os métodos que serão utilizados neste trabalho. Depois, serão apresentados alguns artigos de ensaios tribológicos realizados em nanopartículas de MoS<sub>2</sub> em diferentes morfologias e dispersas em óleos lubrificantes, que é uma técnica de caracterização que será utilizada. E por fim, será apresentada uma revisão sobre os possíveis mecanismos de atrito e desgaste em nanopartículas e tribologia.

### 2.1. DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO MINERAL

O dissulfeto de molibdênio é encontrado naturalmente como mineral chamado de molibdenita. A molibdenita pode ser encontrada em vários países, entre eles estão: os Estados Unidos, Peru, Alemanha, Romênia, Canadá, e China. A molibdenita é o composto de molibdênio mais abundante na natureza, por isso, ela é a mais importante fonte de molibdênio metálico [18]. O MoS<sub>2</sub> pode ser extraído da natureza através da moagem do minério onde, se encontra a molibdenita, que é então separado por flotação. Após esse estágio de moagem e separação o MoS<sub>2</sub> já apresenta uma pureza entre 85-90 %. Para alcançar uma pureza de 99 % o material tem que passar por um processo de lavagem com ácido [18].

Somente a partir de 1934 tornou-se claro o verdadeiro potencial do baixo coeficiente de atrito da estrutura cristalina do MoS<sub>2</sub>. Desde então, muito vem se estudando sobre este material. Segundo Lansdown<sup>[18]</sup> o dissulfeto de molibdênio foi sintetizado artificialmente em 1941 por Beli e Findlay, entretanto o desenvolvimento mais importante do MoS<sub>2</sub> como um lubrificante, foi realizado pela US National Advisory Committee for Aeronautics (NACA) em 1946. A partir destes desenvolvimentos, o MoS<sub>2</sub> começou a ser aplicado em uso militar, na aviação e na indústria automobilística. Em termos de volume, o campo automobilístico é atualmente a mais importante área de aplicação do MoS<sub>2</sub> [18].

### 2.1.1 Propriedades físicas e químicas do MoS<sub>2</sub>

Alguns materiais, como o dissulfeto de molibdênio apresentam comportamento lubrificante, devido à sua estrutura lamelar. A estrutura do MoS<sub>2</sub> é hexagonal (2H-MoS<sub>2</sub>) e lamelar, com seis planos de simetria (figura 2.1). Cada átomo de enxofre está equidistante de três átomos de molibdênio, e cada átomo de molibdênio está equidistante de seis átomos de enxofre, tendo espaçamento inter-atômico de  $2,41 \pm 0,06 \text{ \AA}$  [21]. Cada átomo de molibdênio está no centro de um prisma reto triangular de altura de  $3,17 \pm 0,10 \text{ \AA}$  e aresta do triângulo  $3,16 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , em cujos vértices estão seis átomos de enxofre. A célula unitária possui os seguintes parâmetros de rede;  $a = 3,16 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,16$  e  $c = 12,30 \text{ \AA}$ . A distância entre as camadas adjacentes de enxofre é  $3,49 \text{ \AA}$ , sendo maior que a espessura total de uma camada de dissulfeto de molibdênio, alguns autores atribuem a excelente clivagem basal do MoS<sub>2</sub> a esta grande distância entre os átomos de enxofre. Neste tipo de estrutura, os átomos em um mesmo plano, estão fortemente ligados por ligações covalentes, formando assim, uma camada rígida, porém essas camadas estão fracamente ligadas entre si por ligações de Van der Waals. O MoS<sub>2</sub> pode ter três modificações polimórficas, a 2H, 3R e 1T, sendo a fase 2H a mais comum [19]. Dessa maneira, quando esse material está presente em uma superfície deslizante, as lamelas se alinham paralelamente na direção do movimento relativo e movem-se umas sobre as outras com relativa facilidade, promovendo o efeito lubrificante. O MoS<sub>2</sub> é um material semiconductor indireto e o seu espectro óptico apresenta lacunas de bandas de 1,23 e 1,69 eV [20].

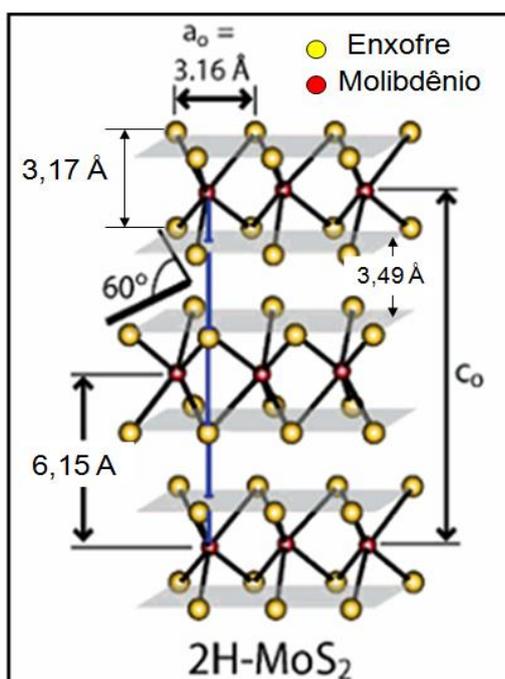


Figura 2.1 Representação esquemática da estrutura da fase 2H [21].

Algumas das mais importantes propriedades físicas do 2H-MoS<sub>2</sub> mineral estão listadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 Propriedades físicas do 2H-MoS<sub>2</sub> mineral [18].

Propriedades	Valores
Ponto de fusão	1700 °C (sob pressão)
Massa molar	160,08 g/mol
Densidade	4,9 g/cm <sup>3</sup>
Forma cristalográfica	Hexagonal
Cor	Cinza escuro / preto
Propriedades magnéticas	Diamagnética
Entalpia de formação (298 K) <sup>[20]</sup>	- (65,8 ± 1,2) kcal/mol
Temperatura de dissociação	1370 °C
Temperatura de sublimação	1050 °C em alto vácuo
Dureza (plano basal)	1,0-1,5 Mohs / 5-10 Brinell
Dureza (borda do cristal)	7,0-8,0 Mohs / 650-1000 Brinell
Índice de refração	5,3

O dissulfeto de molibdênio apresenta propriedades químicas muito interessantes, tais como: ele é um material resistente ao ataque de muitos ácidos (exceto em água régia aquecida). Outra característica importante é a temperatura em que o MoS<sub>2</sub> começa a oxidar ao ar, que é em aproximadamente 317 °C. Pois a oxidação do material vai influenciar negativamente nas propriedades tribológicas, que são as propriedade que serão estudadas nesse trabalho. O MoS<sub>2</sub> pode ser utilizado como: lubrificante sólido, como aditivo para óleos e graxas entre outros sistemas tribológicos [18].

## 2.2 NANOMATERIAIS

O prefixo “nano” vêm do Grego (anão). Um nanômetro (nm) é igual a 1 bilionésimo de metro (10<sup>-9</sup> m). A largura de um fio de cabelo humano é de aproximadamente 80.000 nm, e os glóbulos vermelhos do sangue são de 7.000 nm de largura. A figura 2.2 apresenta duas escalas, a primeira de 1 m até 10<sup>-10</sup> m e a segunda de 1 nm até 100 nm, comparando vários tamanhos com o tamanho nanométrico.

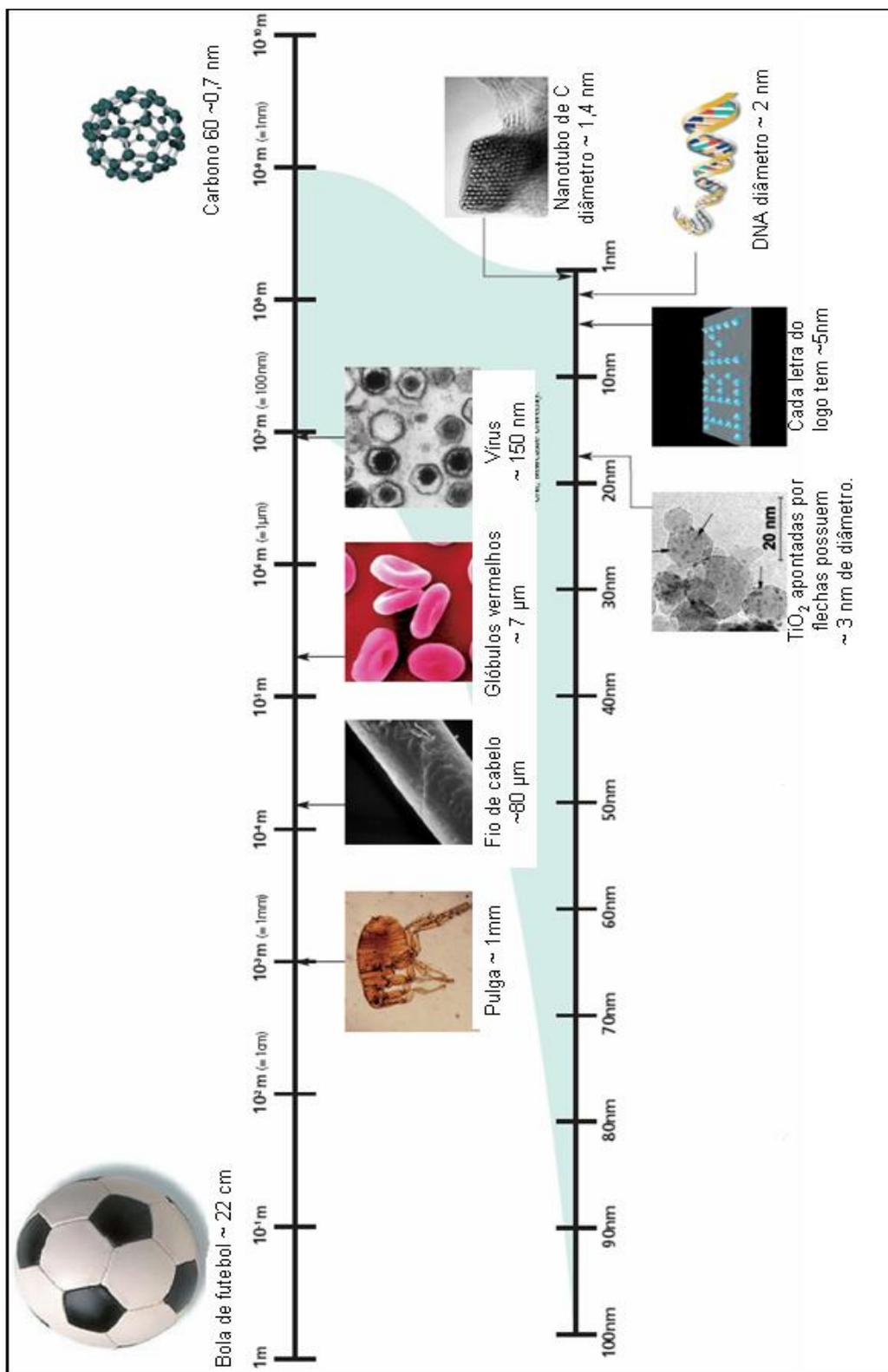


Figura. 2.2. Escalas comparando a dimensão nanométrica com outras dimensões [22].

Os materiais nanométricos podem ser divididos em três diferentes categorias de acordo com a sua morfologia e sua dimensionalidade. Estas três categorias são [23]:

- As partículas individuais finas ou ultrafinas, que possuem tamanhos de até 100 nm (figura 2.3 (a));
- Os filmes finos e ultrafinos (figura 2.3 (b));
- E os materiais nanocristalinos, que apresentam uma estrutura composta por cristalitos nanométricos e pela região de fronteira entre os nanocristalitos, também chamada de região interfacial (figura 2.3 (c)).

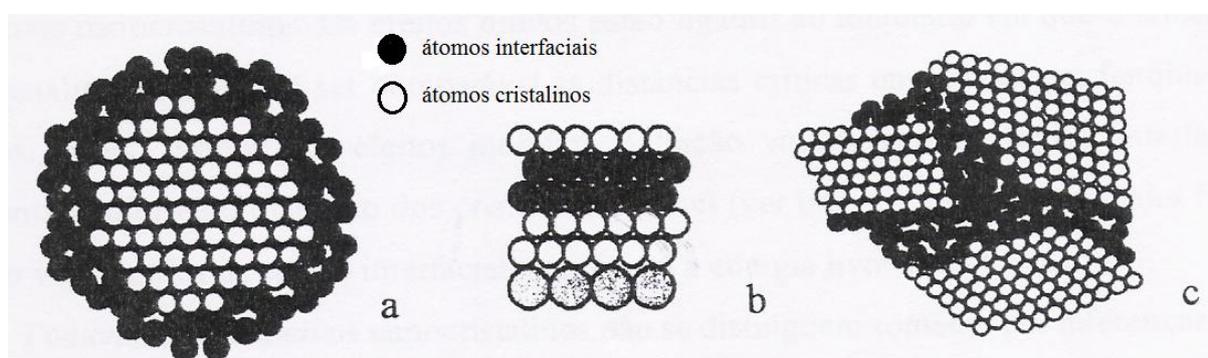


Figura 2.3. (a) partículas ultrafinas; (b) filmes finos; e (c) materiais nanocristalinos.

Devido a estas dimensões extremamente pequenas, os materiais nanoestruturados são estruturalmente caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces, as quais podem alterar significativamente uma variedade de propriedades físicas e químicas quando comparadas aos materiais cristalinos convencionais. Estas variações nas propriedades resultam do tamanho e da forma dos cristalitos, baixa densidade e/ou número de coordenação nas interfaces entre os elementos estruturais.

A nanotecnologia é o estudo, design, criação, síntese, manipulação e aplicação de materiais funcionais, dispositivos e sistemas através do controle da matéria a nível nanométrico ( 1 nm – 100 nm), isto é, em nível atômico e molecular, e a exploração de novos fenômenos e propriedades da matéria nessa escala [22].

## 2.3 SÍNTESES E MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MoS<sub>2</sub>

Nos últimos anos, aumentou o interesse em sínteses de partículas inorgânicas nanoestruturadas e nanométricas devido as suas novas propriedades físicas e químicas, em

relação às partículas micrométricas, tornando-as de grande interesse científico e tecnológico [15].

Uma variedade de métodos para preparação de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> pode ser encontrada na literatura, os principais são: decomposição térmica [3], sulfetização do molibdênio metálico ou do trióxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>) [4], deposição eletroquímica [5], deposição química por vapor [6], sonoquímica (sonochemical) [7], a técnica por descarga em arco [8], solvotérmicos [9] e hidrotérmicos [10].

Neste trabalho utilizaremos os métodos hidrotérmicos e solvotérmicos para produção das nanopartículas de MoS<sub>2</sub>, pois os outros métodos necessitam de insumos e aparatos mais sofisticados, conseqüentemente o custo para produzir as partículas aumenta. Outro motivo na qual optamos pelos métodos hidrotérmicos e solvotérmicos e que esses métodos permitem escalar a produção, o que não ocorre na maioria dos métodos citados acima.

## 2.4 MÉTODO HIDROTÉRMICO

O método hidrotérmico é um dos processos que mais cresce na produção de materiais nanoestruturados e nanocristalinos. O método hidrotérmico fornece uma excelente opção para produção de materiais avançados com propriedades físico-químicas desejadas. Uma grande variedade de materiais pode ser obtidos através desse método, tais como; metais, óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos, fosfatos, sulfetos e etc. Através do método hidrotérmico pode-se sintetizar matérias com diferentes tamanhos e formas, assim como; nanotubos, nanofios, nanobastões, nanoesferas, etc [11].

Os autores Yoshimura e Byrappa<sup>[11]</sup> definem o método hidrotérmico como uma reação química homogênea ou heterogênea na presença de um solvente, acima da temperatura ambiente, com pressões maiores que 1 atm e em um sistema fechado.

O método hidrotérmico tem algumas vantagens em relação aos processos convencionais (citadas no tópico 2.3) de produção de materiais nanoestruturados, são elas: economia de energia, simplicidade, custo de moderado para baixo, alta taxa de reação, controle da forma do material e a operação em baixa temperatura. Entretanto a produção de nanomateriais por este método requer muito cuidado com a variação dos parâmetros de controle: uma pequena variação deles pode resultar em estruturas com morfologia, tamanho e superfície completamente diferentes, resultando em um material com características físico-químicas diferentes das desejáveis. Os principais parâmetros de controle usados nessa técnica hidrotérmica são o tempo de reação, a temperatura de reação, a pressão interna do sistema, a

concentração dos reagentes, força iônica, a constante dielétrica do solvente e o pH da solução. O controle de tais parâmetros permite que o método produza materiais muito finos de alta pureza, com estequiometria controlada, homogeneidade alta, baixa distribuição de tamanho de partícula, morfologia controlada, excelente reprodutibilidade. Esta técnica permite produção do material desejado em diferentes escalas.

Um importante passo no processo de produção de materiais avançados é o uso de surfactantes para controlar: a nucleação da fase desejada, o tamanho, a forma e a obtenção de uma boa dispersibilidade das partículas. Os surfactantes também podem ser utilizados como agentes modificadores de superfície, ou seja, a superfície das nanopartículas pode ser alterada de hidrofílica para hidrofóbica dependendo da aplicação desejada.

Uma das preocupações atuais em todo o mundo se trata da preservação do meio ambiente, com a demanda de novos materiais, o mundo precisa investir em processos chamados “verdes”, processos que não agredem ao meio ambiente. O método hidrotérmico é considerado um método “verde”, pois em utiliza água como solvente, consome menos energia, produzindo poucos ou mesmo nenhum dejetos sólidos ou gasosos e todo o processo se passa em um sistema fechado.

O método solvotérmico tem as mesmas características do hidrotérmico, porém no método solvotérmico o solvente não é água.

#### **2.4.1 Sínteses de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> através dos métodos hidrotérmicos e solvotérmicos.**

Na literatura existem vários artigos envolvendo a produção de nanopartículas através dos métodos hidrotérmicos e solvotérmicos, porém nesse capítulo, citaremos alguns exemplos de cada método e a morfologia obtida.

##### **2.4.1.1 Partículas de MoS<sub>2</sub> obtidas pelo método hidrotérmico.**

A tabela 2.2 mostra algumas morfologias que foram obtidas pelo método hidrotérmico. A diferença entre um artigo e outro está relacionada com os parâmetros de sínteses (reagentes, temperatura, tempo entre outros) utilizados em cada um deles.

Tabela 2.2. Algumas morfologias obtidas pelo método hidrotérmico.

Referência	Morfologia	Dimensão
Y. Tian <sup>[10]</sup> (2006)	Nanoesferas	$\Phi = 30 \text{ nm}$
G. Li <sup>[25]</sup> (2008)	Microesferas	$\Phi = 4 \text{ }\mu\text{m}$
H. Lin <sup>[27]</sup> (2009)	Nanobastões	L= 35 nm e c= 450 nm
G. Nagaraju <sup>[28]</sup> (2007)	Nanofibras	L= 210 nm e c= 22,5 $\mu\text{m}$
L. Chang <sup>[29]</sup> (2008)	IF-MoS <sub>2</sub>	$\Phi = 30 \text{ nm}$
R. Wei <sup>[30]</sup> (2008)	Nanoflores	$\Phi = 200 \text{ a } 1000 \text{ nm}$
L. Ma <sup>[31]</sup> (2009)	Nanoflores	$\Phi = 480 \text{ nm}$

A seguir serão descritos com detalhes como foram obtidas as morfologias apresentada na tabela 2.2.

### Nanoesferas de MoS<sub>2</sub>

Yumie Tian et al.<sup>[10]</sup> sintetizaram nanopartículas de MoS<sub>2</sub> através do método hidrotérmico. Foi utilizado como fonte de molibdênio o molibdato de amônio e como fonte de enxofre o sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S.9•H<sub>2</sub>O) e como agente redutor foi utilizado a hidroxilamina cloridrato (NH<sub>2</sub>OH•HCl). Ajustando o pH da solução entre 6,0 e 7,5, Yumie obteve esferas de MoS<sub>2</sub> de 30 nm de diâmetro como mostra a foto MET da figura 2.4. Os reagentes foram misturados e colocados em uma autoclave de aço inox a uma temperatura de 120 °C/24 h.

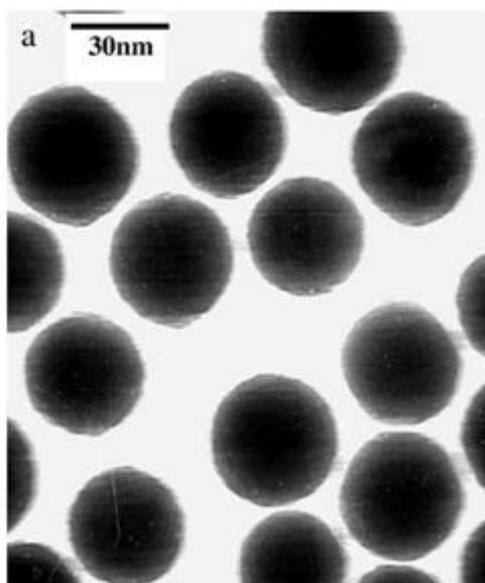


Figura 2.4. Imagem MET das nanoesferas com 30 nm de diâmetro.

Z. Wu et al.<sup>[24]</sup> também sintetizaram, utilizando uma rota diferente a anterior, nanoesferas de MoS<sub>2</sub> com diâmetro médio de 100 nm pelo método hidrotérmico.

### Microesferas ocas de MoS<sub>2</sub>

G. Li et al. <sup>[25]</sup> sintetizaram microesferas ocas de MoS<sub>2</sub> com aproximadamente 4 μm de diâmetro, como mostra a imagem MEV da figura 2.5, utilizado como fonte de molibdênio o trióxido molibdênio e como fonte de enxofre o tiocianato de sódio (NaSCN). Os reagentes foram misturados e colocados em uma autoclave de aço inox a uma temperatura de 200 °C/24h.

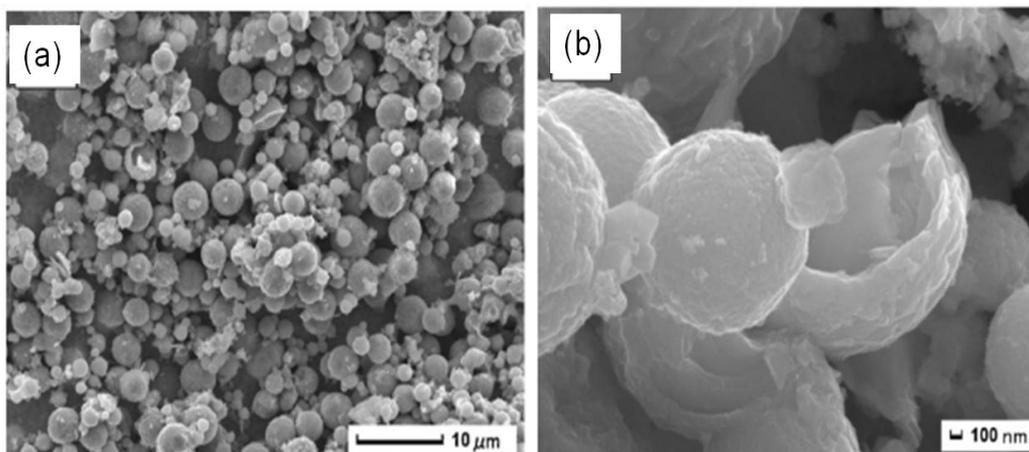


Figura 2.5. Imagem MEV .(a) microesferas de MoS<sub>2</sub>; (b) um detalhe da casca de uma esfera oca.

H. Luo et al. <sup>[26]</sup> também sintetizaram, utilizando uma rota diferente a anterior, microesferas ocas de MoS<sub>2</sub> com diâmetro aproximado de 2,1 μm pelo método hidrotérmico.

### Nanotarugos de MoS<sub>2</sub>

H. Lin et al. <sup>[27]</sup> sintetizaram nanotarugos de MoS<sub>2</sub> com aproximadamente 35 nm de largura e 450 nm de comprimento, como mostra a foto MEV da figura 2.6, utilizado como fonte de molibdênio o molibdato de sódio Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O e como fonte de enxofre a tiouréia (CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>). Os reagentes foram misturados e colocados em uma autoclave de aço inox a uma temperatura de 220 °C/24 h.



## IF-MoS<sub>2</sub>

L. Chang et al.<sup>[29]</sup> sintetizaram nanopartículas de MoS<sub>2</sub> na estrutura “fullerene-like”, também chamado de fulereno inorgânico, com 30 nm de diâmetros como mostra a foto de TEM da figura 2.6 (a) e a figura 2.8 (b) mostra um detalhe da estrutura “fullerene-like”. O grupo utilizou como fonte de molibdênio o molibdato de amônio a fonte de enxofre foi sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S•9H<sub>2</sub>O) e como redutor a hidroxilamina cloridrato (NH<sub>2</sub>OH•HCl). Após a síntese as esferas foram submetidas a um tratamento térmico a 600 °C em N<sub>2</sub> por 2 h.

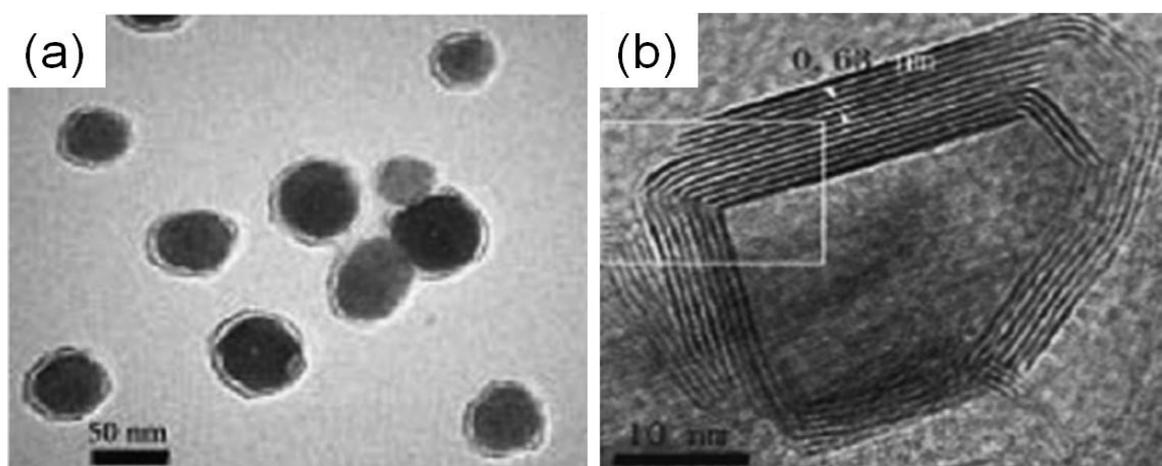


Figura 2.8. Imagem TEM. (a) nanoesferas de IF-MoS<sub>2</sub>; (b) detalhe da estrutura da esfera de IF-MoS<sub>2</sub>

## Nanoflores de MoS<sub>2</sub>

R. Wei et al.<sup>[30]</sup> sintetizaram nanoflores de MoS<sub>2</sub> com uma distribuição de tamanhos que variam de 200 até 1000 nm como mostra a imagem MEV da figura 2.9. O grupo utilizou como fonte de molibdênio o molibdato de amônio e como fonte de enxofre a tioacetamida (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NS) e como agente redutor foi utilizado o ditionito de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Os reagentes foram misturados e colocados em uma autoclave de aço inox a uma temperatura de 180 °C por varias horas.

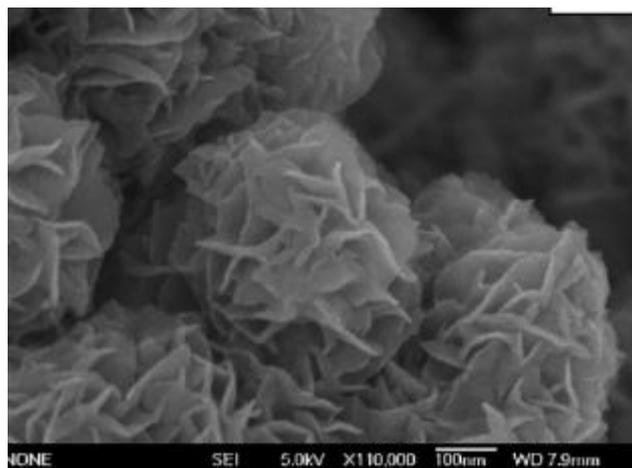


Figura 2.9. Imagem MEV das nanoflores de MoS<sub>2</sub>.

H. Ma et al.<sup>[31]</sup> também sintetizaram, utilizando uma rota diferente a anterior, nanoflores de MoS<sub>2</sub> com diâmetro aproximado de 480 nm pelo método hidrotérmico. O grupo utilizou como fonte de molibdênio o molibdato de sódio (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) e como fonte de enxofre a tiouréia. Os reagentes foram misturados e colocados em uma autoclave de aço inox a uma temperatura de 220 °C por 24 horas.

#### 2.4.1.2 Partículas de MoS<sub>2</sub> obtidas pelo método solvotérmico.

A tabela 2.3 mostra algumas morfologias que foram obtidas pelo método solvotérmico. A diferença entre um artigo e outro está relacionada com os parâmetros de sínteses (solvente, reagentes, temperatura, tempo entre outros) utilizados em cada um deles.

Tabela 2.3. Algumas morfologias obtidas pelo método solvotérmico.

Referência	Morfologia	Dimensão
J.H Zhan <sup>[9]</sup> (1998)	Nanoesferas	Φ = 100 nm
X. Fu <sup>[33]</sup> (2007)	Esferas ocas	Φ = 200 nm até 300 nm
Y.Sun <sup>[34]</sup> (2009)	Nanoflores	Φ = 200 até 300 nm

A seguir serão descritos com detalhes como foram obtidas as morfologias apresentada na tabela 2.3.

#### Esferas de MoS<sub>2</sub>

J. H. Zhan et al.<sup>[9]</sup> sintetizaram nanoesferas de MoS<sub>2</sub> através do método solvotérmico. Foi utilizado como fonte de molibdênio o trióxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>) e como fonte de

enxofre o enxofre elementar e como agente redutor foi utilizado a hidrazina monohidratado. O solvente utilizado foi a piridina. A figura 2.10 mostra que as partículas sintetizadas apresentam formas esféricas e com diâmetro médio de 100 nm. Os reagentes foram misturados e colocados em uma autoclave de aço inox a uma temperatura de 300 °C/12 h.

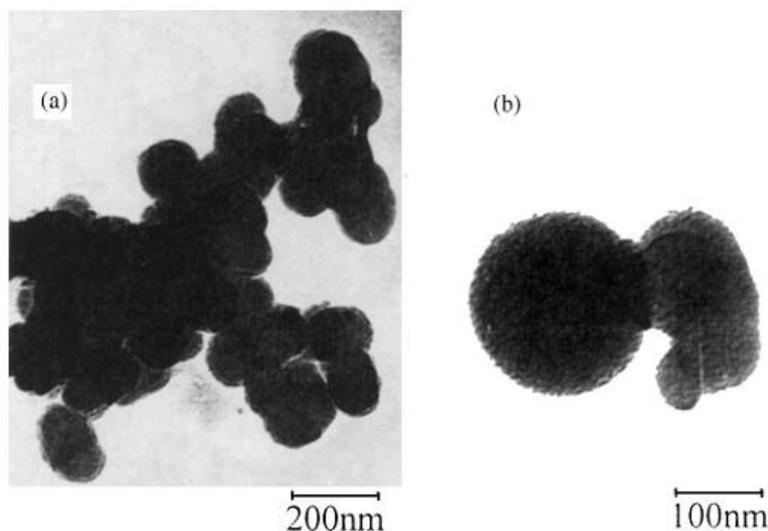


Figura 2.10. Imagem MET das amostras (a,b) imagem das nanoesferas com 100 nm de diâmetro.

D. Wu et al.<sup>[32]</sup> também sintetizaram, utilizando uma rota diferente a anterior, microesferas de MoS<sub>2</sub> com uma distribuição de tamanhos que variam de 0,5 até 2,0 µm pelo método solvotérmico.

### **Esferas ocas de MoS<sub>2</sub>**

X. Fu et al.<sup>[33]</sup> sintetizaram esferas ocas de MoS<sub>2</sub> com uma distribuição de tamanhos que variam de 200 até 300 nm como mostra a imagem MET da figura 2.11. O grupo utilizou como fonte de molibdênio o molibdato de amônio e como fonte de enxofre ácido ditiofosfônico (C<sub>3</sub>H<sub>35</sub>PS<sub>2</sub>) e como agente redutor foi utilizado a hidrazina hidratado (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O). O solvente utilizado foi uma mistura entre água e etanol. Os reagentes foram misturados e colocados em uma autoclave de aço inox a uma temperatura de 190 °C/24 h.

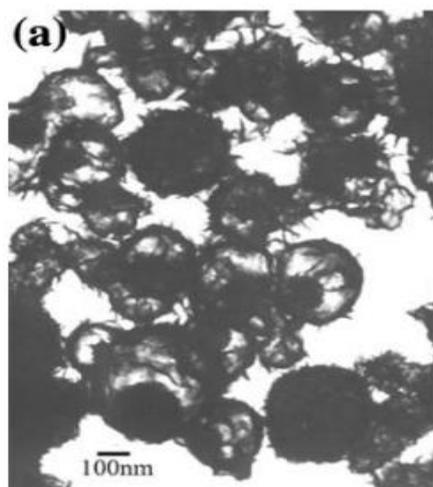


Figura 2.11. Imagem MET das esferas ocas de MoS<sub>2</sub>.

### Nanoflores de MoS<sub>2</sub>

Y. Sun et al<sup>[34]</sup> sintetizaram nanoflores de MoS<sub>2</sub>, que estão bem agregadas, com uma distribuição de tamanhos que variam de 200 até 300 nm como mostra a imagem MEV da figura 2.12. O grupo utilizou como fonte de molibdênio o molibdato de sódio (Na<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O) e como fonte de enxofre a tiouréia (NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>) e como agente redutor foi utilizado a hidroxilamina cloridrato (NH<sub>2</sub>OH•HCl). E o solvente utilizado foi uma mistura de água com etanol. Os reagentes foram misturados e colocados em uma autoclave de aço inox a uma temperatura de 190 °C/24 h.

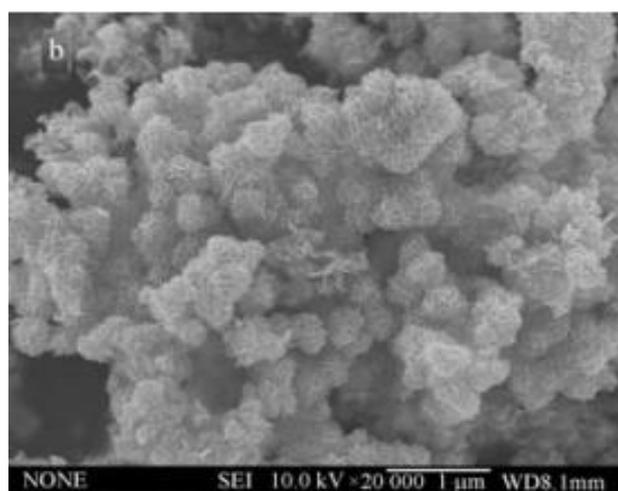


Figura 2.12. Imagem MEV das nanoflores de MoS<sub>2</sub>.

## 2.5 ENSAIOS TRIBOLOGICOS DE NANOPARTÍCULAS DE MoS<sub>2</sub> DISPERSAS EM ÓLEOS.

A tabela 2.4 mostra alguns ensaios tribológicos realizados em óleos aditivados com partículas de MoS<sub>2</sub>.

Tabela 2.4. Alguns ensaios tribológicos realizados em óleos aditivados com partículas de MoS<sub>2</sub>.

Referência	Tribômetro	Tipo de óleo e de partícula	Coefficiente de atrito
Huang <sup>[14]</sup> (2005)	- Four Ball - Rot. 1450 rpm - Esferas de aço - P= 1,60 GPa	- Óleo parafínico - 2 %p de 2H-MoS <sub>2</sub> (Φ= 500 nm) - 2 %p de IF-MoS <sub>2</sub> (Φ= 70 a 120 nm)	-μ <sub>óleo</sub> = 0,11 -μ <sub>2H-MoS2</sub> = 0,07 -μ <sub>IF-MoS2</sub> = 0,05
Cizaire <sup>[35]</sup> (2002)	- Pino no plano - V = 1,7 mm/s - P= 1,10 GPa	- Óleo mineral - 2 %p de 2H-MoS <sub>2</sub> - 2 %p de IF-MoS <sub>2</sub> (Φ= 15 a 60 nm)	-μ <sub>óleo</sub> = 0,110 -μ <sub>2H-MoS2</sub> = 0,062 -μ <sub>IF-MoS2</sub> = 0,036
Zhou <sup>[36]</sup> (2007)	- Esfera disco - Esferas e disco de aço AISI 52100 - f = 25 Hz	- Óleo parafínico - 0,5 %p de MoS <sub>2</sub> coloidal - 0,25 %p microesferas de MoS <sub>2</sub> (Φ= 0,5 a 3,0 μm)	-μ <sub>óleo</sub> = 0,150 -μ <sub>MoS2/coloidal</sub> = 0,145 -μ <sub>micro/MoS2</sub> = 0,085
Hu <sup>[37]</sup> (2009)	- Four Ball - Rot. 1450 rpm - Esferas de aço - F= 250 N	- Óleo parafínico - 0,5 %p de 2H-MoS <sub>2</sub> (Φ= 3 a 5 μm) - 0,5 %p de nanofolhas-MoS <sub>2</sub> (Φ= 30 a 70 nm)	-μ <sub>óleo</sub> = 0,14 -μ <sub>2H-MoS2</sub> = 0,09 -μ <sub>nanofolhas</sub> = 0,06
Wu <sup>[38]</sup> (2010)	- Four Ball - Rot. 1450 rpm - Esferas de aço - F= 250 N	- Óleo parafínico - 1,5 %p de 2H-MoS <sub>2</sub> (Φ= 3 a 5 μm) - 1,5 %p de nanofolhas-MoS <sub>2</sub> (Φ= 30 a 70 nm)	-μ <sub>óleo</sub> = 0,084 -μ <sub>2H-MoS2</sub> = 0,076 -μ <sub>nanofolhas</sub> = 0,072

A seguir serão descritos com maiores detalhes como foram realizados os ensaios tribológicos apresentados na tabela 2.4.

Huang et al.<sup>[14]</sup> faz um estudo do coeficiente de atrito e do desgaste para dois tipos de dispersões em óleo parafínico. Na primeira dispersão foram utilizadas nanopartículas de IF-MoS<sub>2</sub> com diâmetros entre 70 e 120 nm. Já para a segunda dispersão, foi utilizado partículas de dissulfeto de molibdênio com estrutura hexagonal com tamanho médio de 500 nm. Para melhorar a estabilização das partículas no óleo o autor utilizou 1,0 % em peso de um agente dispersante chamado monooleato de sorbitol (*sorbitol monooleate*). Para medir o atrito e o desgaste o autor utilizou o seguinte sistema tribológico:

- O tribômetro utilizado foi o Four-ball MMW-1.
- O ensaio foi conduzido com uma rotação de 1450 rpm e com uma carga constante de 294N (Pressão ~ 1,6 GPa) por 30 min.
- Foram utilizadas esferas de aço com diâmetro de 12,7 mm e dureza de 61 HRC.

A figura 2.13 mostra um gráfico do coeficiente de atrito em função do tempo para as amostras IF-MoS<sub>2</sub> em óleo, 2H-MoS<sub>2</sub> em óleo e o óleo parafínico puro. A concentração de partícula utilizada para aditivar o óleo foi de 2,0 % em peso para ambas as partículas. Pode-se observar que o óleo aditivado com nanopartículas de IF-MoS<sub>2</sub> apresentou o menor coeficiente de atrito (0,05) em relação ao óleo aditivado com 2H-MoS<sub>2</sub> (0,07) e o óleo puro (0,11). Pode-se concluir que a adição de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> apresenta um coeficiente de atrito 2,2 vezes menor do que em relação ao óleo parafínico puro.

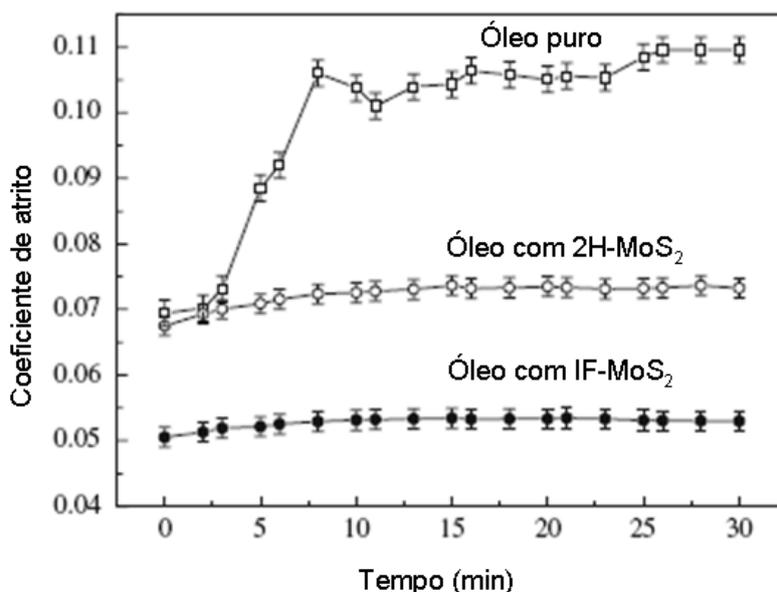


Figura 2.13 Coeficiente de atrito em função do tempo para as dispersões com 2,0 % em peso de IF-MoS<sub>2</sub> e 2H-MoS<sub>2</sub> comparadas com o óleo parafínico puro [14].

Em outro artigo, Cizaire et al.<sup>[35]</sup> estudaram o comportamento tribológico de partículas de IF-MoS<sub>2</sub> e 2H-MoS<sub>2</sub> dispersas em dois tipos de óleos, um mineral (150NS) e o outro sintético (PAO- Poli alfa olefina). Para as partículas de IF-MoS<sub>2</sub>, com diâmetros entre 15 e 60 nm, foram preparadas duas dispersões: a primeira no óleo mineral com 2,0 % em peso e a segunda no óleo sintético (PAO) com 1,0 % em peso. Para as partículas de 2H-MoS<sub>2</sub> foi preparada uma dispersão no óleo mineral (150NS) com 2,0 % em peso. Para medir o atrito o autor utilizou o seguinte sistema tribológico:

- O tribômetro utilizado foi o pino no plano (pin-on-flat).
- O ensaio foi conduzido a uma velocidade de 1,7 mm/s em atmosfera ambiente com uma pressão de 1100 MPa.

A figura 2.14 mostra um gráfico do coeficiente de atrito em função do número de ciclos para: o óleo mineral (150NS) sem aditivo, o óleo sintético (PAO) sem aditivo, o óleo mineral (150NS) aditivado com 2% em peso de partículas de IF-MoS<sub>2</sub>, e o óleo sintético (PAO)

aditivado com 1,0 % em peso de partículas de IF-MoS<sub>2</sub> e o óleo mineral (150NS) aditivado com 2,0 % em peso de partículas de 2H-MoS<sub>2</sub>. Pode-se observar que o óleo mineral (150NS) aditivado com nanopartículas de IF-MoS<sub>2</sub> apresentou o menor coeficiente de atrito (0,036) em relação ao óleo aditivado com 2H-MoS<sub>2</sub> (0,062) e o óleo puro (0,110). Pode-se observar que o óleo sintético (PAO) aditivado com nanopartículas de IF-MoS<sub>2</sub> apresentou o coeficiente de atrito (0,045) menor do que o óleo sintético (PAO) puro (0,100). Conclui-se que a adição de nanopartículas de IF-MoS<sub>2</sub> apresenta um coeficiente de atrito 3,0 vezes menor do que em relação ao óleo mineral (150NS) puro. Já para o óleo sintético (PAO), a adição de nanopartículas de IF-MoS<sub>2</sub> apresenta um coeficiente de atrito 2,2 vezes menor do que em relação ao óleo sintético (PAO) puro. O autor não apresentou resultados do óleo sintético (PAO) aditivado com partículas de 2H-MoS<sub>2</sub>.

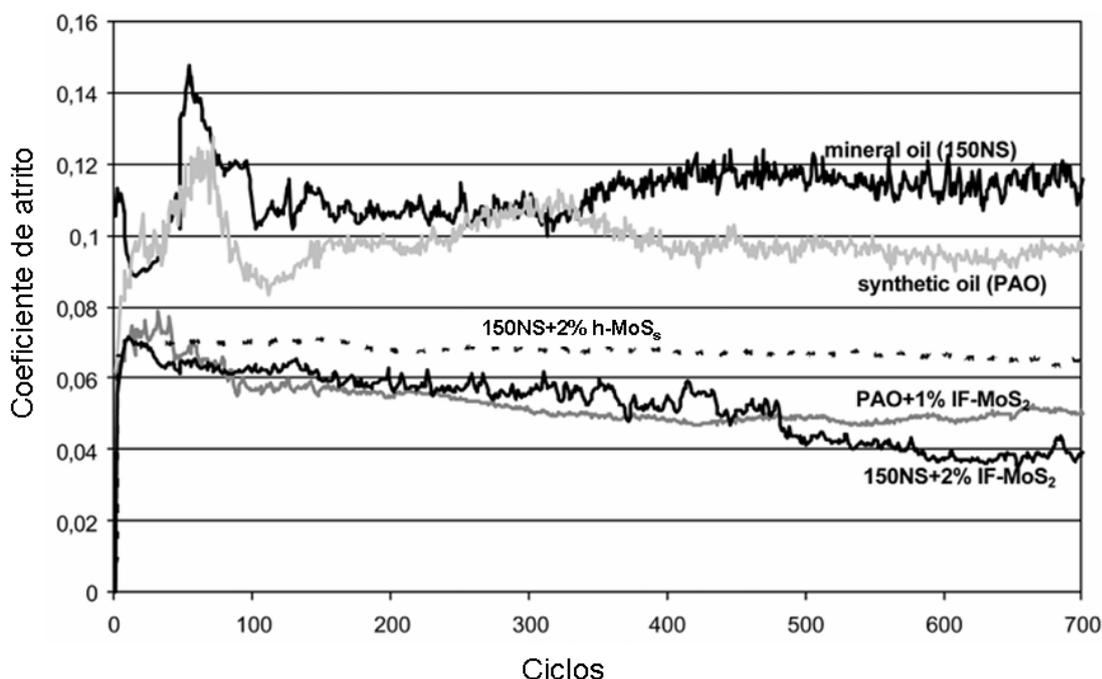


Figura 2.14 mostra um gráfico do coeficiente de atrito em função do número de ciclos para: o óleo mineral (150NS) sem aditivo, o óleo sintético (PAO) sem aditivo, o óleo mineral (150NS) aditivado com 2,0 % em peso de partículas de IF-MoS<sub>2</sub>, o óleo sintético (PAO) aditivado com 1,0 % em peso de partículas de IF-MoS<sub>2</sub> e o óleo mineral (150NS) aditivado com 2,0 % em peso de partículas de 2H-MoS<sub>2</sub> [35].

Em outro artigo, Zhou et al.<sup>[36]</sup> fazem um estudo do coeficiente de atrito e do desgaste para dois tipos de dispersões em óleo parafínico. Na primeira dispersão foi utilizada partículas coloidais comercial de MoS<sub>2</sub> (CC-MoS<sub>2</sub>) adquirida na Academia Chinesa de Ciências. Já para a segunda dispersão, foi utilizado micro esferas de dissulfeto de molibdênio (MS-MoS<sub>2</sub>) com diâmetros entre 0,5 e 3,0 μm.

Para medir o atrito e o desgaste o autor utilizou o seguinte sistema tribológico:

- O tribômetro foi utilizado na configuração esfera sobre o disco (ball on disc).
- Foram utilizadas esferas de aços (AISI 52100) com durezas 61 HRC.
- O disco também é de aço (AISI 52100) e com diâmetro de 22 mm.
- O teste foi conduzido a uma frequência de 25 Hz por 30 min.

A figura 2.15 mostra um gráfico do coeficiente de atrito em função da concentração de partículas para as dispersões de CC-MoS<sub>2</sub> e MS-MoS<sub>2</sub>. Pode-se observar um decréscimo no coeficiente de atrito de ambas as dispersões com o aumento da concentração de partículas. Porém, as micro esferas de MoS<sub>2</sub> apresentou um coeficiente de atrito um pouco menor do que a amostra CC-MoS<sub>2</sub>. O objetivo desse ensaio foi definir a melhor concentração de partículas a ser utilizada nos outros ensaios, que para a amostra CC-MoS<sub>2</sub> foi de 0,5 % em peso, já para a amostra MS-MoS<sub>2</sub> a concentração foi de 0,25 % em peso.

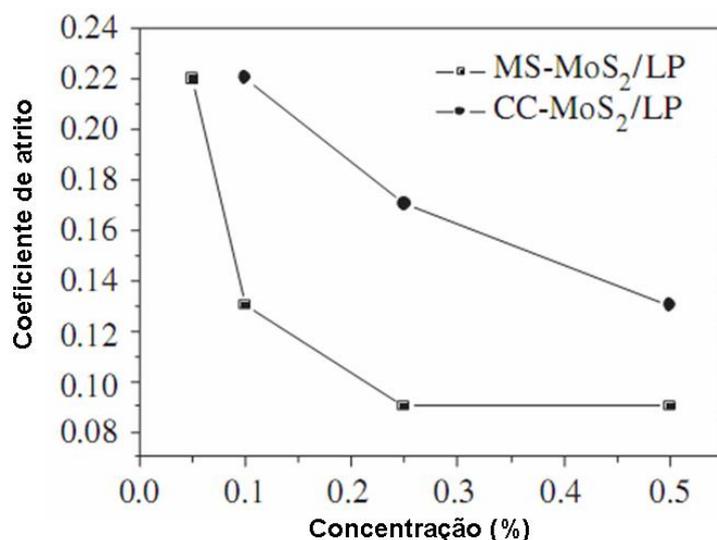


Figura 2.15. Gráfico do coeficiente de atrito em função da concentração de partículas para as dispersões de CC-MoS<sub>2</sub> e MS-MoS<sub>2</sub> em óleo parafínico [36].

A figura 2.16 mostra um gráfico do coeficiente de atrito em função da carga aplicada (figura 2.16 (a)) e o desgaste em função da carga aplicada (figura 2.16 (b)) para: o óleo parafínico (LP) sem aditivo, o óleo parafínico aditivado com 0,5 % em peso de partículas da amostra CC-MoS<sub>2</sub>, o óleo parafínico aditivado com 0,25 % em peso de partículas da amostra MS-MoS<sub>2</sub>. Pode-se observar que o óleo parafínico aditivado com micro esferas de MoS<sub>2</sub> apresentou o menor coeficiente de atrito (0,085) em relação ao óleo aditivado com CC-MoS<sub>2</sub> (0,145) e o óleo parafínico puro (0,160). Conclui-se que a adição de micro esferas de MoS<sub>2</sub> apresentou um coeficiente de atrito 1,9 vezes menor do que em relação ao óleo parafínico puro para uma carga de 400 N. Já para o óleo aditivado com CC-MoS<sub>2</sub> a redução no

coeficiente de atrito foi de 1,1 vezes menor do que em relação ao óleo parafínico para uma carga de 400 N. O menor desgaste também correu para o óleo aditivado com a amostra MS-MoS<sub>2</sub> (22. 10<sup>-3</sup> mm<sup>3</sup>) em relação ao óleo aditivado com a amostra CC-MoS<sub>2</sub> (41. 10<sup>-3</sup> mm<sup>3</sup>) e ao óleo parafínico puro (47. 10<sup>-3</sup> mm<sup>3</sup>) para uma carga de 400 N.

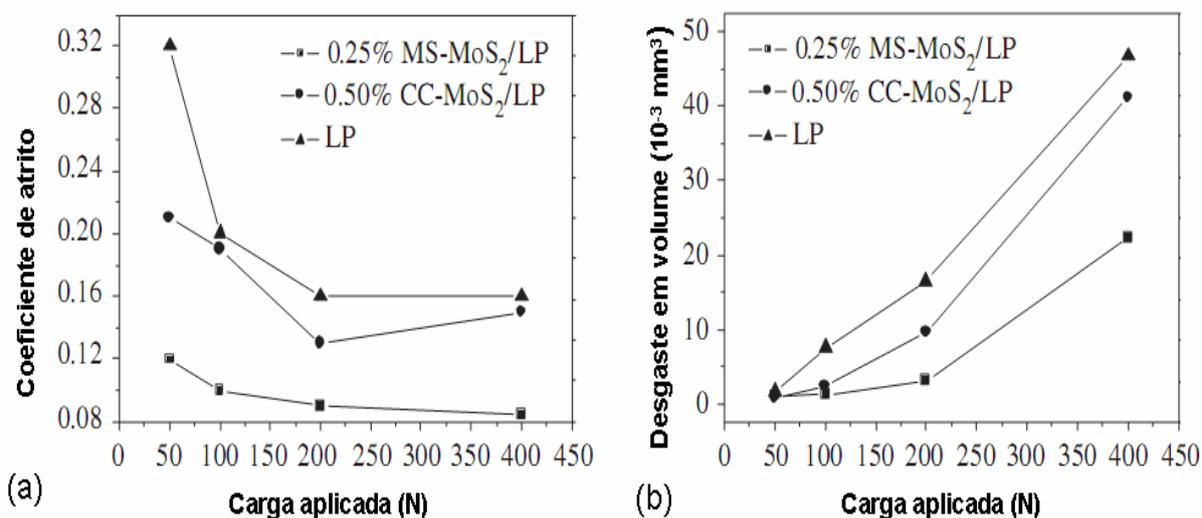


Figura 2.16. Gráficos do coeficiente de atrito (a) e desgaste (b) em função da carga aplicada para LP, CC-MoS<sub>2</sub> e MS-MoS<sub>2</sub> [36].

Em outro artigo, Hu et al.<sup>[37]</sup> fazem um estudo do coeficiente de atrito para dois tipos de dispersões em óleo parafínico. Na primeira dispersão foram utilizadas partículas micrométricas de MoS<sub>2</sub> com tamanhos entre 3,0 e 5,0 μm. Já para a segunda dispersão, foi utilizado nanofolhas (*nanosheets*) de dissulfeto de molibdênio com tamanhos entre 30 e 70 nm, que foram produzidas através do esfoliamento (*monolayer restacking technology*) das lamelas do MoS<sub>2</sub> micrométrico.

Para medir o atrito e o desgaste o autor utilizou o seguinte sistema tribológico:

- O tribômetro utilizado foi o Four-Ball MQ-800
- O teste foi conduzido a uma carga constante de 250 N e com uma velocidade de rotação de 1450 rpm por 30 min
- As esferas (diâmetro de 12,7 mm) utilizadas eram de aço e com uma dureza de 61-63HRC.

A figura 2.17 mostra um gráfico do coeficiente de atrito em função da concentração de partículas para as dispersões no óleo parafínico das nanofolhas de MoS<sub>2</sub> e do MoS<sub>2</sub> micrométrico. O objetivo desse ensaio foi definir a melhor concentração de partículas a ser utilizada nos outros ensaios, que para a amostra nanofolhas de MoS<sub>2</sub> foi de 0,5 % em peso. Porém para efeito de comparação o autor também utilizou 0,5 % em peso para a amostra de MoS<sub>2</sub> micrométrica.

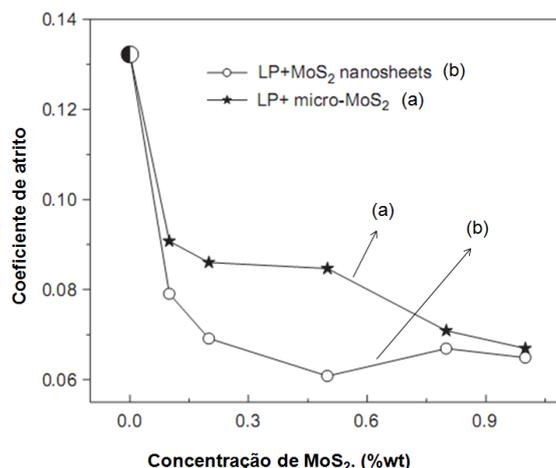


Figura 2.17. Gráfico do coeficiente de atrito em função da concentração de partículas para as dispersões do MoS<sub>2</sub> micrométrico (a) e das nanofolhas de MoS<sub>2</sub> (b) [37].

A figura 2.18 mostra um gráfico do coeficiente de atrito em função do tempo para o óleo parafínico sem aditivo, para o óleo parafínico aditivado com 0,5 % em peso de partículas de micrométricas de MoS<sub>2</sub> e para o óleo parafínico aditivado com 0,5 % em peso de nanofolhas de MoS<sub>2</sub>. Pode-se observar que o óleo parafínico aditivado com nanofolhas de MoS<sub>2</sub> apresentou o menor coeficiente de atrito (0,06) em relação ao óleo aditivado com micro partículas de MoS<sub>2</sub> (0,09) e o óleo parafínico puro (0,14). Pode-se concluir que a adição de nanofolhas de MoS<sub>2</sub> apresenta um coeficiente de atrito 2,3 vezes menor do que em relação ao óleo parafínico puro. Já para o óleo aditivado com micro partículas de MoS<sub>2</sub> o coeficiente de atrito foi 1,6 vezes menor do que em relação ao óleo parafínico puro.

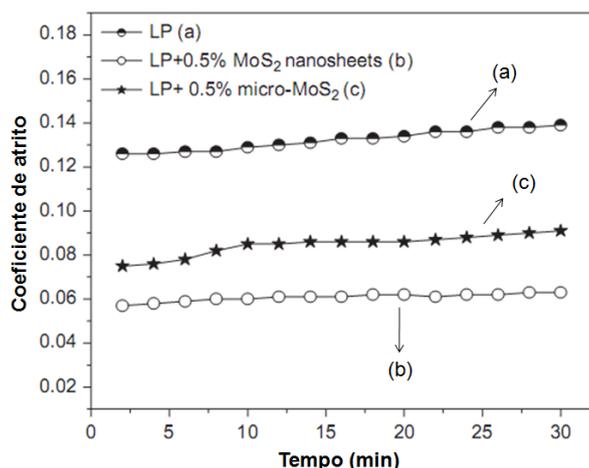


Figura 2.18. Gráfico do coeficiente de atrito em função do tempo para o óleo parafínico sem aditivo, para o óleo parafínico aditivado com 0,5 % em peso de partículas de micrométricas de MoS<sub>2</sub> e para o óleo parafínico aditivado com 0,5 % em peso de nanofolhas de MoS<sub>2</sub> [37].

Z. Wu et al.<sup>[38]</sup> faz um estudo do coeficiente de atrito e do desgaste para dois tipos de dispersões em óleo parafínico. Na primeira dispersão foram utilizadas nanofolhas de MoS<sub>2</sub> com comprimento de 100 nm e espessura de 10 nm. Já para a segunda dispersão, foram

utilizadas partículas de dissulfeto de molibdênio com estrutura hexagonal com distribuição de 3 e 5  $\mu\text{m}$ . Para melhorar a estabilização das partículas no óleo o autor utilizou 1% em peso de um agente dispersante chamado monooleato de sorbitol (*sorbitol monooleate*). Para medir o atrito e o desgaste o autor utilizou o seguinte sistema tribológico:

- O tribômetro utilizado foi o Four-ball MRS-10A.
- O ensaio foi conduzido com uma rotação de 1450 rpm e com uma carga constante de 250N por 30 min.
- Foram utilizadas esferas de aço com diâmetro de 12,7 mm e dureza de 61 HRC.

A figura 2.19 mostra um gráfico do coeficiente de atrito em função do tempo para as amostras de nanofolhas de  $\text{MoS}_2$  em óleo, para as micropartículas em 2H- $\text{MoS}_2$  em óleo e o óleo parafínico puro. A concentração de partícula utilizada para aditivar o óleo foi de 1,5 % em peso para ambas as partículas. Pode-se observar que o óleo aditivado com as nanofolhas apresentou o menor coeficiente de atrito (0,072) em relação ao óleo aditivado com micropartículas de 2H- $\text{MoS}_2$  (0,076) e o óleo puro (0,084).

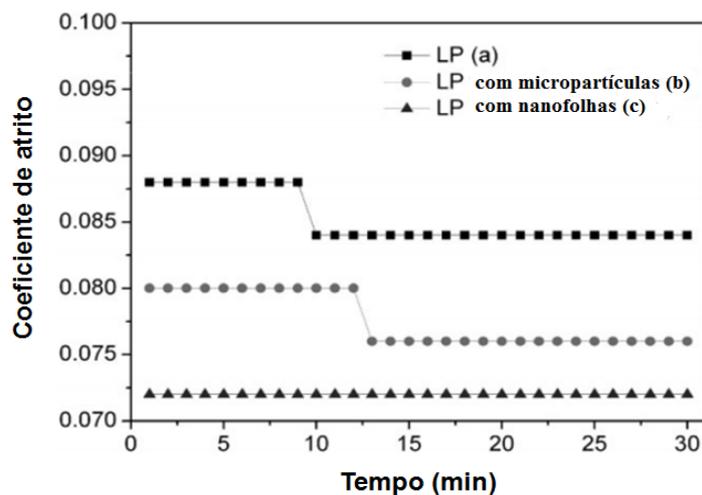


Figura 2.19. Gráfico do coeficiente de atrito em função do tempo: (a) para o óleo parafínico sem aditivo; (b) para o óleo parafínico aditivado com 1,5 % em peso de partículas de micrométricas de  $\text{MoS}_2$ ; (c) e para o óleo parafínico aditivado com 1,5 % em peso de nanofolhas de  $\text{MoS}_2$  [38].

É interessante notar que as referências 37 e 38 utilizaram a mesma configuração para os ensaios tribológicos, inclusive o mesmo tipo de óleo e de partículas. A única diferença está na concentração de partículas que foram utilizadas, a referência 37 utilizou 0,5 % em peso tanto para as nanofolhas como para as micropartículas de  $\text{MoS}_2$  e a referência 38 utilizou 1,5 % em peso. A dispersão com 0,5 % em peso de nanofolhas apresentou menor coeficiente de atrito que foi de 0,06, em relação a dispersão com 1,5 % em peso que foi de 0,072. Já a dispersão com 1,5 % em peso de micropartículas de  $\text{MoS}_2$  apresentou menor coeficiente de

atrito que foi 0,076, em relação a dispersão com 0,5 % em peso que foi de 0,09. Ou seja, o aumento da concentração para as nanofolhas piorou o coeficiente de atrito, e já para as partículas micrométricas o aumento da concentração diminuiu o coeficiente de atrito.

F. Abate et al.<sup>[39]</sup> faz um estudo do coeficiente de atrito em função da velocidade (figura 2.18) para 3 tipos de dispersões envolvendo nanopartículas de MoS<sub>2</sub>, com diâmetro de 50 nm, em diferentes concentrações (0,5 , 1 e 1,5 %p) e temperaturas (25°C, 50°C e 75°C). O óleo utilizado foi um óleo mineral ISO 50, esse óleo é utilizado em motores combustão interna. Para medir o atrito e o desgaste o autor utilizou o seguinte sistema tribológico:

- O tribômetro foi utilizado na configuração pino sobre o disco;
- A pressão utilizada foi de 4,8 MPa
- Foram utilizadas esferas de aço (AISI 52100) com dureza de 60 HRC.
- Foram utilizados esferas de aço (AISI 52100) com dureza de 60 HRC.

Pode-se observar na figura 2.20 (a) que a concentração de 1%p, para o ensaio realizado a 25°C, foi a que atingiu o menor coeficiente de atrito, que foi de 0,08 na velocidade de 0,4 m/s. Já no ensaio realizado a 50°C (figura 2.20 (b)) a concentração que apresentou o menor coeficiente de atrito foi a de 1,5 % peso, que foi de 0,07 na velocidade de 0,7 m/s. O menor coeficiente de atrito foi encontrado no ensaio realizado a 75 °C (figura 2.20 (c)), que foi de 0,06 na velocidade de 1 m/s, ou seja, com o aumento da temperatura o coeficiente de atrito foi diminuído.

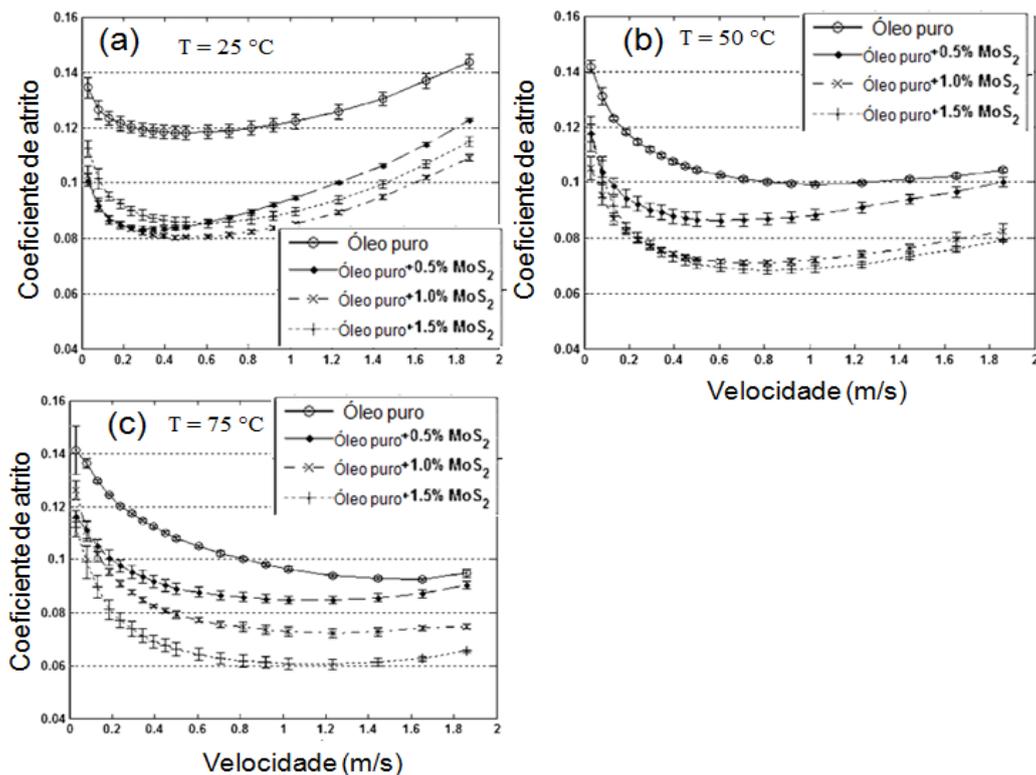


Figura 2.20. Gráficos do coeficiente de atrito em função da velocidade: (a) T= 25°C; (b) T=50°C; (c) T= 75°C.

K. H. Hu et al.<sup>[40]</sup> faz um estudo do coeficiente de atrito para três tipos de partículas de MoS<sub>2</sub> com tamanhos e formas distintas, essas partículas são: o MoS<sub>2</sub> micrométrico com tamanho de 44  $\mu\text{m}$ , nanofolhas de MoS<sub>2</sub> com comprimento de 10-40 nm e espessura de 5-10 nm e nanoesferas de MoS<sub>2</sub> com diâmetro médio de 150 nm. Essas partículas foram dispersas em óleo parafínico em duas concentrações distintas, uma com 1,0 % e a outra com 1,5 % em peso. Para medir o atrito o autor utilizou o seguinte sistema tribológico:

- O tribômetro utilizado foi o Four-ball MQ-800.
- O ensaio foi conduzido com uma rotação de 1450 rpm e com uma carga constante de 470 N por 30 min.
- Foram utilizadas esferas de aço (AISI 52100), com diâmetro de 12,7 mm e dureza de 61 HRC.

A figura 2.21 mostra o coeficiente de atrito em função do tempo para óleo parafínico puro, para a dispersão das micro partículas de MoS<sub>2</sub> com 1 e 1,5 % peso, para a dispersão nanofolhas com 1 e 1,5 % p e para a dispersão das nanobolas de MoS<sub>2</sub> com 1 e 1,5 % peso. Pode-se observar na figura 2.21 que a dispersão que apresentou o menor coeficiente de atrito foi a com nanoesferas na concentração de 1,5 % peso e foi de aproximadamente 0,057 depois

de 30 min. Em seguida vem a dispersão com 1 % peso de nanofolhas e o coeficiente de atrito foi de 0,061. As dispersões com micropartículas de MoS<sub>2</sub> foram que apresentaram o pior coeficiente de atrito 0,068 e 0,076 para as concentrações de 1.5 e 1 % peso respectivamente, mas mesmo assim e esses valores de atrito são bem melhores ao do óleo puro que foi de 0,11 depois de 30 min.

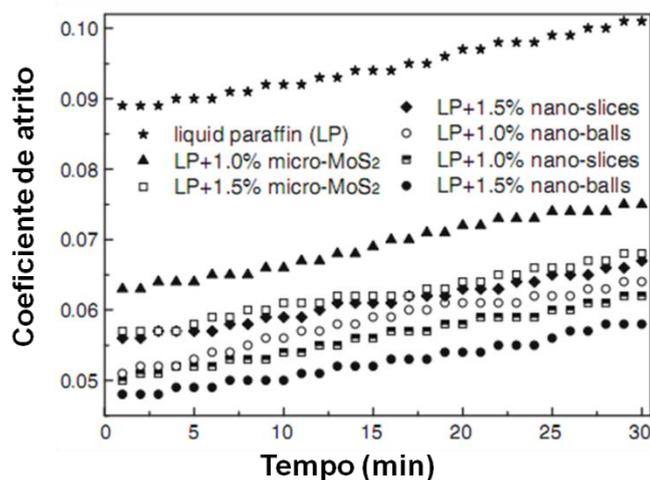


Figura 2.21. Gráfico do coeficiente de atrito em função do tempo para três tipos de partículas distintas de MoS<sub>2</sub>.

Analisando todos os testes tribológicos realizados em óleos aditivados com nano ou micropartículas de MoS<sub>2</sub>, apresentados neste capítulo, pode-se concluir que esse assunto é complexo e que os ensaios dependem de várias variáveis e que só podem ser de fato comparados quando todos os parâmetros e a configuração do tribômetro coincidirem. Mas o que também fica evidenciado é que independente da configuração do tribômetro, todos os óleos que foram aditivados com partículas de MoS<sub>2</sub> apresentaram coeficientes de atrito menores do que o óleo puro.

## 2.6 POSSÍVEIS MECANISMOS DE ATRITO E DESGASTE PARA NANOPARTÍCULAS DE MoS<sub>2</sub>

De acordo Huang et al.<sup>[14]</sup> o mecanismo de atrito e desgaste, para nanopartículas de MoS<sub>2</sub>, pode ser explicado através de três fenômenos: a) efeito de rolamento, b) formação de tribo filme e c) delaminação, que serão descritos abaixo.

a) Efeito de rolamento: as nanopartículas com morfologia esférica ficam no contato e quando houver movimento relativo entre as superfícies, as nanopartículas funcionarão como esferas de um rolamento (figura 2.22), com isso diminuindo o atrito e o desgaste.

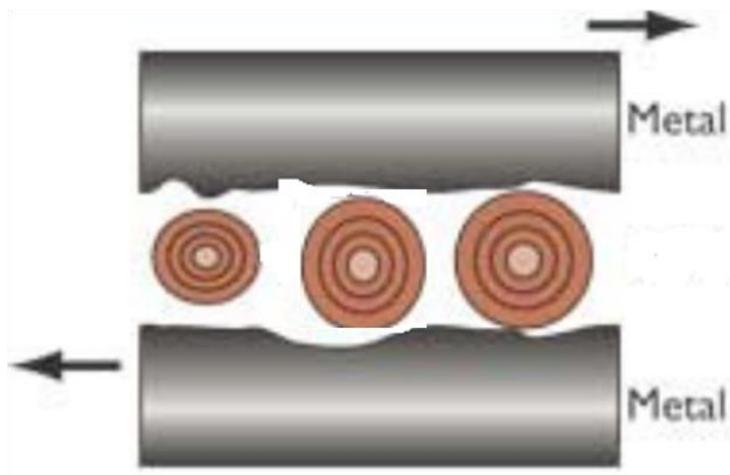


Figura 2.22. Nanopartículas funcionariam como rolamento [41].

- b) Formação de tribo filme: durante o teste de atrito as nanopartículas são achatadas pelo contato entre as superfícies e ficam depositadas nas superfícies de contato formando um tribofilme, como pode ser observado na figura 2.23, com isso diminuindo o contato entre as asperezas e conseqüentemente o atrito e o desgaste.

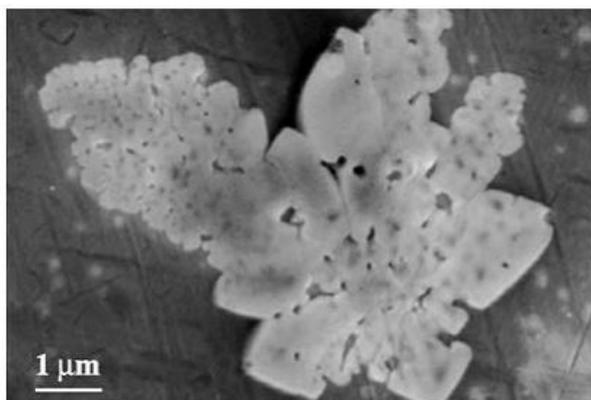


Figura 2.23. Foto MEV das nanopartículas achatadas formando um tribofilme [14].

- c) Delaminação: as lamina de  $\text{MoS}_2$  são liberadas por cisalhamento durante o contato das nanopartículas com as superfícies, essas lamina se depositam nas regiões de contato formando um tribo filme (figura 2.24), conseqüentemente facilitando o deslizamento entre as superfícies e com isso diminuindo o atrito.

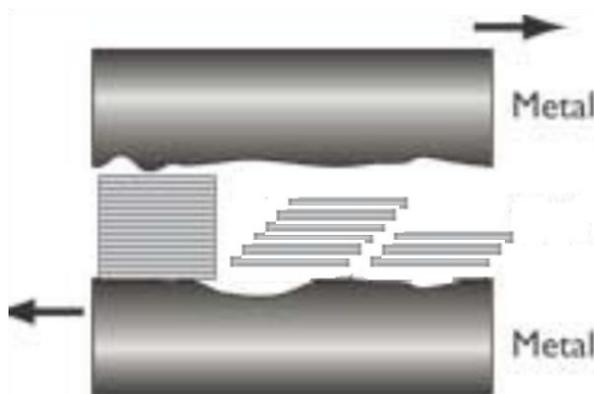


Figura 2.24. Esquema de delaminação de MoS<sub>2</sub>.

## 2.7 TRIBOLOGIA

A palavra tribologia (do grego τρίβω 'tribo' significando 'esfregar, atritar, friccionar', e λόγος 'logos' significando 'estudo') foi definida em 1966 como "a ciência e tecnologia da interação de superfícies em movimento relativo e assuntos e práticas relacionados" [42].

A tribologia une os campos da mecânica, física, química, materiais e os conhecimentos em lubrificação atrito e desgaste para prever o comportamento de sistemas físicos.

Em muitos casos, o baixo atrito é desejável. A operação satisfatória de articulações, como a do quadril humano, por exemplo, demanda uma baixa força de fricção. Contudo, baixa fricção não é necessariamente benéfica em todos os casos. Em sistemas mecânicos, como os freios e embreagens, fricção é essencial. Uma alta força de fricção também é desejável entre o pneu de um veículo e a superfície do pavimento, assim com também é importante entre o calçado e o piso durante a marcha. O mundo em que vivemos seria completamente diferente se não houvesse a fricção entre os corpos ou se esta fosse menos intensa.

Sempre que duas superfícies se movimentarem, uma em relação à outra, ocorrerá o desgaste, sendo que este pode ser definido como um prejuízo mecânico a uma ou as duas superfícies, geralmente envolvendo perda progressiva de material. Em muitos casos, o desgaste é prejudicial, levando a um aumento contínuo da folga entre as partes que se movimentam ou a uma indesejável liberdade de movimento e perda de precisão. A perda por desgaste de pequenas quantidades relativas de material pode ser suficiente para causar a completa falha de máquinas grandes e complexas. Entretanto, assim como na fricção, altas taxas de desgaste são algumas vezes desejáveis, como em operações de lixamento e polimento.

Um método de reduzir a fricção e, freqüentemente, o desgaste, é a lubrificação das superfícies. Ainda assim, mesmo que um lubrificante artificial não seja adicionado ao sistema, componentes da atmosfera (especialmente oxigênio e vapor d'água) têm um importante efeito e precisam ser considerados em qualquer estudo da interação de superfícies.

### 2.7.1 Atrito

O atrito é a resistência ao movimento entre duas superfícies em contato com movimento relativo, ou na iminência de movimento. Para o primeiro caso, o atrito é conhecido como atrito cinético e para o segundo, como atrito estático. O atrito estático é superior ao cinético.

Quando duas superfícies nominalmente planas e paralelas entram em contato, este se estabelece inicialmente entre as “áreas altas” da superfície, também conhecidas como asperezas (figura 2.25). Este contato promove a formação de “junções” de asperezas, que determinam a intensidade da força de fricção produzida. Esta força pode ser definida como a resistência encontrada por um corpo que experimenta movimento em relação a outro corpo. O coeficiente de fricção ( $\mu$ ) mede a magnitude da força de atrito ( $F$ ) desenvolvida entre duas superfícies em contato, sob um determinado carregamento ( $W$ ) e em movimento relativo. As leis básicas do atrito são:

1. A força de atrito entre dois corpos é proporcional à força normal atuante entre elas (a constante de proporcionalidade é o coeficiente de atrito (equação 01));
2. A força de atrito é independente da área aparente de contato entre dois corpos;
3. A força de atrito é independente da velocidade.

$$\mu = F / W \quad \text{Eq.(01)}$$

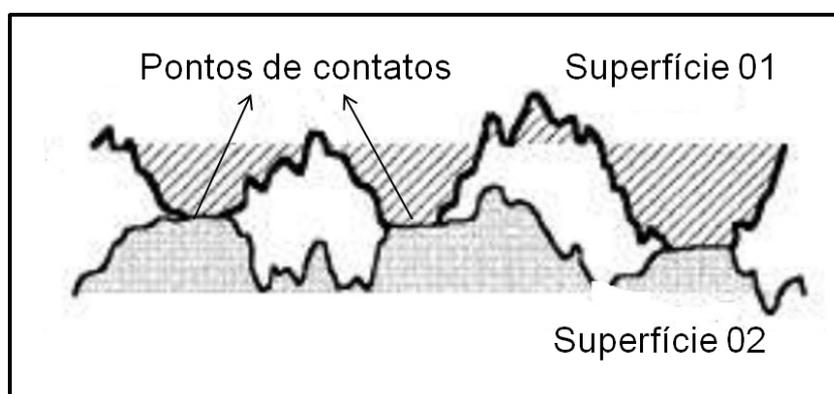


Figura 2.25. Irregularidade na superfície.

### **2.7.2 Desgaste**

Quando uma superfície entra em movimento relativo contra outra superfície, o desgaste irá ocorrer, sendo que este pode ser definido como o prejuízo a uma ou ambas superfícies, geralmente envolvendo perda progressiva de material. Em algumas circunstâncias, o desgaste pode ser benéfico, como é o caso de amaciamento de superfícies novas, recém usinadas. Outro efeito benéfico é o caso da usinagem, na qual se objetiva a retirada de material propositadamente. Entretanto, em geral, o desgaste não é desejado, como no caso de máquinas operando em condições ótimas de ajustes. Nestas máquinas, o desgaste progressivo aumenta as folgas. Com isso, os sistemas começam a vibrar, surgem ruídos, os ajustes podem ser perdidos e, com o decorrer do tempo, elas podem falhar.

Os mecanismos de desgaste que mais causam falhas em equipamentos são o desgaste adesivo e o abrasivo.

#### **Desgaste adesivo**

Talvez uma das formas mais importantes de desgaste por deslizamento é aquele que envolve a adesão, denominado desgaste adesivo. O deslizamento entre duas superfícies, sob um determinado carregamento, leva a uma contínua formação e destruição de junções de asperezas, tendo como consequência a remoção de material da superfície do material mais macio.

#### **Desgaste abrasivo**

O desgaste abrasivo pode acontecer pelo efeito de riscamento de uma superfície em outra de menor dureza ou devido à presença de material particulado de alta dureza, tal como poeira, ou até mesmo de partículas de desgaste que podem ter surgido por qualquer outro mecanismo de desgaste anterior. Numa superfície que sofreu desgaste por abrasão é possível visualizar as marcas de arrastamento ou os sulcos causados pelo riscamento. Nas superfícies que sofreram danos por desgaste adesivo podem-se visualizar as marcas de deformação plástica ou até fusão localizada, no caso de “scuffing”.

### 2.7.3 Lubrificação

A força de atrito total depende, principalmente, da resistência ao cisalhamento das junções de asperezas formadas. A lubrificação tem como objetivo introduzir um filme de baixa resistência ao cisalhamento, que acaba enfraquecendo a resistência destas junções, reduzindo a fricção. Em alguns casos, o lubrificante não pode prevenir completamente o contato entre as asperezas, embora possa reduzir a severidade deste. Em outras situações, o lubrificante separa completamente as superfícies e não são formadas junções de asperezas. Assim, a uma maior ou menor extensão, o uso de lubrificantes sempre reduzirá a taxa de desgaste, sendo que esta será uma função direta do tipo de lubrificação presente.

#### Lubrificação hidrodinâmica

Sob condições de lubrificação hidrodinâmica, as superfícies em movimento relativo são separadas por um filme relativamente espesso de lubrificante fluido, e a carga normal é suportada pela pressão dentro deste filme, que é gerado hidrodinamicamente. Para que ocorra lubrificação hidrodinâmica, as superfícies opostas devem ser “conformais”, isto é, estas devem ser geometricamente semelhantes, de forma que serão separadas por somente um pequeno espaço, preenchido pelo lubrificante, sobre uma área relativamente grande (ver Figura 2.26).

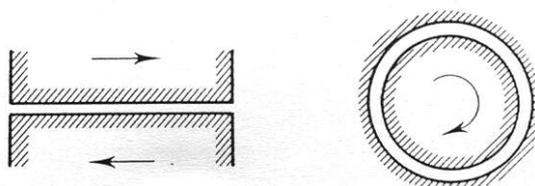


Figura 2.26. Exemplos de superfícies conformais.

#### Lubrificação elastohidrodinâmica

Se o contato entre as superfícies não for “conformal”, isto é, envolver nominalmente uma linha ou ponto de contato (ver Figura 2.27), então a tensão na zona de contato será geralmente muito maior do que aquela encontrada para condições de lubrificação hidrodinâmica. O contato entre dentes de engrenagens, entre a esfera e a pista de um rolamento ou mesmo entre a cabeça femoral da prótese de quadril e o acetábulo, por exemplo,

envolvem contatos concentrados de pequena área. A lubrificação sob estas condições é conhecida como “elastohidrodinâmica”, frequentemente abreviada como EHL.



Figura 2.27 - Exemplos de contatos não “conformais” [42].

A diferença entre EHL e a lubrificação hidrodinâmica é que, nesta última, não ocorre deformação elástica das superfícies, sendo que estas podem ser consideradas superfícies rígidas, ao passo que em EHL, a deformação elástica das superfícies em contato não pode ser desconsiderada. Além disso, com o aumento da tensão de contato, aumenta a taxa de cisalhamento do filme. De qualquer forma, é importante salientar que, mesmo em condições de EHL, pode ocorrer a formação de um filme fluido pleno de lubrificante que evita, efetivamente, o contato entre as asperezas das superfícies opostas.

A espessura mínima do filme de lubrificante ( $h_{\min.}$ ) e a rugosidade da superfície determinam as condições de lubrificação, isto é, se irá ou não existir um filme fluido pleno de lubrificante que separe as duas superfícies em contato. Portanto, é importante que se defina a razão:

$$\lambda = h_{\min.} / \sigma^* \quad \text{Eq.(01)}$$

onde  $\sigma^*$  é definida por:

$$\sigma^* = \sqrt{R_{q1}^2 + R_{q2}^2} \quad \text{Eq.(02)}$$

$R_{q1}$  e  $R_{q2}$  são os valores de rugosidade quadrática média de cada superfície.

O valor de  $\lambda$  fornece uma medida de quanto provável e severo serão as interações entre as asperezas das superfícies opostas sob um determinado regime de lubrificação. Para  $\lambda > 3$ , um filme fluido pleno de lubrificante separa as duas superfícies, o contato entre as asperezas é desprezível e ambos fricção e desgaste devem ser baixos. Contudo, muitos contatos não “conformais” operam com  $\lambda < 3$ . O regime  $1 < \lambda < 3$  é conhecido como EHL parcial ou misto, sendo que sob estas condições, algum contato entre as asperezas irá ocorrer, sendo que o desgaste vai ser maior do que nas condições em que existe a presença de um filme fluido pleno de lubrificante. Para valores de  $\lambda$  menores do que 1, somente a presença de um

lubrificante de contorno pode prevenir que a taxa de desgaste alcance valores encontrados em um sistema não lubrificado.

### Lubrificação limite

Sob altíssimas tensões de contato ou a velocidades de deslizamento muito baixas, as forças hidrodinâmicas são insuficientes para manter um filme fino EHL entre as superfícies em deslizamento, de forma que ocorrerá o contato direto entre as asperezas. Elevados atritos e altas taxas de desgaste prevalecerão, a menos que as superfícies estejam protegidas por um lubrificante apropriado, esse tipo de lubrificação é chamada de limite. A lubrificação limite ocorre através da formação de filmes de moléculas adsorvidas nas superfícies (figura 2.28). Forças repulsivas entre estes filmes, então, suportam boa parte do carregamento e o íntimo contato entre as asperezas desprotegidas é prevenido ou limitado.

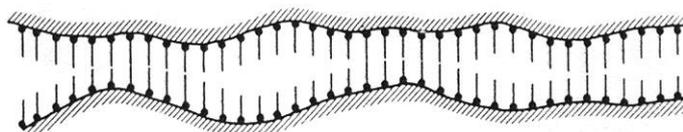


Figura 2.28. Moléculas de lubrificantes adsorvidas nas superfícies da peça [42].

## 2.8 DISPERSÕES COMERCIAIS

O dissulfeto de molibdênio já vem sendo utilizado como aditivo em óleos há alguns anos, principalmente na indústria automobilística. Algumas dispersões comerciais de dissulfeto de molibdênio em óleo e seu respectivo tamanho médio estão listados na tabela 2.5.

Tabela 2.5 Algumas dispersões comerciais do MoS<sub>2</sub> em óleos.

Nome do produto comercial	Tamanho de partícula	Tipo de óleo	Empresa
Molyphide C	<1 µm	Óleo mineral	Fuchs <sup>[43]</sup>
Molyphide G	6,7 µm	Óleo sintético	Fuchs
Molyphide S	0,6 µm	Óleo sintético	Fuchs
Nanolub	90-160 nm	Óleo sintético	Apano <sup>[44]</sup>
Nanolub	90-160 nm	Óleo mineral	Apano

As dispersões da empresa Fuchs apresentam um tamanho de partículas micrométricas de MoS<sub>2</sub>. Porém, nos estamos interessados em avaliar o comportamento de partículas nanométricas de MoS<sub>2</sub> em óleos.

A empresa Apnano foi fundada em 2002, pelo grupo do professor Reshef Tenne do Instituto de ciências Weizmann de Israel. As nanopartículas utilizadas nas dispersões são de IF-MoS<sub>2</sub> que também foram desenvolvidas pelo professor Reshef Tenne.

### 3. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

Neste capítulo serão apresentados os aparatos experimentais, os procedimentos adotados para cada tipo de síntese, a dispersão das partículas em óleos lubrificantes e as técnicas de caracterizações. As descrições das sínteses foram divididas em três lotes, o primeiro é referente as amostras produzidas pelo método hidrotérmico, o segundo é referente as amostras produzidas pelo método solvotérmico e o terceiro é referente a produção de partículas híbridas entre carbono e MoS<sub>2</sub>. Em seguida serão apresentados os procedimentos utilizados para se fazer cada tipo de dispersão em óleos lubrificantes e por último serão descritas todas as técnicas de caracterização que foram utilizadas. O fluxograma da figura 3.1 apresenta a seqüência dos tópicos que serão descritas neste capítulo.

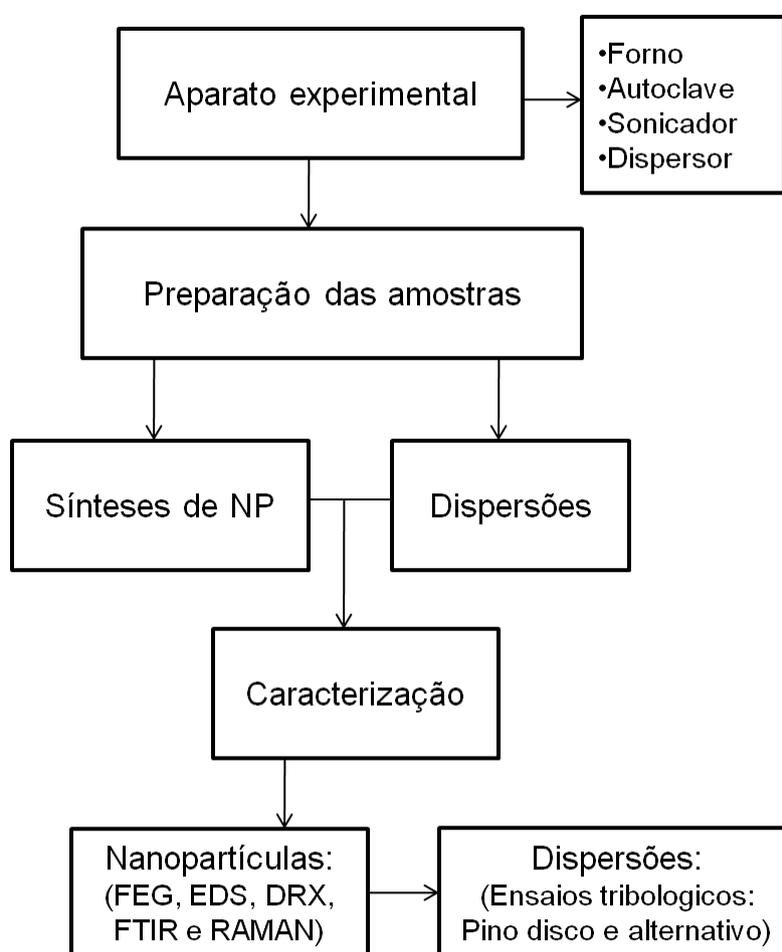


Figura 3.1. Fluxograma da seqüência dos tópicos que foram descritas no capítulo de materiais e procedimentos.

### 3.1. APARATO EXPERIMENTAL

#### 3.1.1. Forno utilizado na produção das partículas de MoS<sub>2</sub>

O forno utilizado para a produção das partículas foi projetado e montado no próprio laboratório, devido à dificuldade de encontrar um forno que se adequasse as dimensões da autoclave.

O forno consiste em um cilindro de alumínio recoberto com resina epóxi pela superfície externa do cilindro de alumínio, onde foi então uniformemente enrolado um fio de níquel-cromo, com resistência linear de 32 ohms por metro. O cilindro de alumínio foi colocado dentro de um vaso de argila e o espaço vazio entre o cilindro e o vaso foi preenchido com gesso. Foi usado resina epóxi para recobrir a parte externa do cilindro, para que não houvesse um curto circuito entre o fio de níquel-cromo e o cilindro, criando uma boa uniformidade térmica no interior deste. Para selar o forno, foi utilizada uma tampa de argila, com um pequeno orifício para inserir o termopar, o qual é ancorado na tampa da autoclave. Vale salientar que a temperatura medida é a da superfície externa da autoclave. Aplica-se uma d.d.p. através de um varivolt e com isso a temperatura de trabalho é obtida por equilíbrio térmico com o exterior.

O cilindro metálico atua como espelho de radiação infravermelho que se ajusta a geometria da autoclave. Esta geometria cilíndrica minimiza gradientes térmicos, o espaço vazio entre a autoclave e o forno é preenchido com um anel de material isolante (tipo SIPOREX<sup>®</sup>) para minimizar as correntes de convecção; com pouca convecção este arranjo permitiu a redução do tempo de subida para atingir a temperatura de síntese. A figura 3.2 mostra um esquema e uma foto do forno.

Com isso, montou-se um forno que atendia as especificações necessárias para as nossas sínteses. Sendo que o custo do forno é baixo e o controle da temperatura é bom, com estabilidade térmica melhor do que  $\pm 1$  grau Celsius durante várias horas.

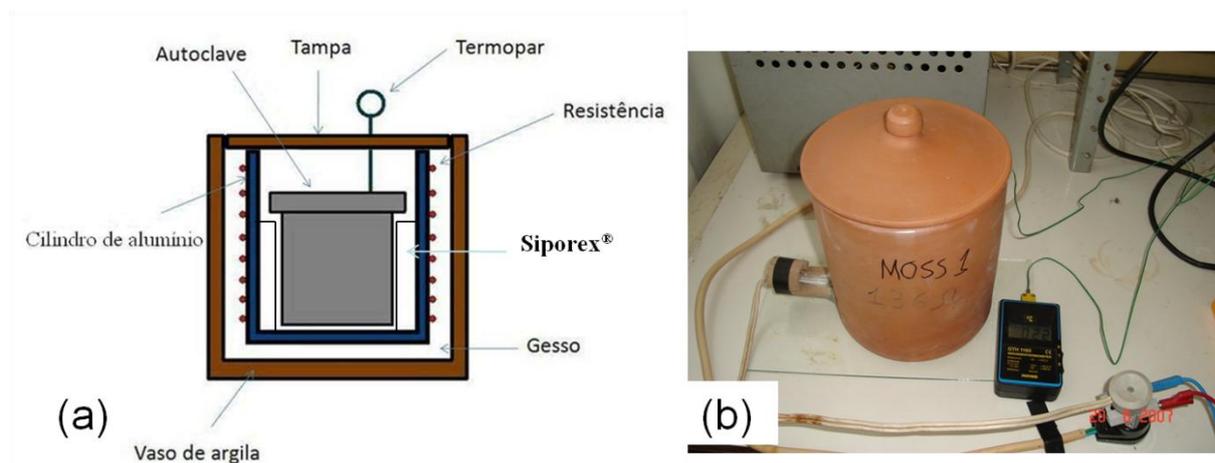


Figura 3.2. (a) Mostra um esquema do forno; (b) foto do forno.

### 3.1.2. Autoclave

A autoclave utilizada para a produção das partículas foi projetada no próprio laboratório. A autoclave foi confeccionada em aço inox 316 com paredes de 8 mm de espessura e com uma rosca fina e longa, pois garante segurança para as altas pressões durante as sínteses. Dentro da autoclave foi usado um copo de teflon com paredes de 3 mm de espessura que ajusta-se ao ser inserido na autoclave, bem como uma tampa também de teflon que irá proporcionar a vedação hermética. No laboratório está disponível duas autoclaves uma com volume interno de 40 ml e a outra com volume interno de 55 ml. Nossa autoclave é um sistema fechado que não permite a medida da pressão interna. A figura 3.3 mostra a foto da autoclave.



Figura 3.3. Foto da autoclave.

### 3.1.3. Sonicador

O sonicador foi utilizado para auxiliar na dispersão das partículas em óleos lubrificantes. Utilizamos o sonicador da Misonix modelo Sonicator 4000, ele possui uma potência de 600 W e uma frequência de operação de 20 Hz. O sonicador está acoplado com uma ponteira de titânio de 4,8 mm de diâmetro, podendo atingir uma amplitude de 150  $\mu\text{m}$ .

### 3.1.4. Dispersor

O dispersor foi utilizado para auxiliar na dispersão das partículas em óleos lubrificantes. Utilizamos o dispersor da Ika modelo T25, onde ele pode atingir uma rotação de até 24 mil rotações por minuto (rpm).

### 3.1.5. Tratamento térmico

Para o tratamento térmico, em fluxo, das amostras foi utilizado um forno tubular LINDBERG/BLUEM com potência de 8 kW e temperatura de operação máxima de 1100 °C. Os gases utilizados nos tratamentos térmicos foram o argônio (99,999% de pureza) e hidrogênio (99,995% de pureza) fornecidas pela WHITE MARTINS.

## 3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram divididas em dois lotes, as produzidas pelo método hidrotérmico serão chamadas MH mais o número correspondente a cada amostra, e as produzidas pelo método solvotérmico serão chamadas de MS mais o número correspondente a cada amostra. A seqüência de preparação das nanopartículas de  $\text{MoS}_2$  está representada na figura 3.4. O primeiro passo para a produção das nanopartículas é a mistura dos reagentes. Em seguida, a solução do item (a) é colocada na autoclave (item b) que é selada e conduzida ao forno (item c). Para obtenção do produto final, a autoclave é resfriada sob circulação de ar forçada (item d)), e em seguida as partículas são separadas do líquido mãe por centrifugação e lavada por várias vezes com água e etanol (item e)). Após a etapa de lavagem as partículas são secadas a 150 °C/2 h em vácuo (item f).

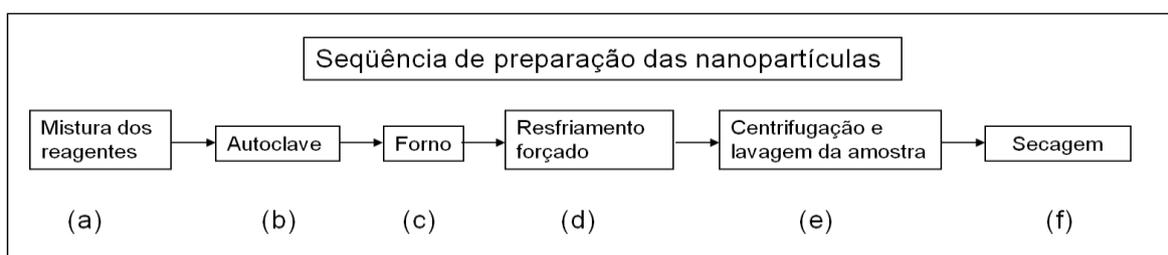


Figura 3.4 Seqüência da preparação das nanopartículas.

A tabela 3.1 mostra os reagentes que foram utilizados nas sínteses e onde eles foram obtidos.

Tabela 3.1. Reagentes utilizados e onde eles foram adquiridos.

Reagentes químicos	Indústria
Molibdato de amônio ((NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O)	Vetec
Hidroxilamina cloridrato (NH <sub>2</sub> OH.HCl)	Vetec
Tiouréia (NH <sub>2</sub> CSNH <sub>2</sub> )	Vetec
Dodecil benzeno de sódio (DBS)	Fluka
Hipofosfito de sódio (NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> )	Vetec
Polivinil Pírolidona (PVP)	Vetec
Polietileno glicol (PEG)	Vetec
Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)	Vetec
Etileno diâmina (C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )	Vetec
Molibdênio metálico	Climax
Dodecanotiol (C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> S)	Aldrich
Hidroxido de amônio (NH <sub>4</sub> OH)	Nuclear
Ditionito de sódio (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ).	Vetec
Nanotubo de carbono multi walled	NanoAmor
MoS <sub>2</sub> nanocristalino com $\Phi = 100$ a 300 nm	NanoAmor

Os reagentes foram utilizados tal como foram recebidos, a não ser no caso dos nanotubos de carbono que passaram por um processo de purificação, desagregação como será descrito na seção 3.2.3.2.

A seguir serão descritos a função de cada reagente na preparação das sínteses.

### Fonte de molibdênio

As fontes de molibdênios utilizadas na preparação das amostras foram: o molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O) e o trióxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>). O MoO<sub>3</sub> foi obtido através da oxidação do molibdênio metálico em uma mufla a 600 °C por 2h em atmosfera ambiente.

### Fonte de enxofre

As fontes de enxofres utilizadas na preparação das amostras foram: a tiouréia (NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>) e o ditionito de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

### Agente redutor

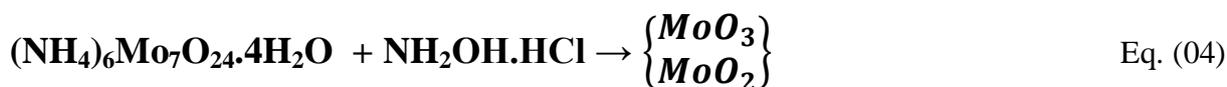
O agente redutor é a substância que age causando a redução de um dos compostos da reação, ele será a fonte dos elétrons perdidos na reação. Os agentes redutores utilizados na preparação das amostras foram: a hidroxilamina cloridrato ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ), o hipofosfito de sódio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) e o ditionito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ).

### Agentes modificadores

São agentes que irão influenciar diretamente na nucleação e no crescimento das partículas sintetizadas, ou seja, modificando o tamanho e a forma dessas partículas. Os agentes modificadores utilizados na preparação das amostras foram: etanol absoluto, a etileno diâmina, o dodecil benzeno de sódio (DBS), o dodecil Sulfato de Sódio (SDS), o brometo cetiltrimetil amônio (CTAB), o polietileno glicol (PEG) e a polivinil Pírolidona (PVP).

### Equação de formação do dissulfeto de molibdênio

A equação de formação foi baseada na amostra MH01, onde foi utilizado como fonte de Mo o molibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), com fonte de enxofre a tiouréia ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ) e como agente redutor a hidroxilamina cloridrato ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ). O molibdato de amônio misturado com a hidroxilamina poderão formar os seguintes compostos de molibdênio: trióxido de molibdênio ou dióxido de molibdênio, como mostra a equação 04.



Quando a tiouréia é adicionada na solução, ela vai se decompor formando o composto thiocyanato de amônio e gás sulfídrico, como mostra a equação 05 [45].



O gás sulfídrico vai reduzir os compostos de molibdênio, citados na equação 04, em dissulfeto de molibdênio, como mostra a equação 06.



### 3.2.1. Amostras produzidas pelo método hidrotérmico

A tabela 3.2 mostra a principal diferença entre uma síntese e outra produzida pelo método hidrotérmico. O objetivo de modificar, os reagentes, tempo de síntese, solvente, pH (quando hidrotérmico), volume da autoclave, concentração e etc. é obter vários tipos de morfologias e tamanhos, que posteriormente serão testadas como aditivo em óleos.

Tabela 3.2. Principal diferença entre uma síntese e outra produzidas pelo método hidrotérmico.

Amostra	Principal diferença de uma síntese para outra	T (°C)/ t (h)
MH01	Amostra base	160/72
MH02	Tempo de síntese passou 72h p/ 24h em relação a amostra MH01	160/24
MH03	A concentração dos reagentes foi dobrada em relação a amostra MH02	160/24
MH04	Foi acrescentado dodecanotiol em relação a amostra MH03	160/24
MH05	A fonte de Mo foi alterada para MoO <sub>3</sub> , em relação a amostra MH01.	160/72
MH06	O agente redutor foi alterado para o hipofosfito de sódio, em relação a amostra MH01.	160/72
MH07	Foi alterada a fonte de S e o agente redutor para um único composto o ditionito de sódio, em relação a amostra MH01.	160/24
MH08	Foi acrescentado o agente modificador DBS na síntese MH01	160/72
MH09	Foi acrescentado o agente modificador SDS na síntese MH01	160/72
MH10	Foi acrescentado o agente modificador CTAB na síntese MH01	190/24
MH11	Foi acrescentado o agente modificador PVP na síntese MH01	160/24

#### 3.2.1.1. Amostra MH01

Segue a baixo o procedimento utilizado para a produção da amostra MH01:

- 1) 0,880 g (0,712 mmol) de molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C, sob agitação;
- 2) 0,700 g (10,079 mmol) de hidroxilamina cloridrato (NH<sub>2</sub>OH.HCl) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução do item (1), sob forte agitação;
- 3) O pH da solução foi ajustado com hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH), em 7;

- 4) 0,760 g (9,984 mmol) de tiouréia ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução obtida no item (3), sob forte agitação;
- 5) A solução é mantida por 10 min a 70 °C, sob agitação, para que ocorra uma perfeita homogeneização dos reagentes.
- 6) A solução do item (5) foi transferida para uma autoclave de aço inox de 55 ml, revestida com teflon que após ser hermeticamente selada é conduzida ao forno a 160 °C/72 h.
- 7) A autoclave foi retirada do forno e deixada esfriar até a temperatura ambiente.
- 8) A lavagem da amostra é realizada em duas etapas:
  - a) O material foi centrifugado (4000 rpm) em tubos de ensaio para decantar todo o sólido em suspensão.
  - b) A seguir é lavado com água destilada, redisperso em ultrassom por 3 min e novamente centrifugado para separar a fração sólida. Por se tratar de um material nanoestruturado, o ciclo acima de lavagem em água é repetido três vezes, seguido de mais dois ciclos onde troca-se a água destilada por etanol.
  - c) Após os ciclos de lavagem as nanopartículas são secas a 150 °C/2 h em vácuo.

### 3.2.1.2. Amostra MH02

Segue a baixo o procedimento utilizado para a produção da amostra MH02:

A seqüência dos reagentes é a mesma da amostra MH01 porém o tempo foi reduzido de 72 h para 24 h.

### 3.2.1.3. Amostra MH03

Segue a baixo o procedimento utilizado para a produção da amostra MH03:

- 1) 1,760 g (1,424 mmol) de molibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C, sob agitação;
- 2) 1,400 g (20,158 mmol) de hidroxilamina cloridrato ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução do item (1), sob forte agitação;
- 3) O pH da solução foi ajustado com hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), em 7;
- 4) 1,520 g (19,984 mmol) de tiouréia ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução obtida no item (3), sob forte agitação;
- 5) Daqui em diante, segue a mesma seqüência da amostra MH01.

### 3.2.1.4. Amostra MH04

Segue a baixo o procedimento utilizado para a produção da amostra MH04:

- 1) 0,880 g (0,712 mmol) de molibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C, sob agitação;
- 2) 0,700 g (10,079 mmol) de hidroxilamina cloridrato ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70°C e misturado com a solução do item (1), sob forte agitação;
- 3) O pH da solução foi ajustado com hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), em 7;
- 4) 0,760 g (9,984 mmol) de tiouréia ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução obtida no item (3), sob forte agitação;
- 5) A solução é mantida por 10 min a 70 °C, sob agitação, para que ocorra uma perfeita homogeneização dos reagentes.
- 6) Foi adicionado 0,015 ml de dodecanotiol na solução.
- 7) Daqui em diante, segue a mesma seqüência da amostra MH01.

Pelo fato do dodecanotiol ( $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}$ ) ter uma cauda com doze carbonos, resolvemos adicionar-lo na solução, esperando que as suas moléculas se liguem fortemente com as nanopartículas de  $\text{MoS}_2$ , e que essa cauda possa interagir com as moléculas dos óleos lubrificantes melhorando assim a sua estabilização. O mecanismo de estabilização esperado é por ligações de van der Waals entre a cauda orgânica e as moléculas do óleo. A figura 3.5 representa um possível esquema de funcionalização das nanopartículas de  $\text{MoS}_2$  com as moléculas do dodecanotiol, onde podemos observar que as moléculas do dodecanotiol ficam ligadas na superfície da partícula mudando assim as suas propriedades de superfície [46].

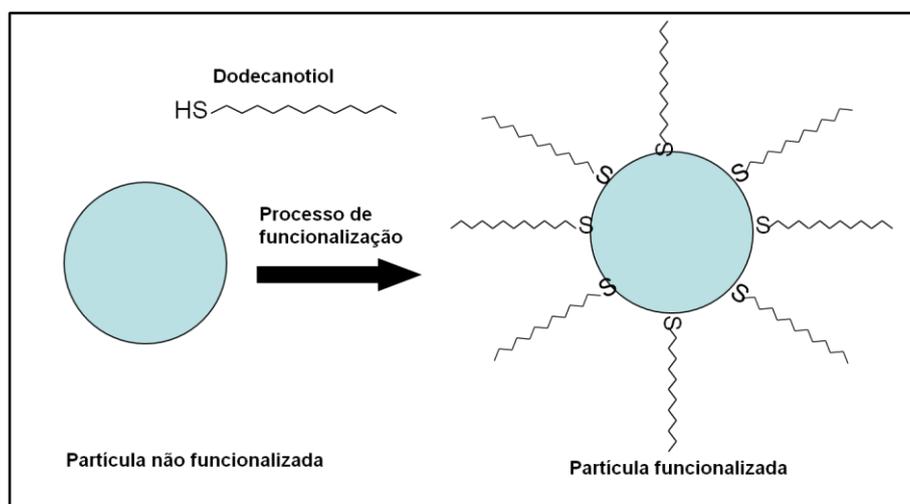


Figura 3.5. Possível esquema de funcionalização de partículas com dodecanotiol.

**3.2.1.5. Amostra MH05**

Segue a baixo o procedimento utilizado para a produção da amostra MH05:

- 1) 0,478 g (3,319 mmol) de trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C, sob agitação;
- 2) Daqui em diante, segue a mesma seqüência da amostra MH01.

**3.2.1.6. Amostra MH06**

Segue a baixo o procedimento utilizado para a produção da amostra MH06:

- 1) 0,880 g (0,712 mmol) de molibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C, sob agitação;
- 2) 0,883 g (10,079 mmol) de hipofosfito de sódio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução do item (1), sob forte agitação;
- 3) Daqui em diante, segue a mesma seqüência da amostra MH01.

**3.2.1.7. Amostra MH07**

Segue a baixo o procedimento utilizado para a produção da amostra MH07:

- 1) 0,440 g (0,356 mmol) de molibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C, sob agitação;
- 2) 0,475 g (2,729 mmol) de ditonito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$ ) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução do item (1), sob forte agitação;
- 3) O pH da solução foi ajustado com hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), em 7;
- 4) 1,0 ml de PEG400 foi adicionado a solução;
- 5) Daqui em diante, segue a mesma seqüência da amostra MH01.

**3.2.1.8. Amostra MH08**

Segue a baixo o procedimento utilizado para a produção da amostra MH08:

- 1) 0,880 g (0,712 mmol) de molibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) foi dissolvido em 10 ml de água destilada que estava a 70 °C, sob agitação;
- 2) 0,700 g (10,079 mmol) de hidroxilamina cloridrato ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) foi dissolvido em 10 ml de água destilada que estava a 70°C e misturado com a solução do item (1), sob forte agitação;

- 3) 0,343g (0,984 mmol) de DBS foi dissolvido em 10 ml de água destilada que estava a 70 °C e adicionado a solução.
- 4) O pH da solução foi ajustado com hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH), em 7;
- 5) 0,760 g (9,984 mmol) de tiouréia (NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução obtida no item (3), sob forte agitação;
- 6) Daqui em diante, segue a mesma seqüência da amostra MH01

### 3.2.1.9. Amostra MH09

Segue a baixo o procedimento utilizado para a produção da amostra MH09:

- 1) 0,701 g (0,567 mmol) de molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O) foi dissolvido em 10 ml de água destilada que estava a 70 °C, sob agitação;
- 2) 0,559 g (8,049 mmol) de hidroxilamina cloridrato (NH<sub>2</sub>OH.HCl) foi dissolvido em 10 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução do item (1), sob forte agitação;
- 3) 0,284g (0,984 mmol) de SDS foi dissolvido em 10 ml de água destilada que estava a 70 °C e adicionado a solução.
- 4) O pH da solução foi ajustado com hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH), em 7;
- 5) 0,594 g (7,803 mmol) de tiouréia (NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>) foi dissolvido em 10 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução obtida no item (3), sob forte agitação;
- 6) A solução é mantida por 10 min a 70 °C, sob agitação, para que ocorra uma perfeita homogeneização dos reagentes.
- 7) A solução do item (6) foi transferida para uma autoclave de aço inox de 40 ml, revestido com teflon que após ser hermeticamente selada é conduzida ao forno a 160 °C/72 h.
- 8) Daqui em diante, segue a mesma seqüência da amostra MH01.

### 3.2.1.10. Amostra MH10

Segue a baixo o procedimento utilizado para a produção da amostra MH10:

- 1) 0,701 g (0,567 mmol) de molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O) foi dissolvido em 10 ml de água destilada que estava a 70 °C, sob agitação;
- 2) 0,559 g (8,049 mmol) de hidroxilamina cloridrato (NH<sub>2</sub>OH.HCl) foi dissolvido em 10 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução do item (1), sob forte agitação;
- 3) O pH da solução foi ajustado com hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH), em 7;

- 4) 0,359 g (0,985 mmol) de CTAB foi dissolvido em 5 ml de água destilada que estava a 70 °C e adicionado a solução.
- 5) 0,594 g (7,803 mmol) de tiouréia ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ) foi dissolvido em 10 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução obtida no item (4), sob forte agitação;
- 6) A solução é mantida por 10 min a 70 °C, sob agitação, para que ocorra uma perfeita homogeneização dos reagentes.
- 7) A solução do item (6) foi transferida para uma autoclave de aço inox de 40 ml, revestido com teflon que após ser hermeticamente selada é conduzida ao forno a 190 °C/24 h.
- 8) Daqui em diante, segue a mesma seqüência da amostra MH01.

#### **3.2.1.11. Amostra MH11**

Segue a baixo o procedimento utilizado para a produção da amostra MH11:

- 1) 0,701 g (0,567 mmol) de molibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) foi dissolvido em 10 ml de água destilada que estava a 70 °C, sob agitação;
- 2) 0,559 g (8,049 mmol) de hidroxilamina cloridrato ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) foi dissolvido em 10 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução do item (1), sob forte agitação;
- 3) O pH da solução foi ajustado com hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), em 7;
- 4) 0,594 g (7,803 mmol) de tiouréia ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ) foi dissolvido em 10 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução obtida no item (3), sob forte agitação;
- 5) 0,100 g (2,500  $\mu\text{mol}$ ) de PVP foi dissolvido em 5 ml de água destilada que estava a 70 °C e adicionado a solução.
- 6) A solução é mantida por 10 min a 70°C, sob agitação, para que ocorra uma perfeita homogeneização dos reagentes.
- 7) A solução do item (6) foi transferida para uma autoclave de aço inox de 40 ml, revestido com teflon que após ser hermeticamente selada é conduzida ao forno a 160 °C/24 h.
- 8) Daqui em diante, segue a mesma seqüência da amostra MH01.

#### **3.2.2. Amostras produzidas pelo método solvotérmico**

A tabela 3.3 mostra a principal diferença entre uma síntese e outra pelo método solvotérmico. Como o intuito é dispersar essas partículas em óleo, o objetivo aqui é sintetizar as nanopartículas diminuindo a quantidade de água, ou até mesmo sintetizar em um solvente que não seja água.

Tabela 3.3. Principal diferença entre uma síntese e outra pelo método solvotérmico.

<b>Amostra</b>	<b>Principal diferença de uma síntese para outra</b>	<b>T (°C)/ t (h)</b>
MS01	Solvente 67 % água e 33 % etanol	160/72
MS02	Solvente 50 % água e 50 % etanol	140/24
MS03	Foi alterada a fonte de S e o agente redutor para um único composto o ditionito de sódio, em relação a amostra MS02.	160/24
MS04	Solvente 100 % etileno diamina.	180/24
MS05	Temperatura e tempo de síntese passou para 140 °C/48 h em relação a amostra MS04.	140/48
MS06	Foi adicionado o PEG 4000 na solução MS04.	140/24

### 3.2.2.1. Amostra MS01

Nessa amostra, a única diferença para o protocolo da amostra MH01, é que foi utilizado como solvente uma mistura entre água e etanol na proporção de 2:1, em vez de utilizar somente água pura como solvente.

Segue a baixo o procedimento utilizado para a produção da amostra MS01:

- 1) 0,880 g (0,712 mmol) de molibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) foi dissolvido em 10 ml de água destilada que estava a 70 °C, sob agitação;
- 2) 0,700 g (10,079 mmol) de hidroxilamina cloridrato ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) foi dissolvido em 10 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução do item (1), sob forte agitação;
- 3) O pH da solução foi ajustado com hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), em 7;
- 4) 0,760 g de tiouréia ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ) foi dissolvido em 10 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução obtida no item (3), sob forte agitação;
- 5) Foi adicionado 15 ml de etanol absoluto na solução do item (4).
- 6) A solução do item (5) foi transferida para uma autoclave de aço inox de 55 ml, revestida com teflon que após ser hermeticamente selada é conduzida ao forno a 160 °C/72 h.
- 7) Procedimento seguido para lavar a amostra é o mesmo da amostra MH01.

### 3.2.2.2. Amostra MS02

Segue a baixo o procedimento utilizado para a produção da amostra MS02:

- 1) 0,880 g (0,712 mmol) de molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O) foi dissolvido em 7,5 ml de água destilada que estava a 70 °C, sob agitação;
- 2) 0,700 g (10,079 mmol) de hidroxilamina cloridrato (NH<sub>2</sub>OH.HCl) foi dissolvido em 7,5 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução do item (a), sob forte agitação;
- 3) O pH da solução foi ajustado com hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH), em 7;
- 4) 0,760 g (9,984 mmol) de tiouréia (NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>) foi dissolvido em 7,5 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução obtida no item (3), sob forte agitação;
- 5) Foi adicionado 22,5 ml de etanol absoluto na solução do item (4).
- 6) A solução do item (5) foi transferida para uma autoclave de aço inox de 55 ml, revestida com teflon que após ser hermeticamente selada é conduzida ao forno a 140 °C/24 h.
- 7) Procedimento seguido para lavar a amostra é o mesmo da amostra MH01.

### 3.2.2.3. Amostra MS03

Segue a baixo o procedimento utilizado para a produção da amostra MS03:

- 1) 0,880 g de molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O) foi dissolvido em 11,3 ml de água destilada que estava a 70 °C, sob agitação;
- 2) 0,950 g (5,457 mmol) de ditionito de sódio foi dissolvido em 11,3 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução do item (1), sob forte agitação;
- 3) O pH da solução ficou em 7;
- 4) Foi adicionado 22,5 ml de etanol absoluto na solução do item (3).
- 5) A solução do item (5) foi transferida para uma autoclave de aço inox de 55 ml, revestida com teflon que após ser hermeticamente selada é conduzida ao forno a 160 °C/24 h.
- 6) Procedimento seguido para lavar a amostra é o mesmo da amostra MH01.

### 3.2.2.4. Amostra MS04

Segue a baixo o procedimento utilizado para a produção da amostra MS04:

- 1) 0,880 g (0,712 mmol) de molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O) e 0,760 g (9,984 mmol) de tiouréia (NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>) foram dissolvido em 30 ml de etileno diâmina (C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>), sob forte agitação;

2) A solução do item (1) foi transferida para uma autoclave de aço inox de 40 ml, revestida com teflon que após ser hermeticamente selada é conduzida ao forno a 180 °C/24 h.

3) Procedimento seguido para lavar a amostra é o mesmo da MH01.

Obs: A etileno diâmina, faz o papel de solvente e de agente redutor.

#### **3.2.2.5. Amostra MS05**

Segue a baixo o procedimento utilizado para a produção da amostra MS05:

1) 0,880 g de molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O) e 0,760 g de tiouréia (NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>) foram dissolvidos em 30 ml de etileno diâmina (C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>), sob forte agitação;

2) A solução do item (1) foi transferida para uma autoclave de aço inox de 40 ml, revestida com teflon que após ser hermeticamente selada é conduzida ao forno a 140 °C/48 h.

3) Procedimento seguido para lavar a amostra é o mesmo da MH01.

#### **3.2.2.6. Amostra MS06**

Segue a baixo o procedimento utilizado para a produção da amostra MS06:

1) 0,880 g de molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O) , 0,760 g de tiouréia (NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>) e 4,000 g de PEG 4000 foram dissolvidos em 30 ml de etileno diâmina (C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>), sob forte agitação;

2) A solução do item (1) foi transferida para uma autoclave de aço inox de 40 ml, revestida com teflon que após ser hermeticamente selada é conduzida ao forno a 140 °C/24 h.

3) Procedimento seguido para lavar a amostra é o mesmo da MH01.

### **3.2.3. Preparação de partículas híbridas de carbono com MoS<sub>2</sub>**

Foram sintetizadas dois tipos de híbridos de carbono com MoS<sub>2</sub>: no primeiro formam-se esferas micrométricas [47] de material carbonáceo que incorporam nanopartículas de MoS<sub>2</sub> (amostra HIB01); no segundo, nanotubos de carbono comercial foram decorados por nanopartículas de MoS<sub>2</sub> (amostra HIB02), cujos os protocolos de síntese são descritos abaixo.

#### **3.2.3.1 HIB01**

A amostra HIB01 segue o protocolo da amostra MH01, a única diferença e que foi adicionado 6,000 g de sacarose.

Segue a baixo o procedimento utilizado para a produção da amostra HIB01:

- 1) 0,880 g (0,712 mmol) de molibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C, sob agitação;
- 2) 0,700 g (10,079 mmol) de hidroxilamina cloridrato ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução do item (1), sob forte agitação;
- 3) O pH da solução foi ajustado com hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), em 7;
- 4) 0,760 g (9,984 mmol) de tiouréia ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução obtida no item (3), sob forte agitação;
- 5) Foi adicionado 6,000 g de sacarose na solução obtida no item (4).
- 6) A solução é mantida por 10 min a 70 °C, sob agitação, para que ocorra uma perfeita homogeneização dos reagentes.
- 7) A solução do item (6) foi transferida para uma autoclave de aço inox de 55 ml, revestida com teflon que após ser hermeticamente selada é conduzida ao forno a 160 °C/24 h.
- 8) Daqui em diante, segue a mesma seqüência da amostra MH01.

### 3.2.3.2 HIB02

A amostra HIB 02 foi sintetizada adicionando 62,5 mg de nanotubos de carbonos comerciais, na receita da amostra MH01, porém a concentração dos reagentes foi dividida por 2,7.

Segue a baixo o procedimento utilizado para a produção da amostra HIB02:

- 1) 0,328 g (0,265 mmol) de molibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C, sob agitação;
- 2) 0,262 g (3,772 mmol) de hidroxilamina cloridrato ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução do item (1), sob forte agitação;
- 3) O pH da solução foi ajustado com hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), em 7;
- 4) 0,285 g (3,744 mmol) de tiouréia ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ) foi dissolvido em 15 ml de água destilada que estava a 70 °C e misturado com a solução obtida no item (3), sob forte agitação;
- 5) Foi adicionado 62 mg de nanotubos de carbono (adquiridos na Empresa NanoAmor<sup>®</sup> dos EUA), que passaram por um processo de purificação\*, na solução obtida no item (5).

- 6) A solução é mantida por 10 min a 70 °C, sob agitação, para que ocorra uma perfeita homogeneização dos reagentes.
- 7) A solução do item (6) foi transferida para uma autoclave de aço inox de 55 ml, revestida com teflon que após ser hermeticamente selada é conduzida ao forno a 160 °C/24 h.
- 8) Daqui em diante, segue a mesma seqüência da amostra MH01.

\* O procedimento utilizado no processo de purificação dos nanotubos de carbono foi: 800 mg de NTC foram dispersos em uma solução de 25 % de HNO<sub>3</sub> + 10 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + % 55 de água destilada. A solução foi colocada em refluxo a 90 °C por 2 horas. Depois as amostras foram lavadas com água e etanol por 3 vezes. Após os ciclos de lavagem as nanopartículas são secas a 150 °C/2 h em vácuo.

#### **3.2.4. Preparação das dispersões.**

##### **Tratamento de superfície das nanoflores**

As nanoflores da amostra MH03 tiveram que passar por um tratamento solvotérmico. As nanoflores recém feitas foram dispersas em etanol absoluto, onde, a primeira função desse tratamento é a retirada de moléculas de água que ficam presas em armadilhas microscópicas do material nanoestruturado; e a outra função é a modificação superficial, possivelmente pela quimisorção com o solvente orgânico, fatores que somados permitem o tratamento torná-las lipofílicas. A solução formada em concentrações típicas de 400 mg de nanopartículas para 45 ml de etanol absoluto é colocada em autoclave de aço inox revestida com teflon que é levada ao forno a 100 °C por 2 horas. Após o processo as partículas são centrifugadas e secas a 150 °C/2 h em vácuo. Após esse tratamento foi possível formar suspensões coloidais de nanoflores em óleo com boa estabilidade, como será mostrado adiante.

Todas as dispersões foram feitas com as nanoflores da amostra MH03 após o tratamento de superfície (descrito acima) para torná-las lipofílicas. Para realizarmos as dispersões foi utilizado o auxílio de um banho de ultrassom, um sonicador e de um dispersor de alta rotação.

### 3.2.4.1. Dispersão 01

A dispersão 1 foi preparada da seguinte maneira: 0,05 % peso de nanoflores de MoS<sub>2</sub> foram dispersos em 20 ml do óleo PROECO ISO VG5-1 sem aditivos com auxílio de um banho de ultrassom por 1 h;

A figura 3.6 apresenta a fórmula molecular básica que constitui o óleo poliálcool éster (PROECO ISO VG5-1).

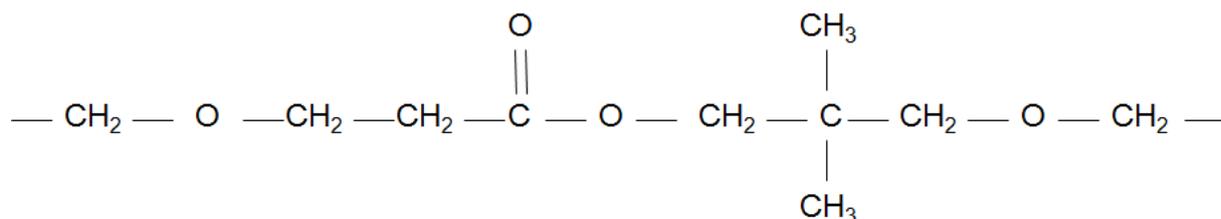


Figura 3.6. Fórmula molecular do óleo poliálcool éster (PROECO ISO VG5-1).

A tabela 3.4 mostra as propriedades físico-químicas do óleo poliálcool éster PROECO ISO VG5-1.

Tabela 3.4. Propriedades físico-químicas do óleo PROECO ISO VG5-1.

Propriedades físicos químicas	PROECO ISO VG5-1
Densidade, 20°C, g/cm <sup>3</sup>	0,943
Viscosidade, 40°C, cSt	3,79
Viscosidade, 100°C, cSt	1,86
Miscibilidade, HFC-134a, °C	-70
Miscibilidade, HC-600a, °C	Imiscível
Ponto de fugor, °C	149
Ponto de combustão, °C	157
Rigidez dielétrica, KV/cm	60
Total de ácido, mg KOH/g	<0,01
Umidade, ppm	96
Cor	<0,5

### 3.2.4.2. Dispersão 02

A dispersão 2 foi preparada da seguinte maneira:

- a) 1,0 % peso de nanoflores de MoS<sub>2</sub> foram dispersos em 500 ml do óleo PROECO ISO VG5-1 com auxílio de um dispersor a 7000 rpm por 10 minutos.
- b) em seguida a dispersão foi colocada no sonicador por 10 min e com potência de 10 %, ou seja, 60 W.

### 3.2.4.3. Dispersão 03

A dispersão 3 foi preparada da seguinte maneira:

- 1,0 % peso de nanoflores de MoS<sub>2</sub> foram dispersos em 500 ml do óleo SUNISO 3GS com auxílio de um dispersor a 8000 rpm por 10 minutos.
- em seguida a dispersão foi colocada no sonicador por 10 min e com potência de 20 %, ou seja, 120 W.

A figura 3.7 apresenta a fórmula molecular básica que constitui o óleo naftênico (SUNISO 3GS).

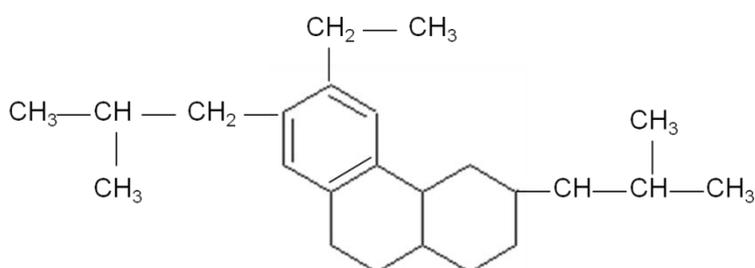


Figura 3.7. Fórmula molecular do óleo naftênico (SUNISO 3GS).

A tabela 3.5 mostra as propriedades físico-químicas do óleo naftênico SUNISO 3GS.

Tabela 3.5. Propriedades físico-químicas do óleo SUNISO 3GS.

Propriedades físicos químicas	SUNISO 3GS
Densidade, 20°C, g/cm <sup>3</sup>	0,906
Viscosidade, 40°C, cSt	29,11
Viscosidade, 100°C, cSt	4,5
Miscibilidade, HC-600a, °C	<-80
Ponto de fugor, °C	182
Ponto de combustão, °C	190
Rigidez dielétrica, KV/cm	60
Total de ácido, mg KOH/g	<0,01
Umidade, ppm	15
Cor	1

### 3.2.4.4. Dispersão 04

A dispersão 04 foi preparada da seguinte maneira:

- Foi dissolvido 0,5 % peso de DBS no óleo PROECO ISO VG5-1 com auxílio de um banho de ultrasom, que estava a 50 °C;

b) Em seguida foi adicionado a solução do item (a) 0,05 % peso das nanopartículas, na qual foram dispersas pelo banho de ultrassom por uma hora.

#### **3.2.4.5. Dispersão 05**

Para preparar a dispersão 05 foram utilizadas as nanopartículas funcionalizadas com dodecanotiol das amostras MH09.

A dispersão 05 foi preparada da seguinte maneira: 0,05 % peso de nanoflores de MoS<sub>2</sub> foram dispersos em 20 ml do óleo PROECO ISO VG5-1 com auxílio de um banho de ultrassom por 1 h;

### **3.3. CARACTERIZAÇÕES**

As amostras produzidas pelos métodos descritos anteriormente foram caracterizadas através das técnicas que serão descritas a seguir.

#### **3.3.1. Metodologia adotada nos ensaios tribológicos**

##### **3.3.1.1. Primeiros ensaios tribológicos com nanopartículas de MoS<sub>2</sub>**

Os primeiros ensaios tribológicos foram realizados no Laboratório de Tribologia e Materiais da Universidade Federal de Uberlândia. Os testes tribológicos no presente trabalho foram realizados em um tribômetro Universal TE 67 Plint & Partners, configuração pino-disco, cujo princípio de funcionamento se dá basicamente pela aplicação de carga no contato esfera-plano que permite obter o coeficiente de atrito através do monitoramento das forças normal e tangencial ao longo dos ensaios que por sua vez podem ser configurados para ensaios tribológicos rotativos ou deslizamento alternado. A carga é aplicada diretamente no pino (porta amostra) que se mantém estático enquanto a amostra se movimenta em imersão.

Os primeiros ensaios foram realizados em condições de rotação em imersão e as dispersões de nanoflores em óleo PROECO ISO VG5-1 nas concentrações de; 0,01, 0,05, 0,1, 0,2 e 0,5 % em peso foram testadas. A Figura 3.8 apresenta imagem ilustrativa da configuração pino-disco em movimento rotativo.

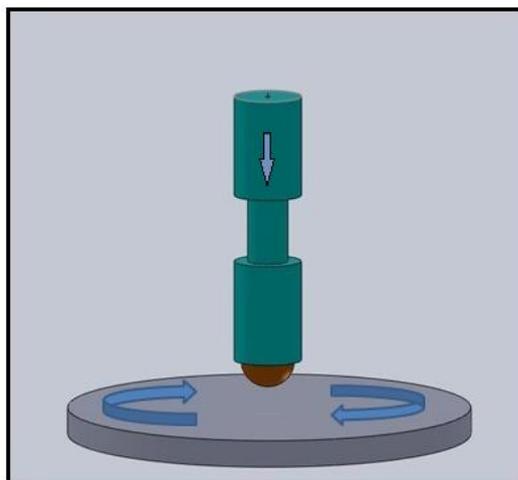


Figura 3.8. Imagem ilustrativa da configuração pino-disco em movimento rotativo em imersão.

Foram utilizados nesse teste discos de ferro fundido cinzento de diâmetro igual a 48 mm. Os contras corpos utilizados foram esferas de rolamento compostas por Aço 52100 que apresenta dureza de aproximadamente 800 HV e diâmetro de 5 mm. Utilizou-se uma carga constante no valor de 250 N e a velocidade de rotação a 150 rpm.

Após colocar as amostras em seus respectivos portadores os ajustes do ensaio foram feitos através do software Compend 2000.

### 3.3.1.2. Ensaio tribológico por deslizamento alternado tipo “starving”

Os testes foram realizados no Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systemes- Ecole Centrale de Lyon na França. O tipo “starving” significa que uma gota de óleo foi colocada na pista do ensaio, onde o ensaio é realizado até que a gota evapore totalmente. As amostras enviadas foram as nanoflores (MH10), após o tratamento solvotérmico em etanol, e as nanopartículas de MoS<sub>2</sub> comercial adquirida na empresa NanoAmor<sup>®</sup> dos EUA, ambas com 1,0 % peso e dispersas no óleo PROECO ISO VG5-1. Maiores detalhes sobre as nanopartículas comerciais poderão ser encontradas na seção 4.4.2 do capítulo de caracterização.

Foram utilizados nesse teste a configuração movimento alternado com uma tensão de 0,83 GPa com uma velocidade de 2,5 mm/s a temperatura ambiente. A Figura 3.9 apresenta imagem ilustrativa da configuração do movimento alternativo.

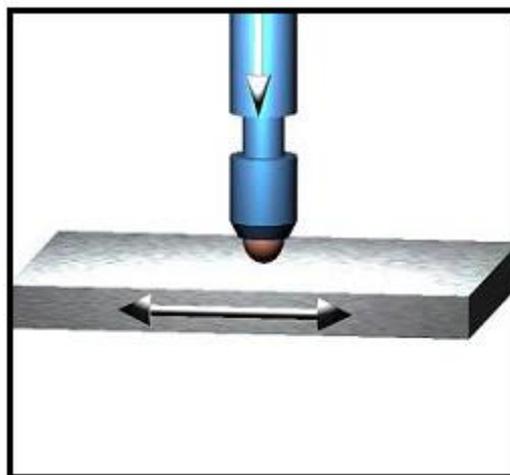


Figura 3.9. Imagem ilustrativa da configuração do movimento alternado.

### 3.3.1.3. Ensaios tribológicos por deslizamento alternado em imersão.

Os ensaios tribológicos por deslizamento alternado foram realizados no Laboratório de Tribologia e Matérias da Universidade Federal de Uberlândia. O ensaio em imersão significa que o ensaio foi realizado com o corpo e contra-corpo imersos no óleo. A configuração esfera sobre pino permite avaliar a participação coadjuvante das nanopartículas na lubrificação do contato, uma vez que durante o movimento alternado há uma desaceleração do movimento nas extremidades do percurso. Nessas regiões de baixa velocidade e alta pressão de contato a lubrificação hidrodinâmica é ineficiente, onde as nanopartículas dispersas no óleo podem formar um tribofilme nas partes em contato, na qual irão desempenhar o papel de um lubrificante sólido naquelas regiões.

Foram utilizados nesse teste discos de ferro fundido cinzento de diâmetro igual a 48 mm. Os contra corpos utilizados foram esferas de rolamento compostas por aço 52100 que apresenta dureza de aproximadamente 800 HV e diâmetro de 5 mm. Utilizou-se uma carga constante no valor de 7.1 N, com amplitude de 10 mm e com uma frequência de 2 Hz. Foram preparadas duas dispersões; a primeira com 1,0 % em peso de nanoflores no óleo PROECO ISO VG5-1, e a segunda com 1,0 % em peso de nanoflores no óleo SUNISO-3GS.

### 3.3.2. Difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X foi feita em um difratômetro marca PANalytical modelo XPERT MPD-PRO, na geometria teta - 2 teta, utilizando radiação  $k\alpha$  de cobre com comprimento de onda = 1,5418 Å. A caracterização dos picos foi feita através do programa X

PERT HIGHSCORE PLUS. O equipamento utilizado é o do Laboratório de Difração de raios X da UFSC

### **3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram feitas com os equipamentos da marca PHILIPS modelo XL 30 de 30 kV e da marca JEOL modelo JSM-6390LV de 30 kV do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

### **3.3.4. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEVEC)**

As imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo foram feitas com o equipamento da marca JEOL modelo JSM-6701F de 30 kV do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

### **3.3.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram feitas com o equipamento da marca JEOL modelo JEM-1011 ELECTRON MICROSCOPE de 200 kV do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

### **3.3.6. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)**

As análises de EDS foram realizadas com a sonda EDS-EDAX. Uma observação importante sobre a análise de EDS, que foi utilizada somente para identificar a presença dos elementos Mo e S. Esta técnica apresenta uma dificuldade intrínseca para quantificar Mo e S devido a superposição das linhas de raio X do Mo em L (alfa) = 2,293 keV com as do S em K (alfa) = 2,307 keV.

### **3.3.7. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)**

O comprimento de onda dos feixes de absorção infravermelha é típico de específicos enlaces químicos, e a maior utilidade da espectroscopia infravermelha encontra-se na identificação de moléculas orgânicas e organometálicas. Esta técnica detecta os movimentos

de rotação e de vibração dos átomos em suas moléculas. O equipamento utilizado foi PERKIN ELMER 18 PC FTIR da Central de Análises Químicas da UFSC.

### **3.3.8. Espectroscopia Raman**

Uma ferramenta essencial na caracterização de materiais a base de carbono é a espectroscopia Raman, sendo que esta técnica mostra-se sensível a mudanças na estrutura destes materiais. As análises Raman foram feitas com o equipamento RENISHAW IN VIA através de um laser de argônio com comprimento de onda de 514 nm (verde) do Laboratório de Materiais da UFSC.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações das diferentes amostras de nano e micropartículas de  $\text{MoS}_2$  sintetizadas pelo método hidrotérmico e solvotérmico. Em outra seção, será apresentada a caracterização de partículas híbridas de carbono e  $\text{MoS}_2$ . A produção e a caracterização de nanomateriais com controle de tamanho e forma não é simples, pois materiais nanométricos necessitam de equipamentos e teorias que nos permitam entender os resultados que estes equipamentos geram, ou seja, na caracterização de materiais nanométricos não são utilizadas protocolos padrões de análises.

A morfologia que apresentou a melhor estabilidade em óleos foi a nanoflor de  $\text{MoS}_2$ . Por isso a amostra MH03 foi submetida a um maior número de técnicas de caracterização. As outras morfologias descritas nesse trabalho apresentam um grande potencial para serem utilizadas como aditivo em óleos, porém precisam ser testadas.

Em seguida, serão apresentados os resultados das dispersões de nanopartículas de  $\text{MoS}_2$  nos óleos lubrificantes PROECO ISO VG5-1 e SUNISO 3GS utilizados em compressores herméticos. Em outra seção, serão apresentados os resultados dos ensaios tribológicos realizados em óleos para compressores herméticos aditivados com nanopartículas de  $\text{MoS}_2$ . E por fim, serão apresentados os resultados dos testes de vida, em compressores herméticos que foram montados com óleos aditivados com nanopartículas de  $\text{MoS}_2$ , realizados na empresa Embraco, seguindo a sua própria metodologia. O fluxograma da figura 4.1 apresenta a seqüência dos tópicos que serão descritos neste capítulo.

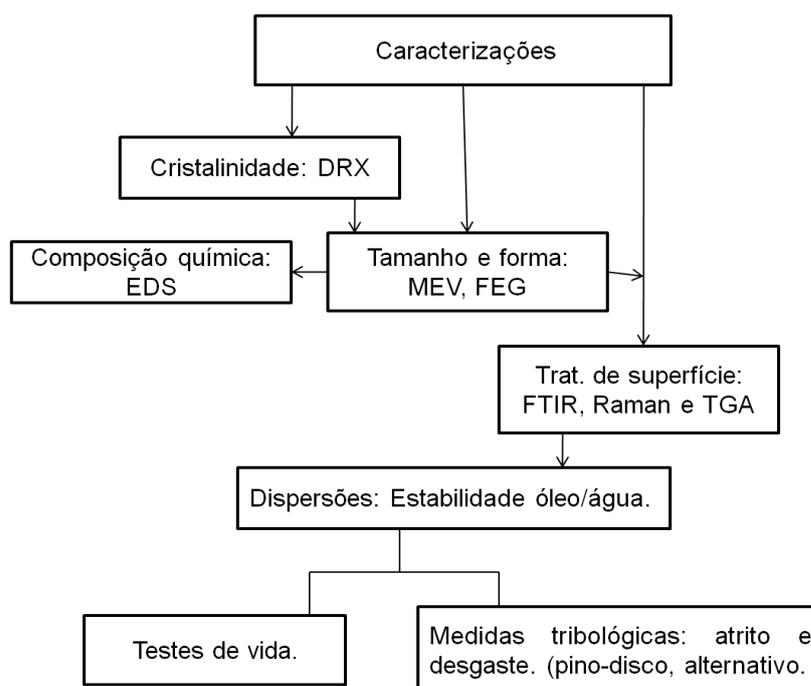


Figura 4.1. Fluxograma da seqüência dos tópicos que serão descritos no capítulo de resultados.

#### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO.

A tabela 4.1 mostra a morfologia e o tamanho obtido para cada síntese realizada pelo método hidrotérmico.

Tabela 4.1. Morfologia e tamanho para cada amostra do método hidrotérmico.

Amostra	Agente redutor	Agente modificador	Morfologia	Tamanho	Distância no eixo c (nm)	% da expansão
MH01	Hidroxilamina	-	Nanoflores	$\Phi = 300$ nm	0,951	55
MH02	Hidroxilamina	-	nanoflores	$\Phi = 250$ nm	0,660	7
MH03	Hidroxilamina	-	nanoflores	$\Phi = 250$ nm	0,660	7
MH04	Hidroxilamina	Dodecanotiol	nanoflores	$\Phi = 250$ nm	-	-
MH05	Hidroxilamina	-	Esférica	$\Phi = 80$ nm	0,893	45
MH06	Hipofosfito de sódio	-	Esférica	$\Phi = 100$ nm	0,921	50
MH07	Ditionito de sódio.	-	Esférica	$\Phi = 20$ nm	-	-
MH08	Hidroxilamina	DBS	Mista-nanoflores e nanobastões	$\Phi_{\text{nflores}}=600$ nm $e_{\text{nbastões}}=80$ nm $c_{\text{nbastões}}=700$ nm	0,670	9
MH09	Hidroxilamina	SDS	Esférica	$\Phi = 350$ nm	0,660	7
MH10	Hidroxilamina	CTAB	Esférica	$\Phi = 2,7$ $\mu\text{m}$	0	0
MH11	Hidroxilamina	PVP	Esférica	$\Phi = 90$ nm	0,921	50

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações realizadas para cada amostra apresentada na tabela 4.1.

##### 4.1.1. Amostra MH01

A figura 4.2 mostra a micrografia MEV e também o difratograma de raios X da amostra MH01. Pode-se observar na figura 4.2 (a) que a amostra é formada por agregados de nanoflores com diâmetros em torno de 300 nm. O difratograma (figura 4.2 (b)) apresenta linhas largas, típicas de um material nanoestruturado, que estão centradas nos ângulos  $9,5^\circ$ ,  $32,7^\circ$  e  $58,3^\circ$ . Essas linhas são características do 2H-MoS<sub>2</sub> e podem ser ajustadas através do cartão ICDD 00-006-0097. O pico centrado em  $9,5^\circ$  corresponde ao plano (002) que é perpendicular ao eixo c, além de ser largo ele também está deslocado em  $4,9^\circ$  para ângulos menores em relação ao cartão, esse deslocamento do pico está associado com a expansão do parâmetro de rede ao longo do eixo c, ou seja, ocorreu um pronunciado aumento da distância entre as lamelas, que para a amostra MH01 é de 0,951 nm e para a o 2H-MoS<sub>2</sub> referente ao cartão ICDD 00-006-0097 é de 0,615 nm, ou seja, a distância entre as lamelas da amostra MH01 é 55 % maior do que a do 2H-MoS<sub>2</sub>. Uma possível explicação para essa expansão no parâmetro de rede é que moléculas de águas devem estar adsorvidas entre as lamelas do MoS<sub>2</sub>, e por conseqüência aumentando a distância entre as lamelas.

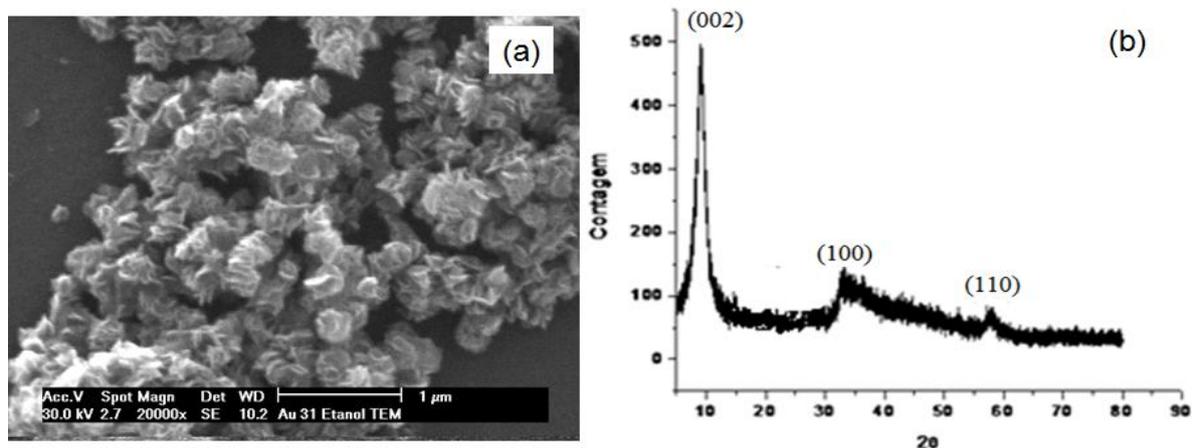


Figura 4.2 (a) imagem MEV da amostra MH01, que apresenta nanoflores de  $\text{MoS}_2$  com diâmetros em torno de 300 nm; (b) DRX da amostra MH01, que apresenta o perfil de um material nanoestruturado.

#### 4.1.2. Amostra MH02

A amostra MH02 foi sintetizada utilizando a mesma receita da amostra MH01, a única diferença vai ocorrer no tempo de reação que passou de 72 h para 24 h. O objetivo dessa redução no tempo é estudar a influência do tempo de reação na forma e no tamanho das partículas de  $\text{MoS}_2$ . Pode-se observar na imagem MEV da figura 4.3 (a) que a amostra apresenta a morfologia de nanoflores e com diâmetro aproximado de 250 nm. O difratograma da amostra MH02 (figura 4.3 (b)) apresenta linhas largas, típicas de um material nanoestruturado, que estão centradas nos ângulos  $13,2^\circ$ ,  $32,7^\circ$ ,  $39,5^\circ$  e  $58,3^\circ$ , essas linhas são características do  $2\text{H-MoS}_2$  e podem ser ajustadas através do cartão ICDD 00-006-0097. O pico centrado em  $13,2^\circ$  corresponde ao plano (002) que é perpendicular ao eixo c, além de ser largo ele também está deslocado em  $1,2^\circ$  para ângulos menores em relação ao cartão, ou seja, a distância entre as lamelas da amostra MH02 é 7 % maior do que a do  $2\text{H-MoS}_2$ .

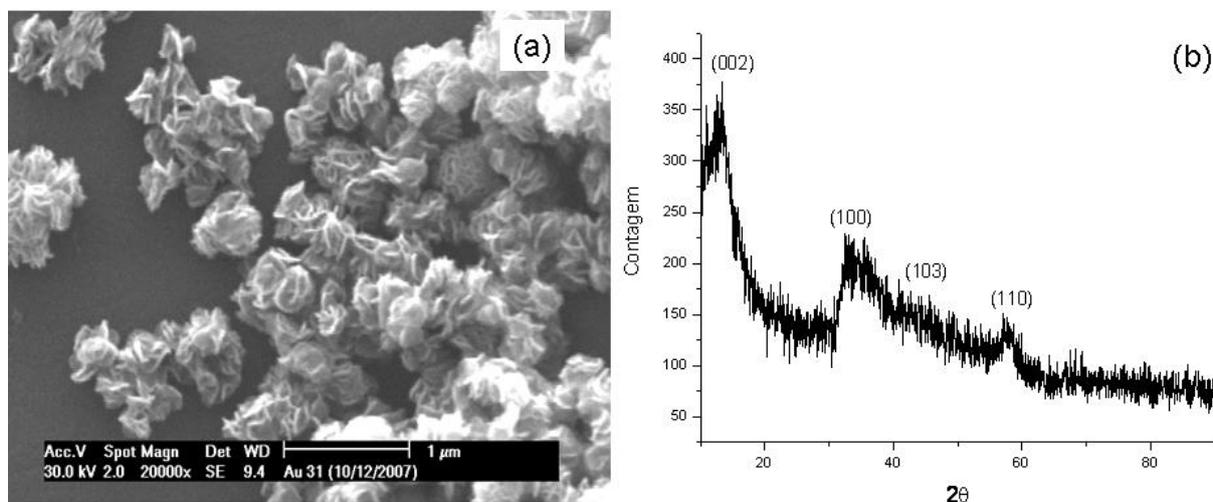


Figura 4.3 (a) imagem MEV da amostra MH02, mostra nanoflores de  $\text{MoS}_2$  com diâmetros em torno de 250 nm; (b) DRX da amostra MH02, apresenta o perfil de um material nanoestruturado.

### 4.1.3. Amostra MH03

Com objetivo de escalonar a produção de nanoflores e também estudar a evolução da nucleação e crescimento das partículas de  $\text{MoS}_2$ , optou-se em dobrar as concentrações de todos os reagentes da amostra MH02. Pode-se observar na imagem MEVEC da figura 4.4 (a) que a amostra MH03 apresenta nanoflores levemente aglomeradas e com diâmetros de aproximadamente de 250 nm. Já na figura 4.4 (b) pode-se observar com mais detalhes como as nanoplacas se organizaram para formar as nanoflores e que elas possuem uma espessura de aproximadamente 15 nm.

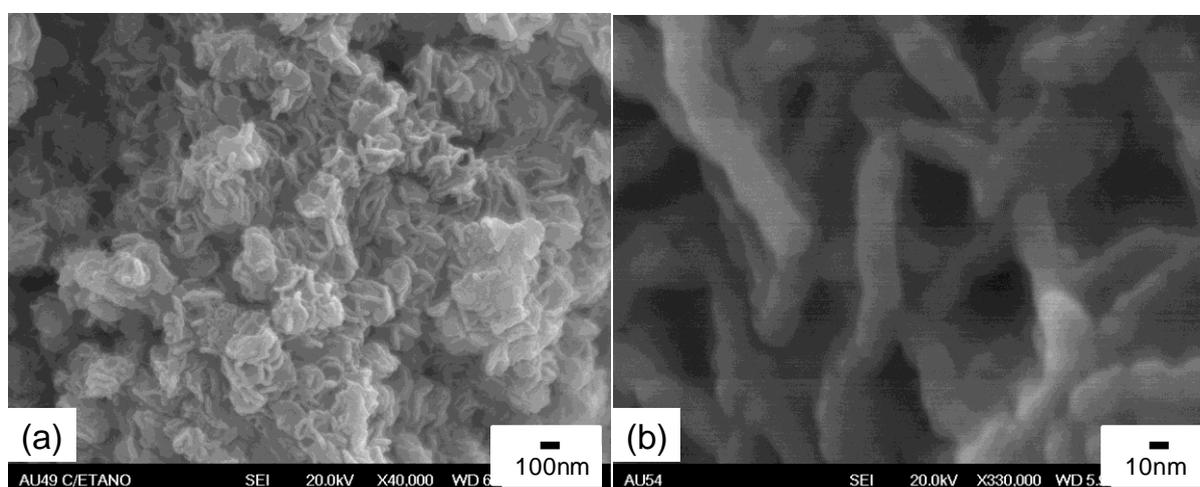


Figura 4.4 Imagem MEVEC da amostra MH03. (a) nanoflores de  $\text{MoS}_2$  com diâmetros em torno de 250 nm; (b) Detalhe de uma nanoflor, espessura da nanoplaca em torno de 15 nm.

A figura 4.5 mostra imagens de MEVEC da amostra MH03 que foi submetida a um tratamento térmico a 400 °C/2 h em fluxo de argônio. A figura 4.5 (a) apresenta uma imagem com menor magnificação, onde se pode observar que ocorreu a formação de dois tamanhos distintos de nanoflores, a maior com aproximadamente 600 nm e a menor com aproximadamente 250 nm. A figura 4.5 (b) representa uma imagem de maior magnificação da partícula maior, onde se pode observar a morfologia de nanoflores em que as nanoplacas possuem uma espessura de aproximadamente 30 nm. A figura 4.5 (c) apresenta uma imagem de maior magnificação das partículas menores, pode-se observar que as partículas aglomeraram e que a espessura das nanoplacas permaneceram em torno de 15 nm que a mesma espessura das nanoplacas antes do tratamento térmico.

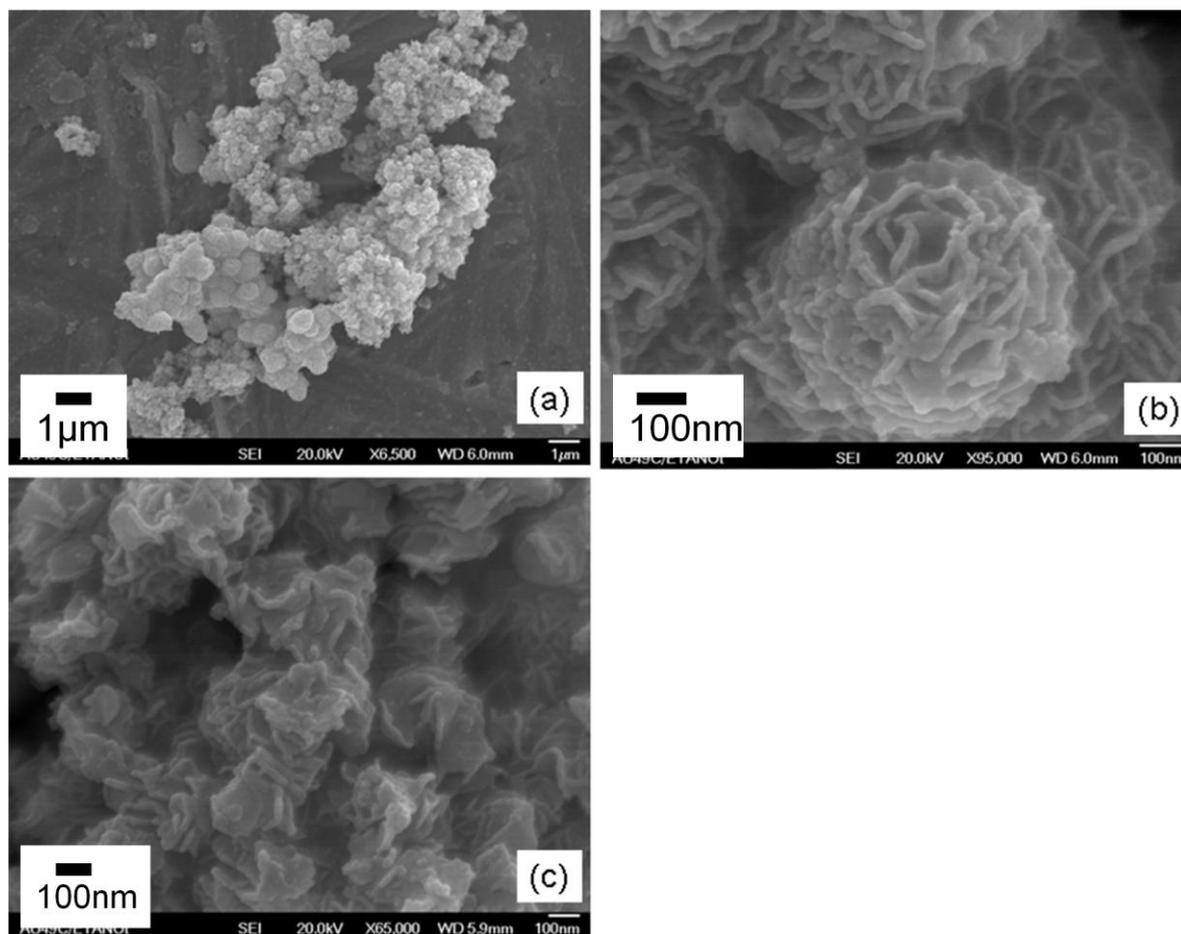


Figura 4.5. Imagens de MEVEC da amostra MH03 que foi submetida a um tratamento térmico a 400 °C/2 h em fluxo de argônio. (a) imagem com dois tamanhos distintos de nanoflores; (b) detalhe das nanoflores maiores com diâmetros de aproximadamente 600 nm; (c) detalhe das nanoflores menores com diâmetros de aproximadamente 250 nm.

A figura 4.6 mostra imagens de MET da amostra MH03 recém feita. Foi separada uma fração da amostra MH03, depois de lavada com etanol, e a grade de cobre revestida com carbono usada como porta amostra para o MET foi mergulhada e retirada dessa solução, “pescando” as nanopartículas. Na figura 4.6 (a) pode-se ver com detalhes a estrutura de uma única nanoplaca isolada, o que leva a pensar que o processo de estaqueamento das nanoplacas, para formação das nanoflores, aparentemente se dá na etapa de lavagem-secagem do material. A nanoplaca mostrada apresenta uma geometria fractal, com  $\approx 700$  nm no seu comprimento, largura de  $\approx 250$  nm e cuja espessura não foi possível medir diretamente, tendo em vista que o microscópio MET utilizado não dispunha de goniômetro para girar a amostra, mas que a julgar pelas contrates, acreditamos ter  $\approx 30$  nm.

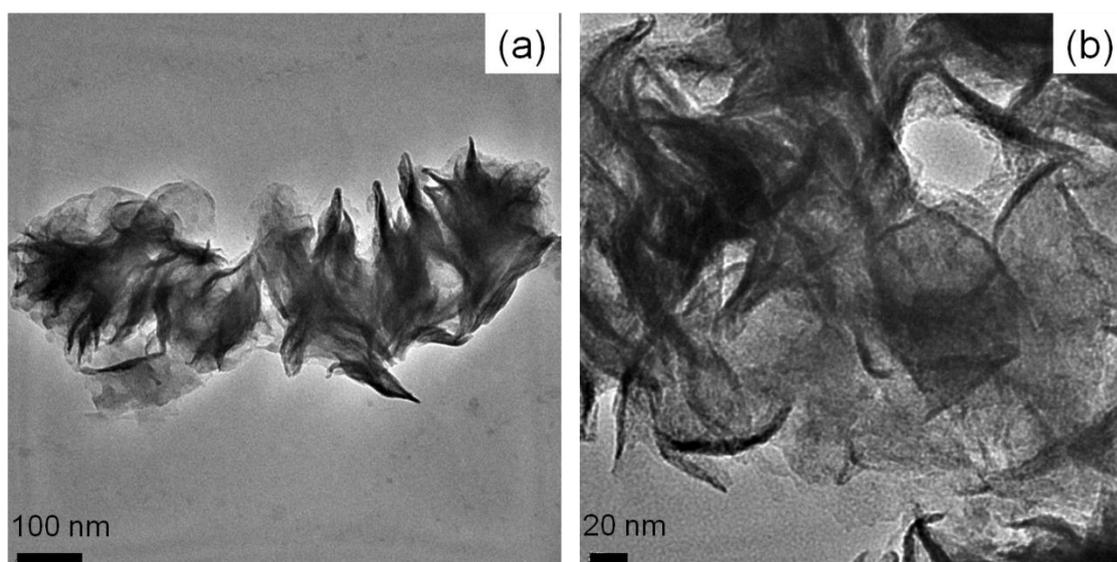


Figura 4.6. Imagens MET da amostra MH03. (a) nanoplaca isolada; (b) detalhe com maior magnificação da nanoplaca.

A figura 4.7 mostra dois difratogramas de raios X da amostra MH03, o primeiro da amostra recém feita e outro da amostra que foi tratada a 400 °C/2 h em fluxo de argônio. O difratograma da amostra MH03 (figura 4.7 (b)) apresenta linhas largas, típicas de um material nanoestruturado, que estão centradas nos ângulos 13,2°, 32,7°, 39,5° e 58,3°, essas linhas são características do 2H-MoS<sub>2</sub> e podem ser ajustadas através do cartão ICDD 00-006-0097. Os picos largos do difratograma, da amostra MH03 recém feita, vêm de encontro com as imagens MET (figura 4.6), onde se pode observar que as nanoplacas de MoS<sub>2</sub> estão aglomeradas e distribuídas de uma forma aleatória, ou seja, não possuem ordem de longo alcance. O pico centrado em 13,2° corresponde ao plano (002) que é perpendicular ao eixo c, além de ser largo ele também está deslocado em 1,2° para ângulos menores em relação ao cartão, esse deslocamento do pico está associado ao aumento da distância entre as lamelas, que para a amostra MH03 é de 0,660 nm e para a o 2H-MoS<sub>2</sub> referente ao cartão ICDD 00-006-0097 e de 0,615 nm, ou seja, a distância entre as lamelas da amostra MH03 é 7 % maior do que a do 2H-MoS<sub>2</sub>. O tratamento térmico 400 °C/2 h em fluxo de Ar define melhor o perfil do difratograma (figura 4.7 (b)) diminuindo em muito a largura de linha do plano (002), que agora está centrado no ângulo de 14,1° e também explicitando de forma clara o pico (100). A expansão das lamelas agora é de apenas 2 % em relação a fase 2H-MoS<sub>2</sub> o que informa que o empilhamento da lamelas é bem mais coerente. Apesar das nanoplacas conterem, nesse caso  $30 / 0,615 = 49$  lamelas, e na outra  $15 / 0,615 = 24$  lamelas, o empilhamento já se aproxima muito do sistema 2H ou 1T, com baixas tensões residuais como evidenciado pela resolução do pico (100).

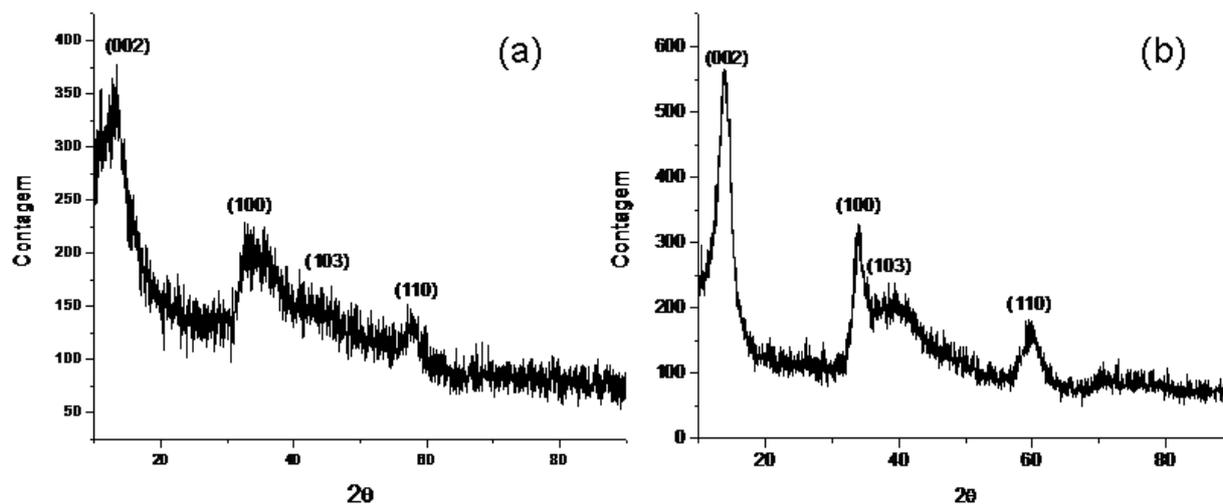


Figura 4.7. Difratoogramas da amostra MH03; (a) amostra recém feita, (b) amostra tratada a 400°C/2h em argônio.

A figura 4.8 apresenta o espectro de FTIR para a amostra MH03, que foi dividida em três frações e comparadas com o MoS<sub>2</sub> micrométrico comercial. A primeira fração é da amostra recém feita (figura 4.8 (a)), a segunda corresponde a fração que passou por um tratamento solvotérmico em etanol absoluto a 100 °C/2 h (figura 4.8 (b)) e a terceira fração foi submetida a um tratamento térmico a 400 °C/2 h em fluxo de argônio (figura 4.8 (c)). Pode-se observar, no espectro de FTIR da amostra que passou pelo tratamento solvotérmico em etanol (figura 4.8 (b)), que as bandas centradas em 3450 cm<sup>-1</sup> e principalmente a banda em 3140 cm<sup>-1</sup> diminuíram de intensidade em relação as mesmas bandas do espectro da fração recém feita (figura 4.8 (a)). Essas bandas estão associadas a grupos OH que apresentam pontes de hidrogênio que devem ser oriundas da água residual adsorvida entre as nanoplacas que formam as nanoflores, ou seja, ocorreu uma “desidratação” da amostra que passou pelo tratamento solvotérmico. A banda de absorção centrada em 3450 cm<sup>-1</sup> produzidas pela vibração das hidroxilas (pontes de hidrogênios) desaparece com o aumento da temperatura durante o tratamento térmico. Na alíquota tratada a 400 °C a banda desaparece completamente (figura 4.8 (c)). A banda S-Mo-S que ocorre em 387 cm<sup>-1</sup> está associada com a vibração na direção do plano basal, ou seja, é perpendicular ao eixo c [48]. A largura desta banda está relacionada com a cristalinidade da amostra. O 2H-MoS<sub>2</sub> cristalino possui uma banda bem estreita, já para o material mal cristalizado a banda é larga e no MoS<sub>2</sub> amorfo a banda praticamente não aparece no espectro de FTIR, o que também é observado na referência [49]. Pode-se observar que na amostra recém feita (figura 4.8 (a)) a banda característica do S-Mo-S não aparece, o que vêm de encontro com o DRX (figura 4.7 (a)) que é típico de um material mal cristalizado. Já na amostra tratada 400 °C/2 h em fluxo de argônio a banda do MoS<sub>2</sub> foi detectada em 387 cm<sup>-1</sup> (figura 4.8 (c)), menos intensa do que no espectro de 2H-

MoS<sub>2</sub> cristalino (figura 4.8 (d)). O que está coerente com o seu perfil de difração mostrada na figura 4.7 (b).

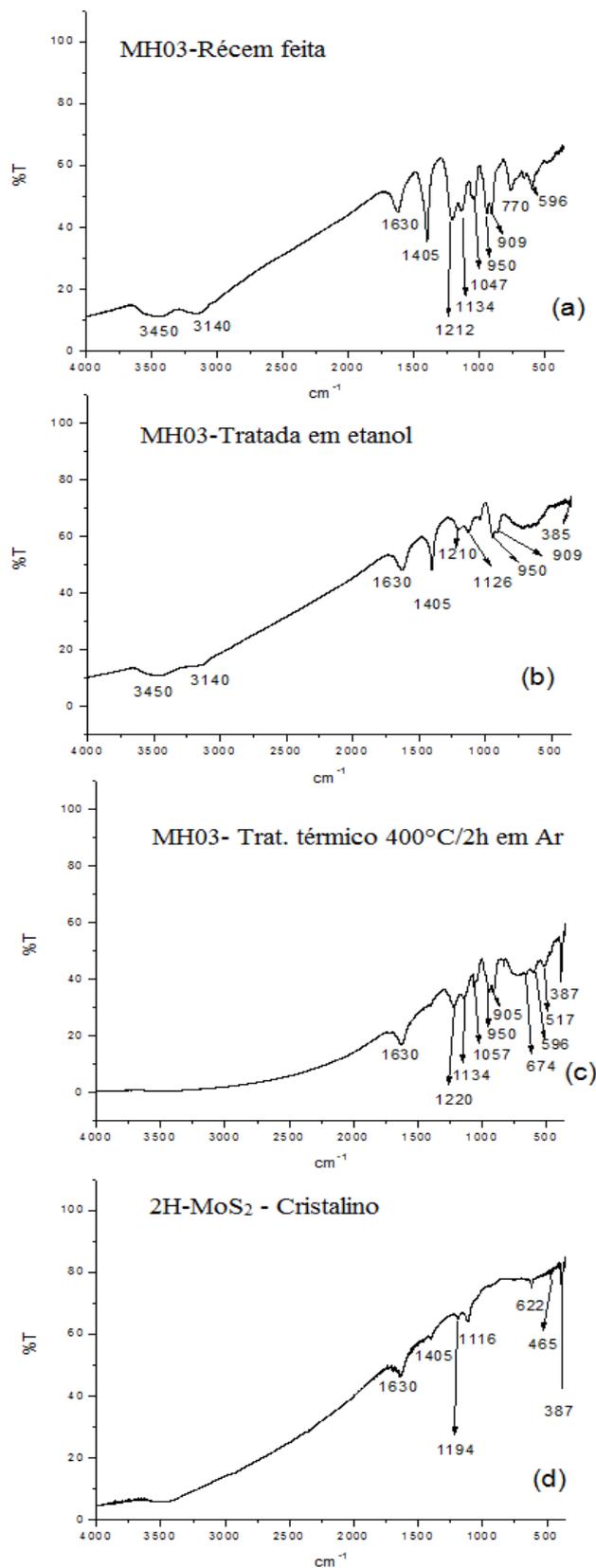


Figura 4.8. Espectros de infravermelho da amostra MH03; (a) Recém feita; (b) tratada na autoclave em etanol 100°C/2 h; (c) tratada a 400 °C/2 h em fluxo de Ar; (d) 2H-MoS<sub>2</sub> cristalino.

#### 4.1.04. Amostra MH04

A amostra MH04 foi sintetizada utilizando a mesma receita da amostra MH03, a única diferença é que foi adicionado dodecanotiol na solução.

Como o objetivo é dispersar as partículas em óleos, resolvemos funcionalizar as nanoflores com dodecanotiol. Pelo fato do dodecanotiol ter uma cauda com doze carbonos, esperamos que as suas moléculas se liguem fortemente com as nanopartículas de  $\text{MoS}_2$ , e que essa cauda possa interagir com as moléculas dos óleos lubrificantes melhorando assim a sua estabilização. O mecanismo de estabilização esperado é por ligações de van der Waals entre a cauda do dodecanotiol e as moléculas do óleo. A figura 4.9 representa a micrografia MEV da amostra MH04. Pode-se observar que a adição do dodecanotiol não alterou a morfologia das nanoflores em comparação com a amostra MH03 (figura 4.4).

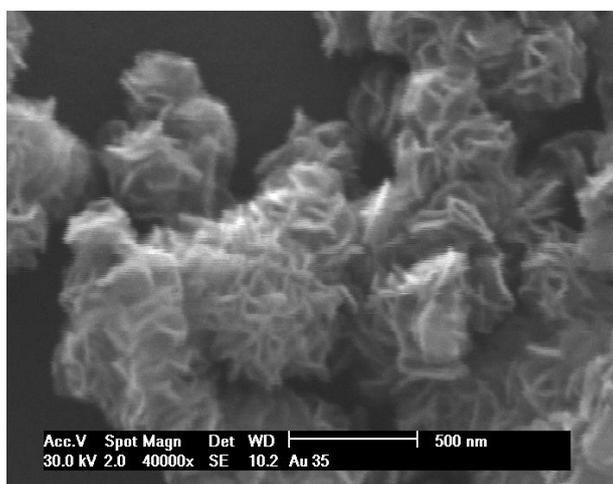


Figura 4.9. Micrografia MEV da amostra MH04, nanoflores funcionalizadas com dodecanotiol.

A figura 4.10 mostra dois espectros de FTIR, o primeiro referente ao dodecanotiol puro e o segundo representa a amostra MH04. Pode-se observar na figura 4.10 (a) que as bandas principais do dodecanotiol puro são os picos  $2925$  e  $2851 \text{ cm}^{-1}$ , e que são encontradas no espectro de FTIR da amostra MH04 (figura 4.10 (b)). Os picos  $2925$  e  $2851 \text{ cm}^{-1}$  são associados ao estiramentos assimétricos e simétricos, respectivamente referente aos agrupamentos  $-\text{CH}_2-$  do dodecanotiol [50]. Com isso pode-se concluir que as nanoflores ficaram ligadas com moléculas de dodecanotiol, ou seja, elas foram funcionalizadas.

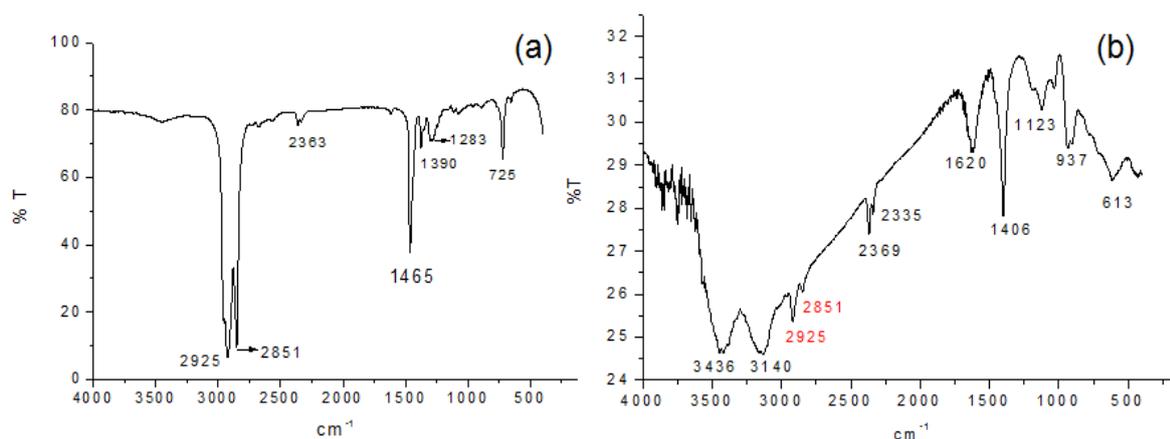


Figura 4.10 Espectros de IR. (a) IR do dodecanotiol puro; (b) IR da amostra MH04

#### 4.1.5. Amostra MH05

Com o objetivo de explorar novas alternativas de rotas para produção de nanopartículas de  $\text{MoS}_2$ , nessa amostra mudamos em relação a amostra MH01 a fonte de molibdênio do molibdato de amônio para o trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ). O  $\text{MoO}_3$  foi obtido através da oxidação do pó de molibdênio metálico em uma mufla a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h em atmosfera ambiente até atingir a cor característica do  $\text{MoO}_3$  que é um amarelo claro e caracterizado através da análise de DRX. Pode-se observar no difratograma da figura 4.11, que o pó de molibdênio metálico foi totalmente convertido na fase  $\text{MoO}_3$ , a qual foi indexada ao cartão ICDD 00-005-0506, sendo ela a única fase presente.

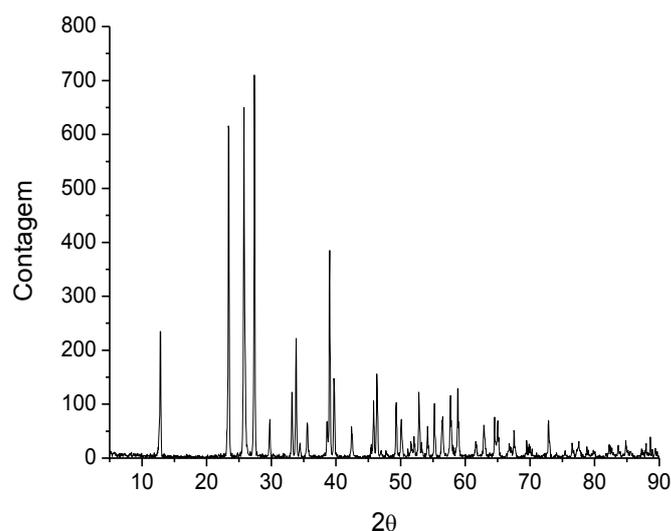


Figura 4.11. DRX do  $\text{MoO}_3$  resultante da oxidação do pó de Mo metálico.

A figura 4.12 mostra a micrografia MEV e também o difratograma de raios X da amostra MH05. Pode-se observar na figura 4.12 (a) que a amostra é formada por grandes blocos, como se fossem formados pela “sinterização” de partículas bem menores, de fato observa-se várias nanoestruturas com diâmetros de aproximadamente 80 nm recobrando a superfícies destes blocos. O difratograma da amostra (figura 4.12 (b)) mostra que se trata de um material nanométrico e altamente desordenado e com muita tensão de rede. Por isso os grandes blocos da micrografia podem ser interpretados como um material agregado formado por partículas nanométricas. O difratograma (figura 4.12 (b)) apresenta linhas largas, típicas de um material nanoestruturado, que estão centradas nos ângulos  $9,9^\circ$ ,  $32,7^\circ$  e  $58,3^\circ$ , essas linhas são características do  $2H-MoS_2$  e podem ser ajustadas através do cartão ICDD 00-006-0097. O pico centrado em  $9,9^\circ$  corresponde ao plano (002) que é perpendicular ao eixo c; além de ser largo ele também está deslocado em  $4,5^\circ$  para ângulos menores em relação ao cartão, ou seja, a distância entre as lamelas da amostra MH05 é 45 % maior do que a do  $2H-MoS_2$ .

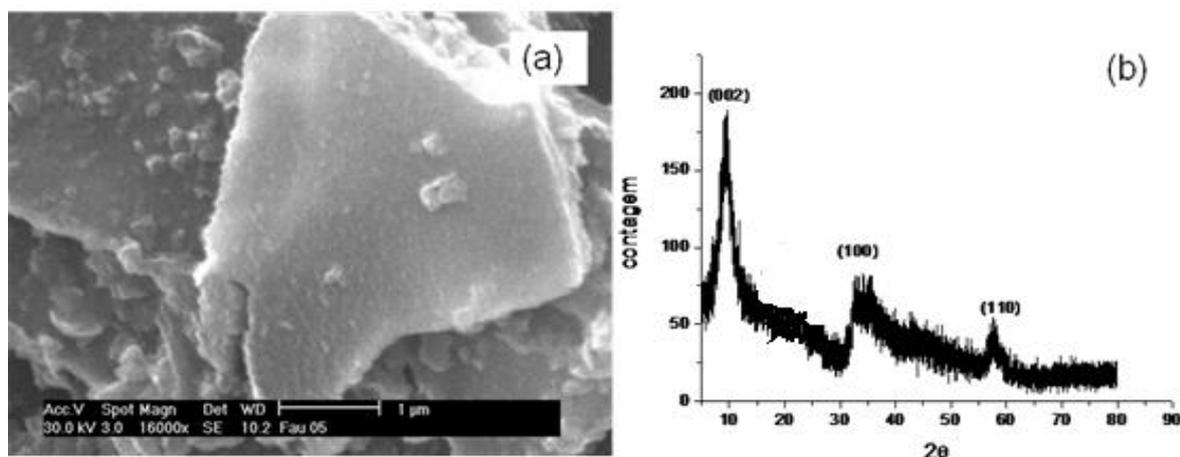


Figura 4.12 (a) imagem MEV da amostra MH05, que apresenta agregados de nanopartículas de  $MoS_2$  com diâmetros em torno de 80 nm; (b) DRX da amostra MH05, que apresenta o perfil de um material nanoestruturado.

#### 4.1.6. Amostra MH06

Na amostra MH06, mudamos em relação a amostra MH01, o agente redutor de hidroxilamina para o hipofosfito de sódio. A figura 4.13 mostra a micrografia MEV e também o difratograma de raios X da amostra MH06. Pode-se observar na figura 4.13 (a) que a amostra é formada por nanopartículas de  $MoS_2$  com diâmetro aproximado de 100 nm. O difratograma (figura 4.13 (b)) apresenta linhas largas, típicas de um material nanoestruturado, que estão centradas nos ângulos  $9,6^\circ$ ,  $32,7^\circ$  e  $58,3^\circ$ , essas linhas são características do  $2H-MoS_2$  e podem ser ajustadas através do cartão ICDD 00-006-0097. O pico centrado em

9,6° corresponde ao plano (002) que é perpendicular ao eixo c, além de ser largo ele também está deslocado em 4,8° para ângulos menores em relação ao cartão, ou seja, a distância entre as lamelas da amostra MH06 é 50 % maior do que a do 2H-MoS<sub>2</sub>.

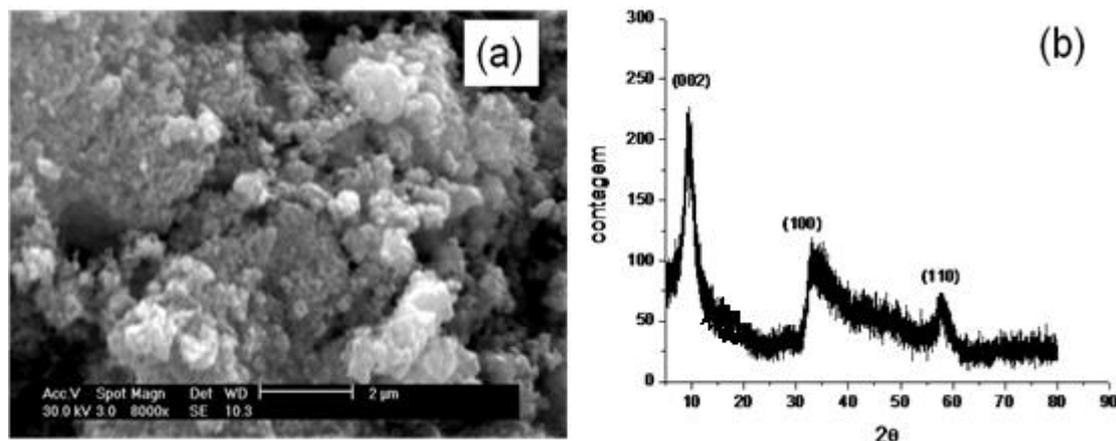


Figura 4.13 (a) imagem MEV da amostra MH06, mostra partículas de MoS<sub>2</sub> com diâmetros em torno de 100 nm; (b) DRX da amostra MH06, apresenta o perfil de um material nanoestruturado.

#### 4.1.7. Amostra MH07

Nessa amostra, mudamos em relação a amostra MH01, o agente redutor e a fonte de S para um único composto, que é o ditionito de sódio que fez tanto a função do agente redutor como também vai servir como fonte de S. A figura 4.14 mostra a micrografia MEV e também o difratograma de raios X da amostra MH07. Pode-se observar na figura 4.14 (a) que a amostra é formada por agregados de nanopartículas com diâmetro aproximado de 20 nm. O difratograma da amostra MH07 (figura 4.14 (b)) possui linhas bem alargadas típicas de um material amorfo a difração de raios X. Essas linhas muito largas estão associadas a uma grande distribuição na distância entre os planos cristalográficos, mostrando que de fato não existe ordem de longo alcance, ou em outras palavras é amorfo à difração de raios X.

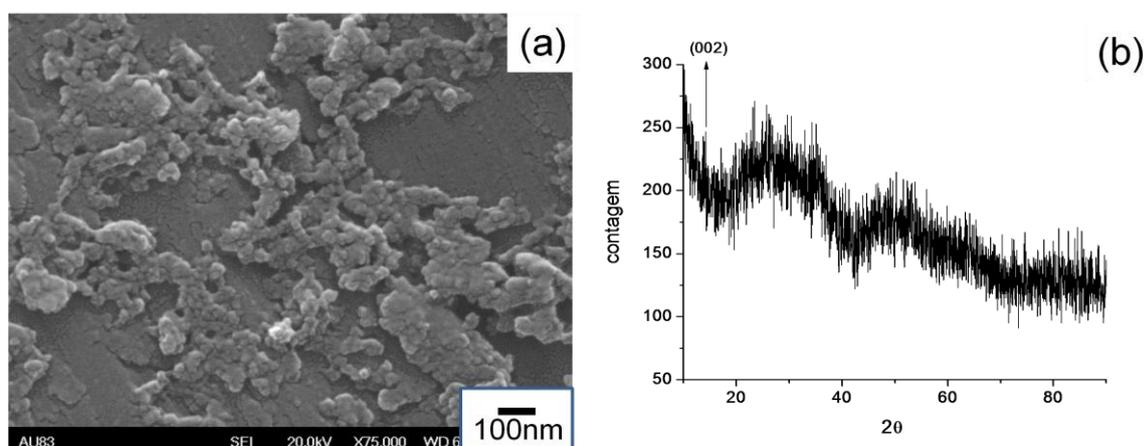


Figura 4.14 (a) imagem MEV da amostra MH07, mostra agregados de nanoesferas de MoS<sub>2</sub> com diâmetros em torno de 20 nm; (b) DRX da amostra MH07, apresenta o perfil de um material amorfo.

#### 4.1.8. Amostra MH08

A amostra MH08 foi sintetizada utilizando a mesma receita da amostra MH01, a única diferença é que foi acrescentado na solução o agente modificador DBS que é um surfactante aniônico. A figura 4.15 mostra a micrografia MEV e também um difratograma de raios X da amostra MH08. Pode-se observar na micrografia MEV da amostra MH08 (figura 4.15 (a)) que ocorreu formação de dois tipos de partículas; nanoflores com diâmetros em torno de 600 nm e nanobastões de MoS<sub>2</sub> com espessura em torno de 80 nm e comprimentos em torno de 700 nm. O difratograma (figura 4.15 (b)) apresenta linhas largas, típicas de um material nanoestruturado, que estão centradas nos ângulos 13,3°, 32,7° e 58,3°, essas linhas são características do 2H-MoS<sub>2</sub> e podem ser ajustadas através do cartão ICDD 00-006-0097. O pico centrado em 13,3° corresponde ao plano (002) que é perpendicular ao eixo c, além de ser largo ele também está deslocado em 1,1° para ângulos menores em relação ao cartão, ou seja, a distância entre as lamelas da amostra MH08 é 9 % maior do que a do 2H-MoS<sub>2</sub>. Portanto a inclusão do DBS na síntese provoca o surgimento de nanobastões concomitante com nanoflores, indicando uma mudança significativa na cinética e no crescimento dos nanocristais e com isso mudando profundamente a morfologia.

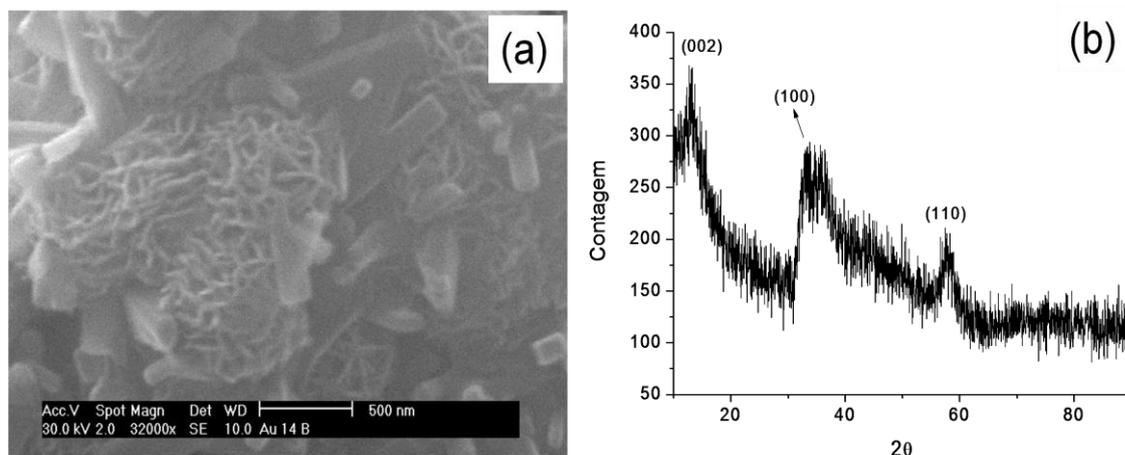


Figura 4.15. (a) imagem MEV da amostra MH08, mostra dois tipos de partículas; nanoflores com diâmetros em torno de 600 nm e nanobastões de MoS<sub>2</sub> com espessura em torno de 80 nm e comprimentos em torno de 700 nm; (b) DRX da amostra MH08, apresenta o perfil de um material nanoestruturado.

#### 4.1.9. Amostra MH09

A amostra MH09 foi sintetizada utilizando a mesma receita da amostra MH01, a única diferença é que foi acrescentado na solução o agente modificador SDS que é um surfactante aniônico. A figura 4.16 mostra a micrografia MEV e também o difratograma de raios X da

amostra MH09. Pode-se observar na figura 4.16 (a) que a amostra é formada por aglomerados de nanopartículas com diâmetro aproximado de 350 nm. O difratograma da amostra MH09 (figura 4.16 (b)) apresenta linhas largas, típicas de um material nanoestruturado, que estão centradas nos ângulos  $13,4^\circ$ ,  $32,7^\circ$ ,  $39,5^\circ$  e  $58,3^\circ$ , essas linhas são características do 2H-MoS<sub>2</sub> e podem ser ajustadas através do cartão ICDD 00-006-0097. O pico centrado em  $13,4^\circ$  corresponde ao plano (002) que é perpendicular ao eixo c, além de ser largo ele também está deslocado em  $1^\circ$  para ângulos menores em relação ao cartão, ou seja, a distância entre as lamelas da amostra MH09 é 7 % maior do que a do 2H-MoS<sub>2</sub>.

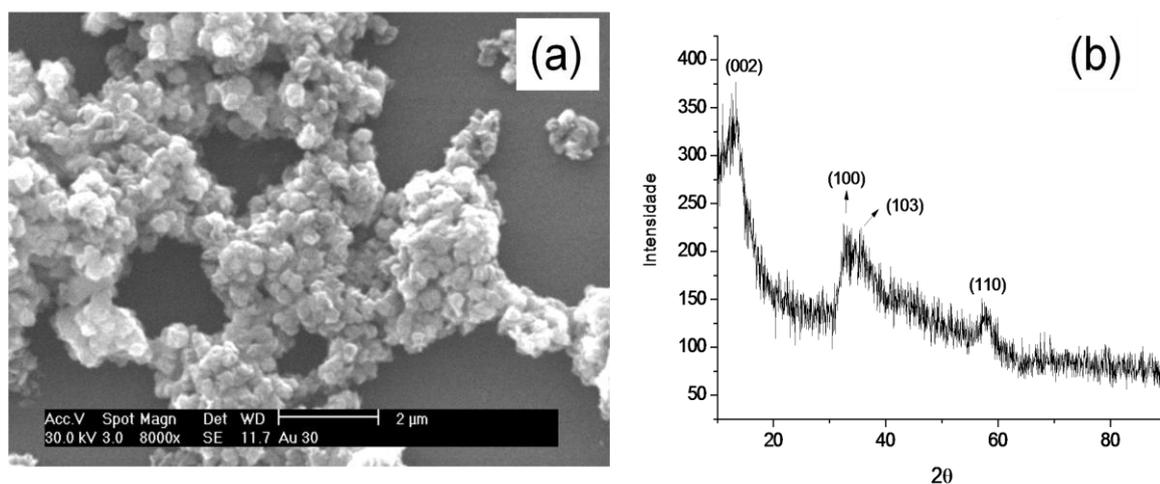


Figura 4.16 (a) imagem MEV da amostra MH09, mostra partículas de MoS<sub>2</sub> com diâmetros em torno de 350 nm; (b) DRX da amostra MH09, apresenta o perfil de um material nanoestruturado.

#### 4.1.10. Amostra MH10

A amostra MH10 foi sintetizada utilizando a mesma receita da amostra MH01, as únicas diferenças são; foi acrescentado na solução o agente modificador CTAB que é um surfactante catiônico e também na temperatura e no tempo de síntese que passou de  $160^\circ\text{C}/72\text{ h}$  para  $190^\circ\text{C}/24\text{ h}$ . O incremento na temperatura da síntese foi necessário, já que a  $160^\circ\text{C}/24\text{ h}$  o rendimento do processo se mostrou muito baixo. Pode-se observar na imagem MEV da figura 4.17 (a) que a amostra apresenta esferas agregadas e com diâmetro aproximado de  $2,50\ \mu\text{m}$ . O difratograma da amostra MH10 (figura 4.17 (b)) apresenta linhas largas, típicas de um material nanoestruturado, que estão centradas nos ângulos  $14,4^\circ$ ,  $32,7^\circ$ ,  $39,5^\circ$  e  $58,3^\circ$ , essas linhas são características do 2H-MoS<sub>2</sub> e podem ser ajustadas através do cartão ICDD 00-006-0097. O pico centrado em  $14,4^\circ$  corresponde ao plano (002)

que é perpendicular ao eixo c. Ou seja, aqui não houve expansão das lamelas ao longo do eixo c, como nos casos anteriores. O aumento da temperatura de síntese de 160 °C para 190 °C favoreceu a cristalinidade da amostra. Isso também fica evidenciado observando os picos 32,7° (100) e 39,5° (103) que estão melhor resolvidos, o que é coerente com o aumento da cristalinidade.

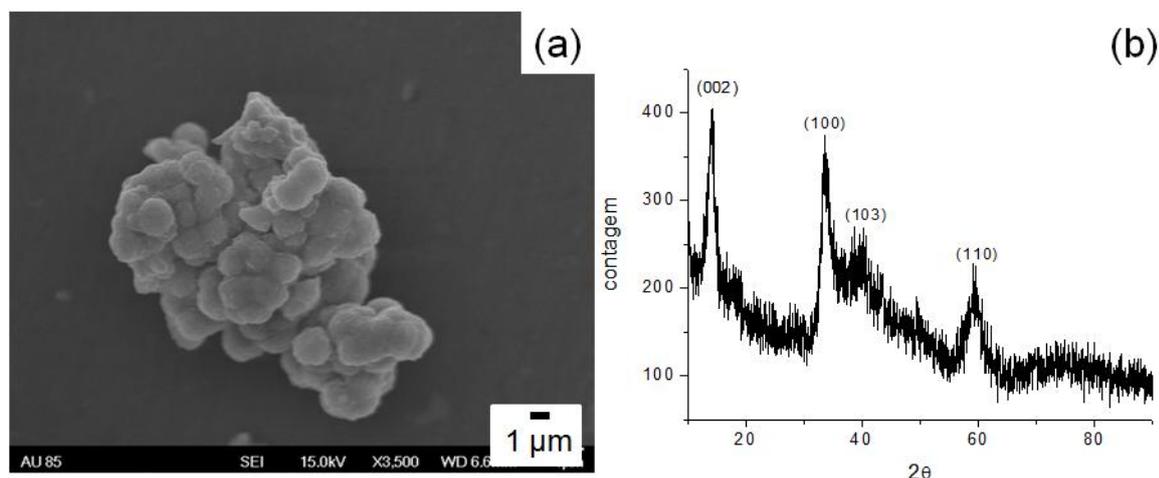


Figura 4.17 (a) imagem MEV da amostra MH10, mostra partículas de MoS<sub>2</sub> com diâmetros em torno de 2,50 µm; (b) DRX da amostra MH10, apresenta o perfil de um material nanoestruturado.

#### 4.1.11. Amostra MH11

A amostra MH11 foi sintetizada utilizando a mesma receita da amostra MH01, as únicas diferenças são; foi acrescentado na solução o agente modificador PVP que é um polímero e também o tempo de síntese passou de 72 h para 24 h. A figura 4.18 mostra a micrografia MEV e também o difratograma de raios X da amostra MH11. Pode-se observar na figura 4.18 (a) que a amostra é formada por nanoesferas com diâmetros em torno de 90 nm. O difratograma da amostra MH11 (figura 4.18 (b)) apresenta linhas largas, típicas de um material nanoestruturado, que estão centradas nos ângulos 9,6°, 32,7°, e 58,3°, essas linhas são características do 2H-MoS<sub>2</sub> e podem ser ajustadas através do cartão ICDD 00-006-0097. O pico centrado em 9,6° corresponde ao plano (002) que é perpendicular ao eixo c, além de ser largo ele também está deslocado em 4,8° para ângulos menores em relação ao cartão, ou seja, a distância entre as lamelas da amostra MH11 é 50 % maior do que a do 2H-MoS<sub>2</sub>.

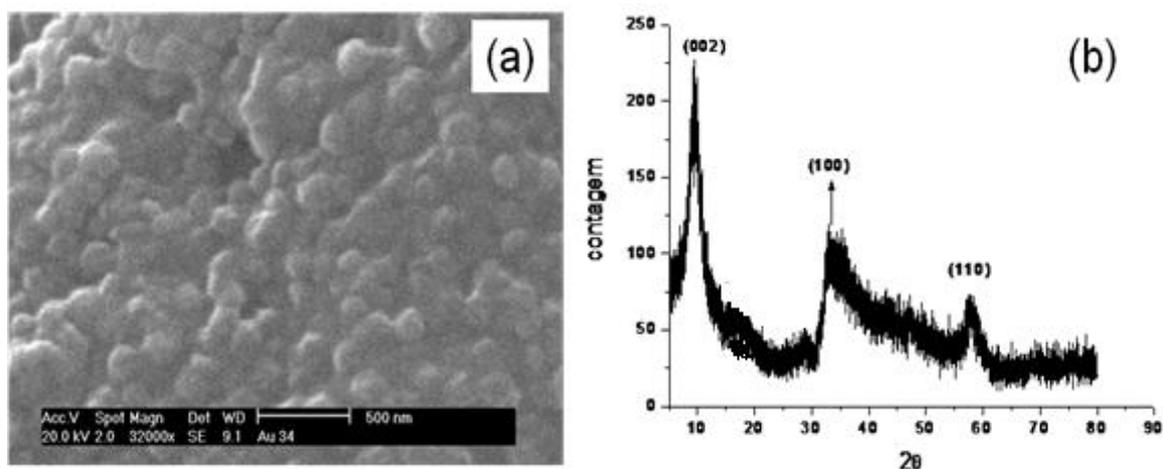


Figura 4.18 (a) imagem MEV da amostra MH11, mostra partículas de  $\text{MoS}_2$  com diâmetros em torno de 100 nm; (b) DRX da amostra MH11, apresenta o perfil de um material nanoestruturado.

#### 4.2. RESULTADOS DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS PELO METODO SOLVOTÉRMICO.

Como o intuito é dispersar essas partículas em óleo, o objetivo aqui é sintetizar as nanopartículas diminuindo a quantidade de água, ou até mesmo sintetizar em um solvente que não seja água.

A tabela 4.2 apresenta a morfologia e o tamanho obtido para cada síntese realizada pelo método solvotérmico.

Tabela 4.2. Morfologia e tamanho para cada amostra do método solvotérmico.

Amostra	Agente redutor	Agente modificador	Morfologia	Tamanho	Distância no eixo c (nm)	% da expansão
MS01	Hidroxilamina	Etanol	Mista- esferas e nanobastões	$\Phi_{\text{esf}}=2,50 \mu\text{m}$ , $\Phi_{\text{nbastões}}=80 \text{ nm}$	0,632	3,0
MS02	Hidroxilamina	Etanol	Esferas	$\Phi_{\text{esf}}= 0,5 - 2,0 \mu\text{m}$	-	-
MS03	Ditionito de sódio.	Etanol	Esferas e nanobastões	$\Phi_{\text{esf}}=1,50 \mu\text{m}$ , $\Phi_{\text{nbastões}}=400 \text{ nm}$	-	-
MS04	Etileno diamina	Etileno diamina	Esferas	$\Phi_{\text{esf}}= 0,5 - 2,0 \mu\text{m}$	0,632	3,0
MS05	Etileno diamina		Esferas	$\Phi= 30 \text{ nm}$	-	-
MS06	Etileno diamina	PEG4000	Esferas	$\Phi_{\text{esf}}= 1,0 - 5,0 \mu\text{m}$	0,632	3,0

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações realizadas para cada amostra apresentada na tabela 4.2.

##### 4.2.1. Amostra MS01

Nessa amostra, a única diferença para o protocolo da amostra MH01, é que foi utilizado como solvente uma mistura entre água e etanol na proporção de 67,0 % : 33,3 %, em vez de utilizar somente água pura como solvente.

Na figura 4.19 (a) pode-se observar duas morfologias bem distintas: uma é formada por esferas com diâmetros em torno de 2,5  $\mu\text{m}$  bastante agregadas; a outra morfologia é de nanobastões com espessura estimada de 80 nm e que aparecem tanto germinadas nas esferas como nos interstícios delas. Por se apresentarem germinadas, não foi possível estimar seus comprimentos, mas que aparentemente podem chegar a  $\pm 1,0 \mu\text{m}$ . Adicionando etanol na solução a morfologia da amostra MS01 mudou sensivelmente em comparação com a amostra MH01, que eram nanoflores de 300 nm, passou para uma morfologia mista entre esferas e bastões de  $\text{MoS}_2$  na amostra MS01. A imagem com maior aumento da amostra MS01 (figura 4.19 (b)) mostra com maiores detalhes os nanobastões de  $\text{MoS}_2$ . O etanol tem uma constante dielétrica menor o que vai implicar em alterar a solubilidade dos reagentes, com isso mudando a cinética de formação e crescimento das partículas, alterando também sua morfologia.

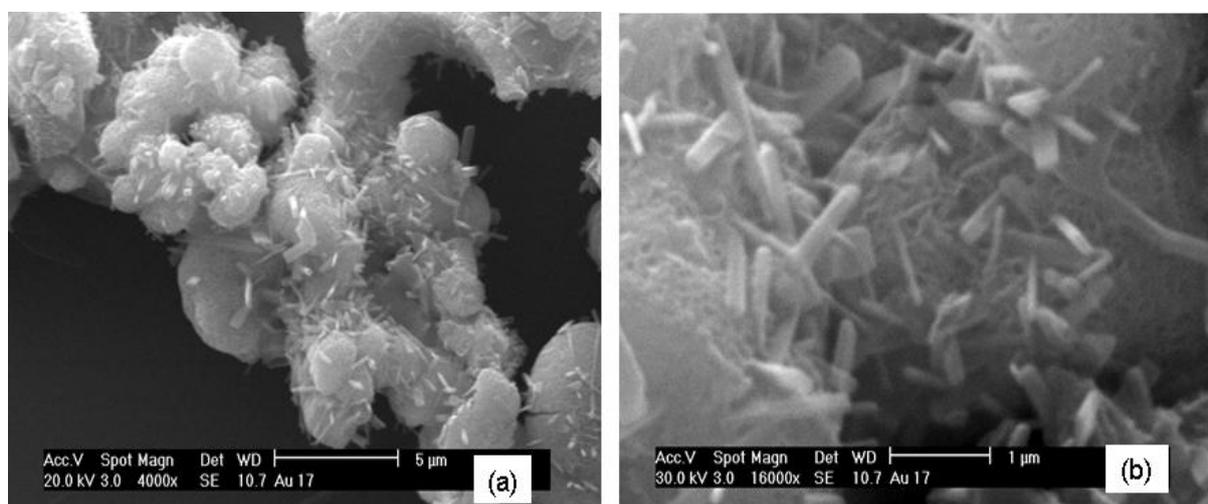


Figura 4.19 Imagem MEV da amostra MS01. (a) esferas agregadas com  $\Phi \approx 2,5 \mu\text{m}$  e nanobastões com espessura de 80 nm; (b) detalhe dos nanobastões.

O difratograma da amostra MS01 recém feita (figura 4.20) apresenta linhas largas, típicas de um material nanoestruturado, que estão centradas nos ângulos  $14,0^\circ$ ,  $32,8^\circ$ ,  $39,6^\circ$  e  $58,3^\circ$  essas linhas são características do  $2\text{H-MoS}_2$  e podem ser ajustadas através do cartão ICDD 00-006-0097. O pico centrado em  $14,0^\circ$  corresponde ao plano (002) (perpendicular ao eixo c), além de ser largo ele também está deslocado em  $0,3^\circ$  para ângulos menores em relação ao cartão, esse deslocamento do pico está associado ao aumento da distância entre as lamelas, que para a amostra MS01 é de 0,632 nm e para a o  $2\text{H-MoS}_2$  referente ao cartão ICDD 00-006-0097 e de 0,615 nm, ou seja, a distância entre as lamelas da amostra MS01 é 3 % maior do que a do  $2\text{H-MoS}_2$ .

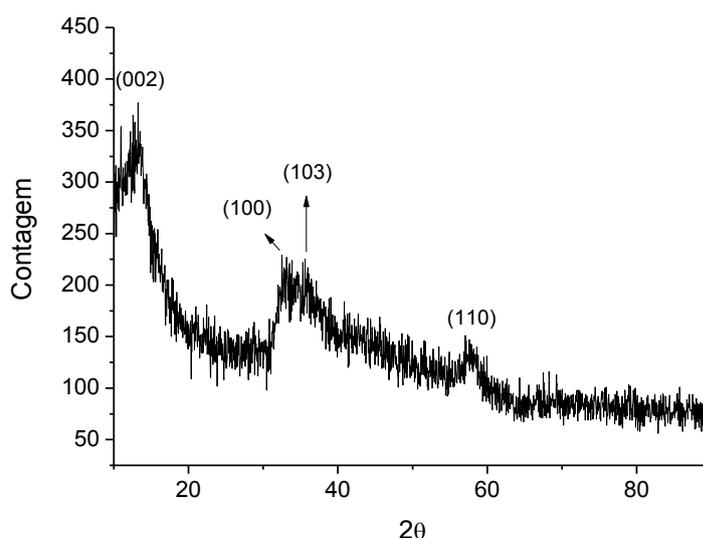


Figura 4.20. Difratoograma da amostra MS01 recém feita.

#### 4.2.2. Amostra MS02

A amostra MS02 foi sintetizada utilizando o mesmo protocolo da amostra MS01, a única diferença vai ocorrer na proporção de etanol usada como solvente. Aqui será utilizada uma proporção de 50 % de água : 50 % etanol. A figura 4.21 apresenta duas imagens MEV da amostra MS02, onde pode-se observar na figura 4.21 (a) a existência de dois tipos de tamanhos de partículas, uma formada por esferas maiores (micrométricas) envolvidas por esferas com diâmetro aproximado de 85 nm. Já a figura 4.21 (b) traz um detalhe das esferas maiores, onde pode-se observar que elas são lisas e possuem diversos diâmetros que variam de 0,500 até 2,000  $\mu\text{m}$ .

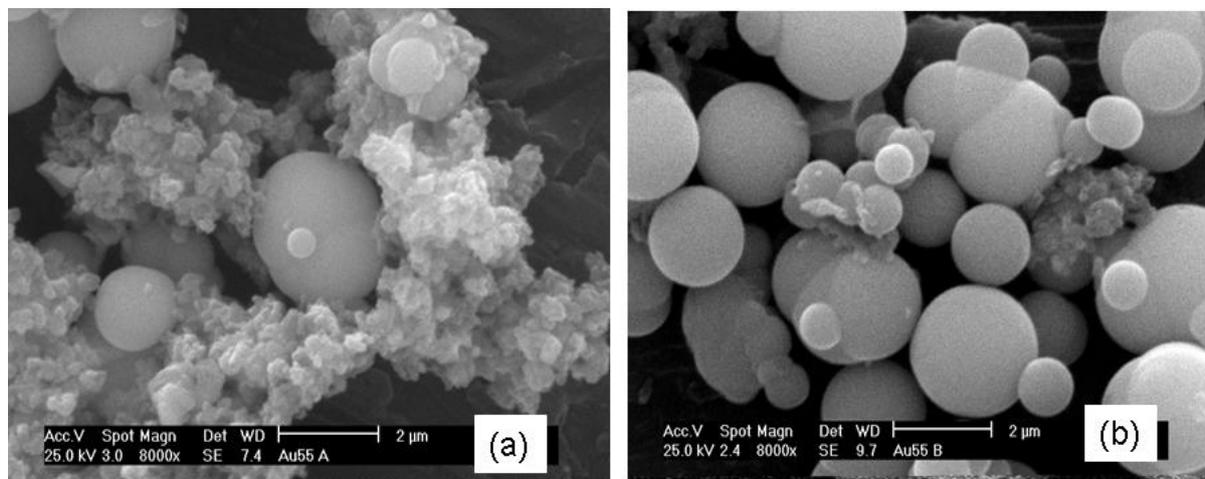


Figura 4.21. Imagem MEV da amostra MS02. (a) nanopartículas com  $\Phi \approx 80$  nm; (b) esferas onde o diâmetro pode variar de 0,500 até 2,000  $\mu\text{m}$ .

A figura 4.22 mostra o difratograma da amostra MS02 recém feita, pode-se observar que as linhas que correspondem aos ângulos  $14,5^\circ$ ,  $29,5^\circ$ ,  $36,6^\circ$ ,  $39,4^\circ$ ,  $44,1^\circ$ ,  $49,0^\circ$ ,  $55,9^\circ$  e  $62,8^\circ$  são linhas características do  $2H-MoS_2$  ajustadas pelo cartão ICSD 00-006-0097, já as linhas que correspondem aos ângulos  $12,0^\circ$ ,  $22,0^\circ$  e  $26,6^\circ$  são linhas características do  $MoO_3$  ajustadas através do cartão ICSD 01-085-2405. Como o processo de formação do  $MoS_2$  passa pelo óxido de molibdênio o  $MoO_3$ , que aparece no difratograma, pode-se concluir que a reação foi incompleta e que teríamos que aumentar o tempo ou a temperatura do processo. Estes detalhes deverão ser abordados em trabalhos futuros. Entretanto já fica evidenciado que a forma e tamanho das partículas de  $MoS_2$  depende fortemente da relação entre água : etanol usado como solvente.

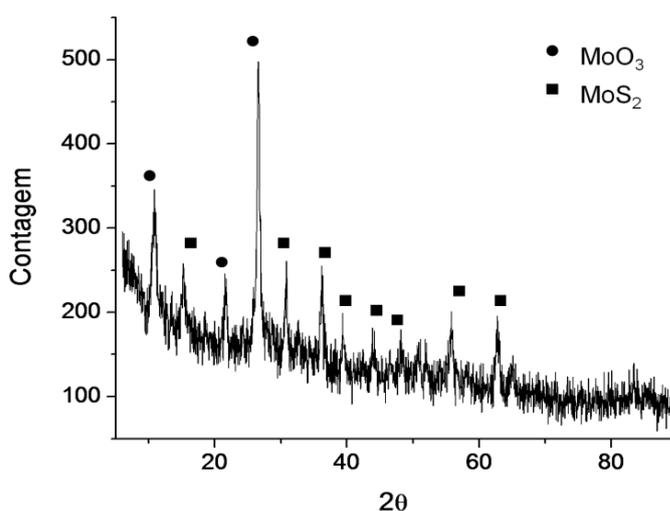


Figura 4.22. Difratograma da amostra MS02 recém feita.

### 4.2.3. Amostra MS03

A amostra MS03 foi sintetizada em uma mistura de água com etanol na proporção de 1:1 e o agente redutor utilizado foi o diotinito de sódio, que também vai servir como fonte de enxofre, porém mantendo a mesma concentração molar de enxofre da amostra MS02. A figura 4.23 mostra duas imagens MEV da amostra MS03, onde, pode-se observar na figura 4.23 (a) a predominância de dois tipos de estruturas, umas esferas grandes com diâmetros de aproximadamente  $1,5 \mu m$  co-existindo com microtubos ocos com diâmetros que variam de  $0,5$  até  $2 \mu m$  e comprimentos da ordem  $20 \mu m$ . A figura 4.23 (b) traz um detalhe de um microtubo, deixando claro sua natureza oca, permitindo estimar a espessura da sua parede em aproximadamente de  $50 nm$ .

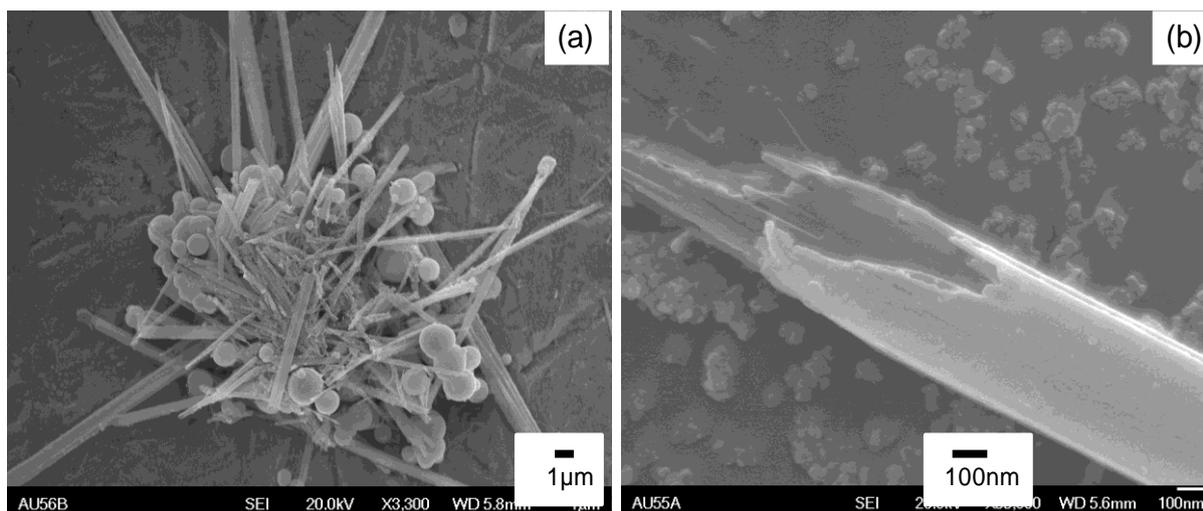


Figura 4.23. Imagens MEVEC da amostra MS03. (a) esferas com  $\Phi \approx 1,5 \mu\text{m}$  e tubos com  $d \approx 0,5-2 \mu\text{m}$  e  $c \approx 20 \mu\text{m}$ ; (b) detalhe da estrutura oca do tubo.

A figura 4.24 traz o difratograma da amostra MS03 recém feita, pode-se observar que as linhas que correspondem aos ângulos  $14,5^\circ$ ,  $29,5^\circ$ ,  $36,6^\circ$ ,  $39,4^\circ$ ,  $44,1^\circ$ ,  $49,0^\circ$ ,  $55,9^\circ$  e  $62,8^\circ$  são linhas características do  $2\text{H-MoS}_2$  ajustadas pelo cartão ICSD 00-006-0097, já as linhas que correspondem aos ângulos  $12,0^\circ$ ,  $22,0^\circ$  e  $26,6^\circ$  são linhas características do  $\text{MoO}_3$  ajustadas através do cartão ICSD 01-085-2405. Como o processo de formação do  $\text{MoS}_2$  passa pelo óxido de molibdênio, possivelmente o  $\text{MoO}_3$  que aparece no difratograma é consequência da falta de energia (tempo/ temperatura) que faltou dar ao sistema ou que o enxofre liberado pelo ditionite não fosse suficiente para converter todo o  $\text{MoO}_3$  em  $\text{MoS}_2$ .

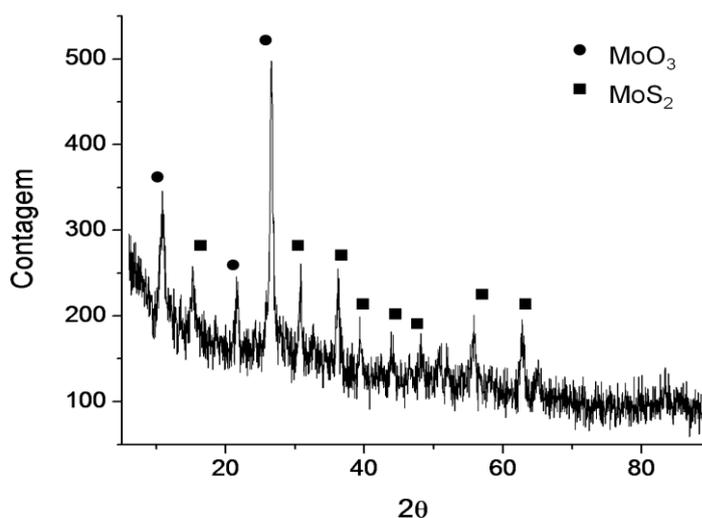


Figura 4.24. Difratograma da amostra MS03 recém feita.

#### 4.2.4. Amostra MS04

Todas as sínteses realizadas anteriormente o solvente usado era água pura ou uma mistura de água e etanol. No intuito de estudar a variação do tamanho e da morfologia das partículas de  $\text{MoS}_2$ , nessa amostra resolvemos retirar toda a água da síntese e utilizar solvente orgânico, o solvente utilizado foi a etileno diamina pura. A etileno diamina está funcionando como solvente e agente redutor. Para isso que isso ocorra a temperatura da síntese teve que ser aumentado para  $180\text{ }^\circ\text{C}$  (mantendo o tempo em 24 h). A figura 4.25 mostra uma imagem MEV da amostra MS04 recém feita, onde, pode-se observar a formação de esferas com diâmetros que variam de  $0,90$  até  $2,50\text{ }\mu\text{m}$ .

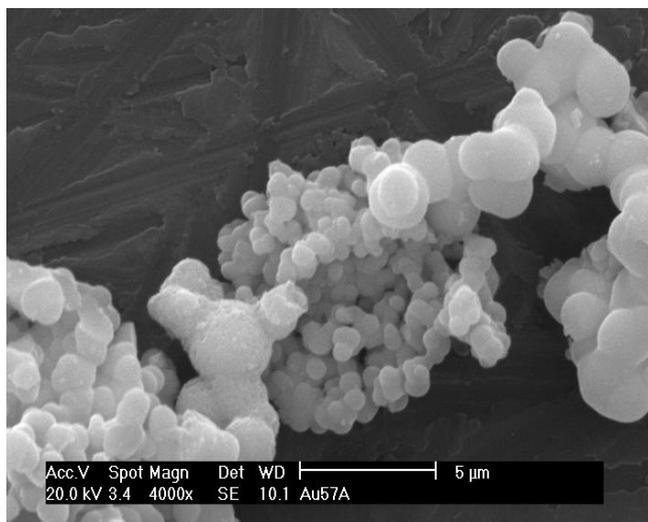


Figura 4.25. Imagem MEV da amostra MS04. Esferas com diâmetros que variam de  $0,90$  até  $2,50\text{ }\mu\text{m}$ .

O difratograma de raios X da amostra MS04 recém feita e tratada termicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h em fluxo de argônio estão representados na figura 4.26. O difratograma da amostra recém feita (figura 4.26 (a)) apresenta a característica de um material amorfo a difração de raios X. A etileno diamina deve estar adsorvida entre as lamelas de  $\text{MoS}_2$  não permitindo o empilhamento coerente da lamelas, e com isso o perfil de DRX aparece como o de um material amorfo. Já na amostra que foi submetida ao tratamento térmico (figura 4.26 (b)) pode-se observar que as linhas que correspondem aos ângulos  $14,1^\circ$ ,  $33,4^\circ$ ,  $36,0^\circ$  e  $58,4^\circ$  são linhas características do  $2\text{H-MoS}_2$  ajustadas pelo cartão ICSD 00-006-0097, já as linhas que correspondem aos ângulos  $26,1^\circ$  e  $53,7^\circ$  são linhas características do  $\text{MoO}_3$  ajustadas através do cartão ICSD 01-085-2405. Possivelmente o  $\text{MoO}_3$  se formou devido à uma contaminação na linha do gás com ar ambiente. A evaporação térmica das moléculas de etileno diâmina adsorvida entre as lamelas permitem que elas comecem apresentar um empilhamento coerente com a definição dos principais picos de DRX do  $2\text{H-MoS}_2$ .

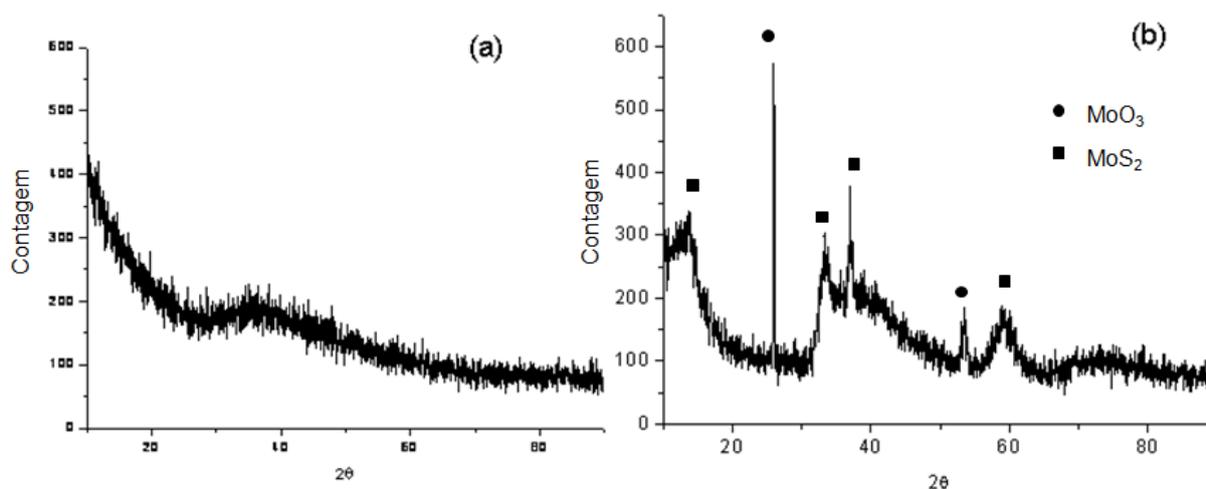


Figura 4.26. Difratoograma de DRX da amostra MS04. (a) recém feita; (b) tratada termicamente a 800°C /2 h em fluxo Ar.

#### 4.2.5. Amostra MS05

Na amostra MS05 resolvemos aumentar tempo de reação de 20 h para 48 h e também diminuir a temperatura da síntese de 180 °C para 140 °C em relação a amostra MS04. A figura 4.27 (a) mostra uma imagem MEVEC da amostra MS05, onde pode-se observar a formação de aglomerados de nanoesferas de MoS<sub>2</sub> com diâmetros de aproximadamente 30 nm. Comparando com a amostra MS04, temos agora um produto com uma morfologia de esferas muito menores, com uma pequena dispersividade, mas com o inconveniente de se apresentar um tanto aglomerado, o que dificulta na aplicabilidade. O difratograma da amostra recém feita (figura 4.27 (b)) apresenta a característica de um material amorfo a difração de raios X. A etileno diamina deve estar adsorvida entre as lamelas de MoS<sub>2</sub> não permitindo o empilhamento coerente da lamelas, e com isso o perfil de DRX aparece como o de um material amorfo.

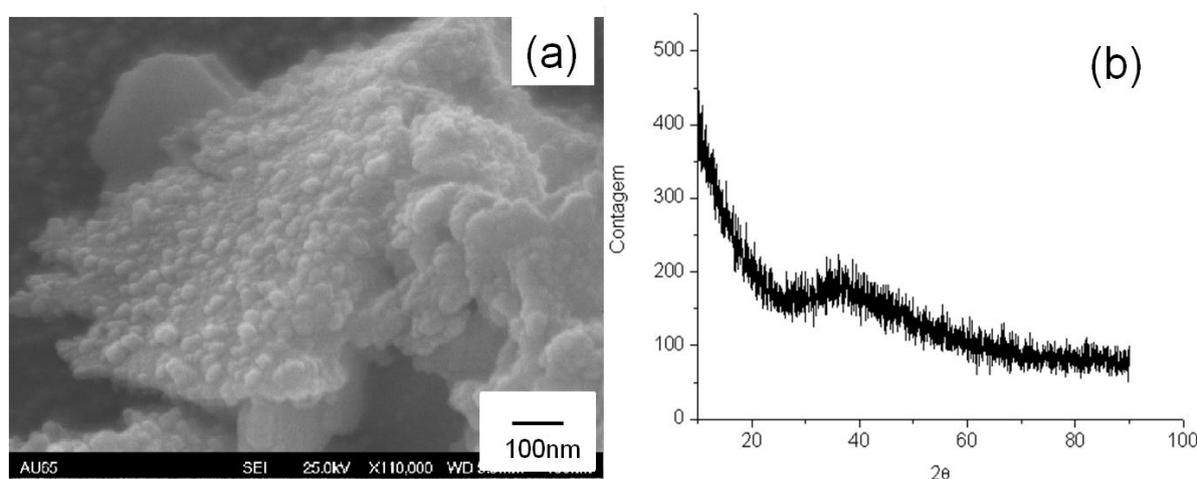


Figura 4.27. (a) Imagem MEVEC da amostra MS05, esferas com  $\Phi \approx 30$  nm; (b) difratograma da amostra MS05.

#### 4.2.6. Amostra MS06

Nessa amostra, resolvemos acrescentar 4,000 g do agente modificador o polímero PEG 4000 e também baixar o tempo de síntese de 48 h para 24 h, em relação a amostra MS05. A figura 4.28 mostra uma imagem MEV da amostra MS06, onde, pode-se observar a formação de esferas de  $\text{MoS}_2$  com diâmetros que variam de 1 até 5  $\mu\text{m}$ . Note-se claramente que com a adição do PEG 4000 as esferas estão mais soltas porém o seu tamanho também cresceu muito em relação a amostra MS05.

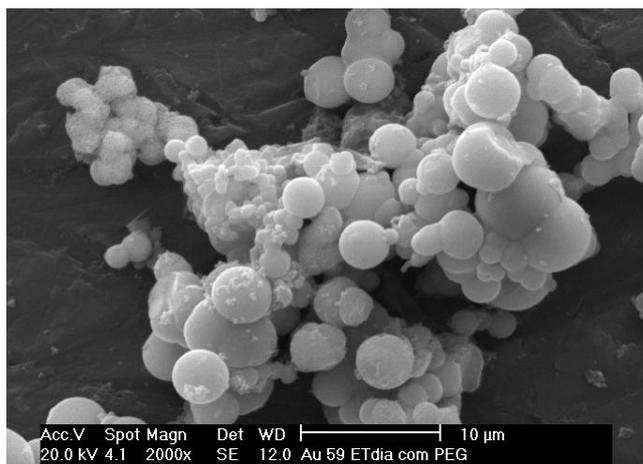


Figura 4.28. Imagem MEV da amostra MS06. Esferas com diâmetros que variam de 1 até 5  $\mu\text{m}$ .

O difratograma de raios X da amostra MS06 recém feita e tratada termicamente a 800°C por 2 h em fluxo argônio estão representados na figura 4.29. O difratograma da amostra recém feita (figura 4.29 (a)) apresenta a característica de um material amorfo a difração de raios X. A etileno diâmina deve estar adsorvida entre as lamelas de  $\text{MoS}_2$  não permitindo o empilhamento coerente da lamelas, e com isso o perfil de DRX aparece como o de um material amorfo. Já na amostra que foi submetida ao tratamento térmico (figura 4.29 (b)) pode-se observar que as linhas que correspondem aos ângulos 14,1°, 33,4°, 36,0° e 58,3° são linhas características do 2H- $\text{MoS}_2$  ajustadas pelo cartão ICSD 00-006-0097, já as linhas que correspondem aos ângulos 26,2° e 53,7° são linhas características do  $\text{MoO}_3$  ajustadas através do cartão ICSD 01-085-2405. Possivelmente o  $\text{MoO}_3$  se formou devido à uma contaminação na linha do gás com ar ambiente. A evaporação térmica das moléculas de etileno diâmina adsorvida entre as lamelas permitem que elas comecem apresentar um empilhamento coerente com a definição dos principais picos de DRX do 2H- $\text{MoS}_2$ .

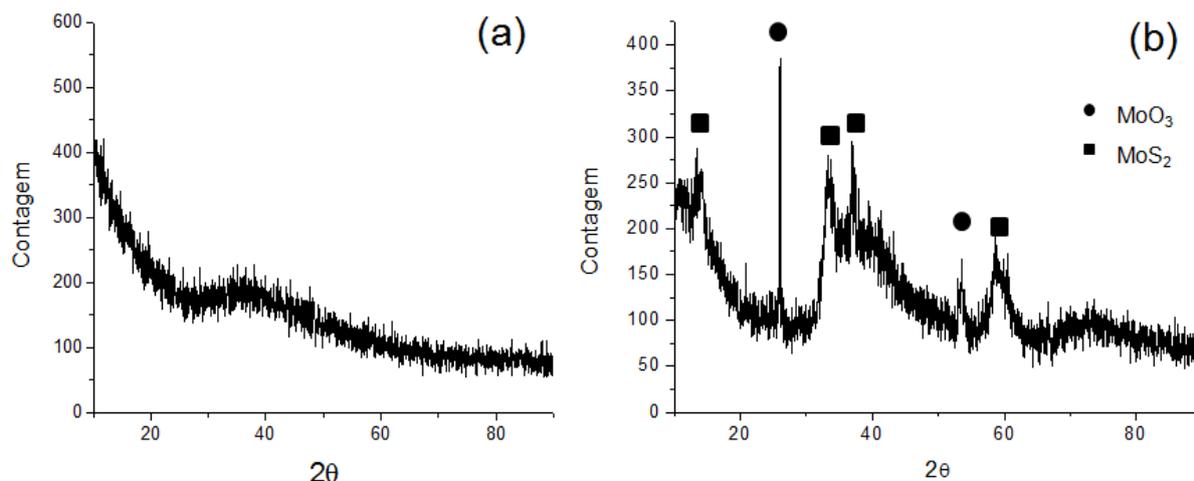


Figura 4.29. Difratoograma de DRX da amostra MS06. (a) recém feita; (b) tratada termicamente a 800°C /2 h em fluxo Ar.

### 4.3 PRODUÇÃO DE PARTÍCULAS HÍBRIDAS DE CARBONO COM MoS<sub>2</sub>

#### 4.3.1 HIB01

A amostra HIB01 foi sintetizada adicionando sacarose na receita da amostra MH01, como descrito na seção 3.2.3.1. Ao adicionar sacarose na solução, era esperado que ocorresse a formação de esferas de carbono, pois em outro trabalho [47], obtive-se esferas de carbono lisas com diâmetros de aproximadamente 1,5  $\mu\text{m}$  (figura 4.30), quando foi utilizado 6,000 g de sacarose dispersas em água e seladas em uma autoclave de aço inox revestida com teflon a 170 °C/8 h.

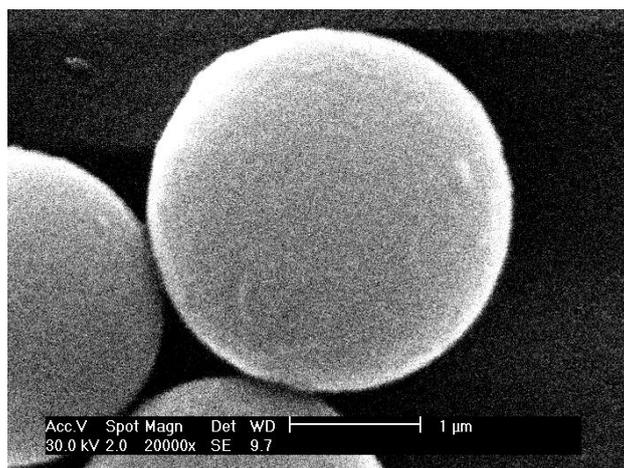


Figura 4.30. Imagem MEV de esferas de carbono com  $\Phi = 1,5 \mu\text{m}$ .

A figura 4.31 mostra duas imagens MEVEC da amostra HIB01, onde, pode-se observar na figura 4.31 (a) esferas soltas e com diâmetros de aproximadamente  $5,0 \mu\text{m}$ , que são 3,33 vezes maiores que as esferas sintetizadas somente em água (figura 4.30). A figura 4.31 (b) mostra a superfície de uma esfera, onde, pode-se observar que a esfera é formada por nanoesferas de diâmetros que variam de 5 até 50 nm.

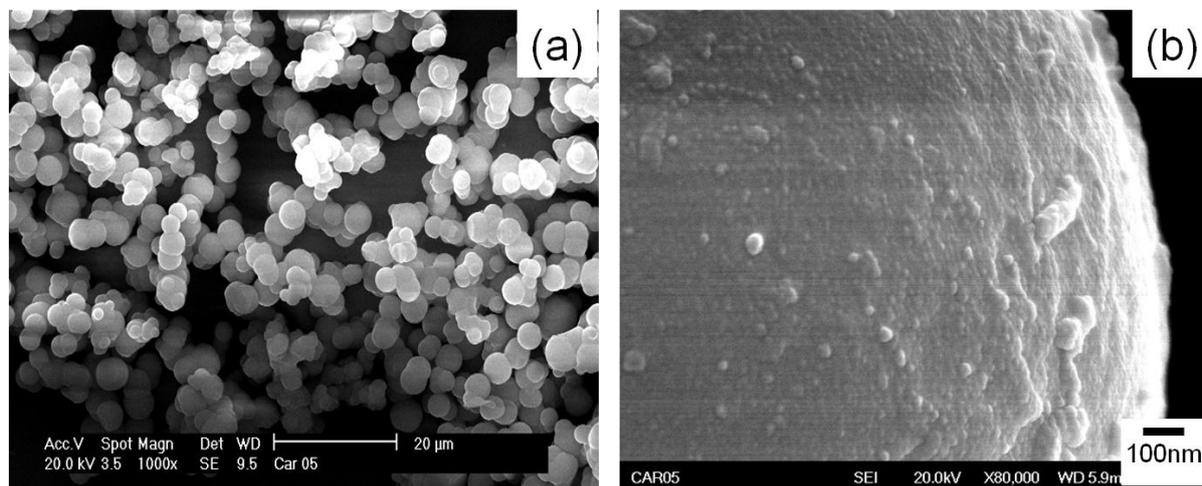


Figura 4.31. Imagem MEVEC da amostra HIB01. (a) esferas  $\Phi \approx 5,0 \mu\text{m}$ ; (b) Detalhe da superfície de uma esfera.

O difratograma da amostra HIB01 recém feita e tratada termicamente a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h em fluxo argônio são apresentados na figura 4.32. O difratograma da amostra recém feita (figura 4.32 (a)) apresenta a característica de um material amorfo a difração de raios X. O pico largo e centralizado em  $22^\circ$  corresponde ao pico de carbono na forma de grafite. No difratograma da amostra recém feita não é possível identificar a linhas do  $\text{MoS}_2$ . Já na amostra que foi submetida ao tratamento térmico (figura 4.32 (b)) pode-se observar que as linhas que correspondem aos ângulos  $14,7^\circ$ ,  $33,4^\circ$  e  $58,3^\circ$  são características do  $2\text{H-MoS}_2$  ajustadas pelo cartão ICSD 00-006-0097, já as linhas que correspondem aos ângulos  $26,2^\circ$ ,  $37,5^\circ$ ,  $53,7^\circ$  e  $83,4^\circ$  são linhas características do  $\text{MoO}_3$  ajustadas através do cartão ICSD 01-085-2405. O tratamento térmico foi dividido em 2 partes; onde na 1ª parte o objetivo era desidratar a amostra, para isso foi utilizado uma mistura de Ar e  $\text{H}_2$ , com uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , até a atingir a temperatura de  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ , onde permaneceu por 20 min. Na 2ª parte do tratamento o  $\text{H}_2$  foi retirado, quando se passaram os 20 min a  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ , permanecendo somente o Ar até atingir a temperatura de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , onde permaneceu por 2 h. Pelo fato da amostra ter sido desidratada, possivelmente o  $\text{MoO}_3$  se formou devido a uma contaminação na linha do gás com ar ambiente.

O material carbonáceo pode ter se formado entre as lamelas de  $\text{MoS}_2$  não permitindo o empilhamento coerente das lamelas, e com isso o perfil de DRX da amostra recém feita não aparece as linhas características do  $\text{MoS}_2$ . Após o tratamento térmico, ocorreu uma organização melhor das lamelas do  $\text{MoS}_2$ , onde já possível identificar algumas linhas características do  $\text{MoS}_2$ , mas curiosamente o pico (002) está muito mal definido, o que pode indicar que o material carbonáceo se intercala nas lamelas do  $\text{MoS}_2$ , não permitindo o seu empilhamento, mesmo após o tratamento térmico. Também não é notado nenhum pico de grafite (cujo pico maior é o (002) que deveria aparecer em  $26,34^\circ$ ); a grafitação do material carbonáceo só é esperada a temperaturas próximas a  $1900^\circ\text{C}$ , mas existem materiais, como o níquel nanométrico, que podem catalisar o processo, podendo ocorrer a temperaturas tão baixas quanto  $800^\circ\text{C}$ . Pelo visto não é caso do  $\text{MoS}_2$ .

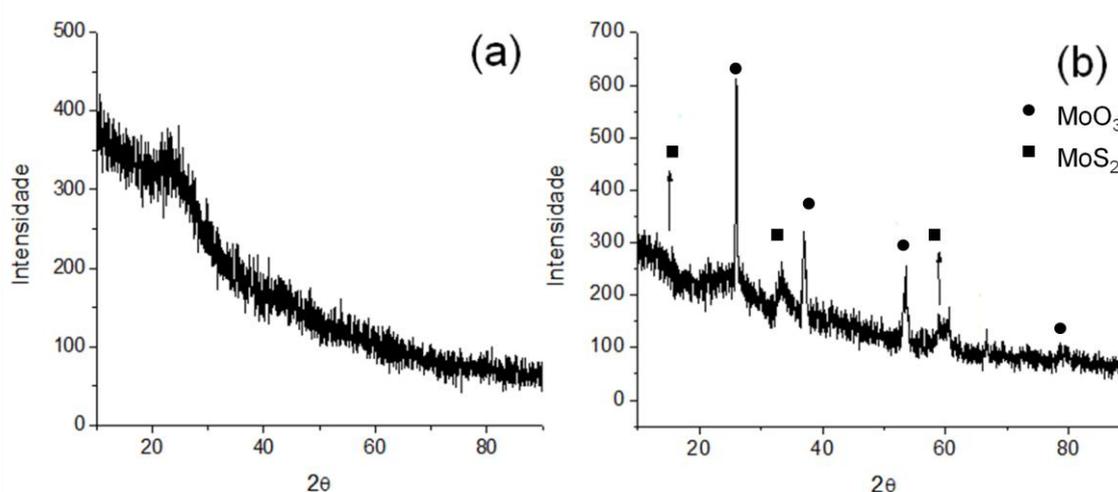


Figura 4.32. Difratoograma da amostra HIB01. (a) recém feita; (b) tratada termicamente a  $800^\circ\text{C}$  / 2 h em fluxo Ar.

A técnica Raman permite revelar diferenças entre as várias formas de carbono e é muito sensível a pequenas variações na desordem estrutural, revela-se muito apropriada na análise de várias formas de carbono. De acordo com a referência [51], as principais bandas relacionadas à grafita são:

- G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ): é característica de todos os materiais carbonáceos com hibridação  $\text{sp}^2$  e está relacionado à extensão das estruturas que ocorrem de maneira repetitiva num mesmo cristal;
- D ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ): está relacionado à ruptura na repetibilidade das estruturas carbonáceas envolvidas. A banda D caracteriza uma forte desordem cristalina.
- D' ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ): contribuição associada aos diferentes tipos de defeitos estruturais;

- S ( $2450\text{ cm}^{-1}$ ): é uma banda de segunda ordem, descrita como um sobre tom da banda em  $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$ ;
- $G'=2D$  ( $2700\text{ cm}^{-1}$ ): banda de segunda ordem naturalmente presente em carbonos monocristalinos e considerada segunda ordem da banda D. Sua largura a meia altura esta associada ao nível de grafitização do material; historicamente é definida com  $G'$  mas está relacionada com a banda D, com isto recebe a nomenclatura tanto de  $G'$  como de 2D.
- $D''=D+G$  ( $2950\text{ cm}^{-1}$ ): modo de segunda ordem, ocasionado como combinação dos modos D e G;
- $2D'$  ( $3248\text{ cm}^{-1}$ ): modo de segunda ordem presente em carbono desordenado com menor pronúncia do que a banda D.

A razão entre a intensidade das bandas D e G ( $ID/IG$ ) indica o quão importante é a contribuição direta dos defeitos na estrutura do material e essa razão tem uma relação direta com  $L_a$  (tamanho de cristalito). Segundo a referência [52] a razão  $ID/IG$  sendo zero se refere a um material a base de carbono altamente alinhado formado apenas pela banda G. Para valores da razão  $ID/IG$ , próximos a 2 este material é desordenado e denominado grafite micro cristalino (também denominado de 2D ou turbostrático).

A figura 4.33 mostra os espectros Raman para a amostra recém feita HIB01 e para uma fração da amostra HIB01 que foi tratada termicamente a  $880\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h em fluxo de Ar. Pode-se observar na figura 4.33 (a) que o espectro apresenta as bandas D e G bem alargadas e centradas em  $1356\text{ cm}^{-1}$  e em  $1580\text{ cm}^{-1}$ . A amostra recém feita não possui uma ordem de longo alcance, como pode ser observado no DRX da figura 4.32 (a). Pelo fato da amostra possuir uma grande desordem na sua estrutura a linha de base está subindo, e com isso não foi possível calcular a razão  $ID/IG$ . Para a amostra tratada termicamente figura 4.32 (b) pode-se observar os modos vibracionais  $E_{2g}^1$  em  $380\text{ cm}^{-1}$  e  $A_g^1$  em  $409\text{ cm}^{-1}$  que são modos que estão relacionados com o 2H-MoS<sub>2</sub> [48], já as banda  $1365\text{ cm}^{-1}$  e em  $1595\text{ cm}^{-1}$  estão associadas aos modos vibracionais D e G respectivamente, típicos de um material carbonáceos. Nesse espectro é possível calcular razão  $ID/IG$  que é 0,82. O espectro já mostra um considerável grau de ordenamento, predominando ligações  $sp^2$ , típicas de grafitização. Entretanto isso ainda não é aparente no perfil de DRX da figura 4.32 (b). Isto ocorre porque a espectroscopia Raman dá uma informação local e mais na superfície do material, mas com sensibilidade maior do que a do DRX. Através das análises apresentadas pode-se concluir que ocorreu a formação de um material híbrido envolvendo esferas de C com MoS<sub>2</sub>.

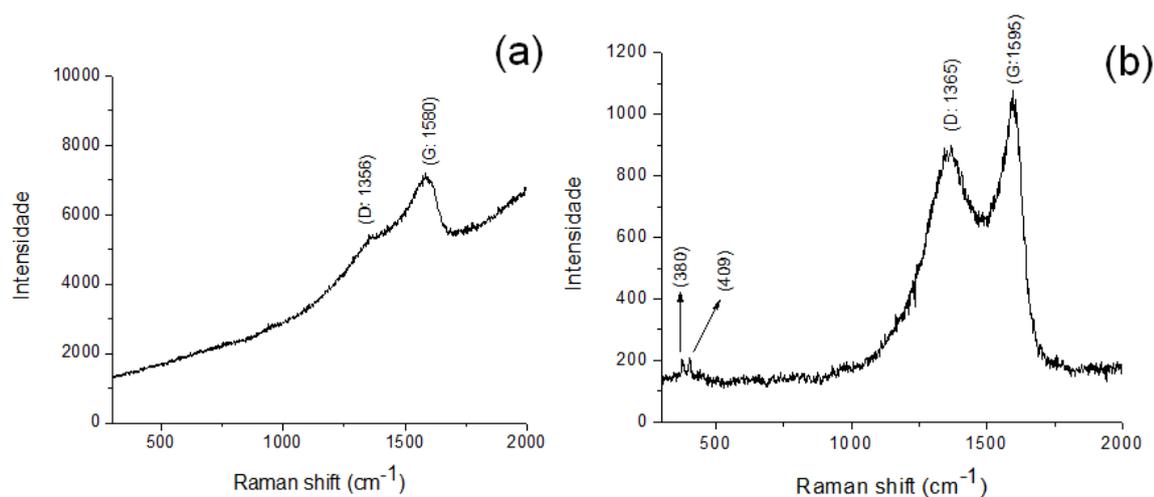


Figura 4.33. Espectro Raman da amostra HIB01. (a) recém feita; (b) tratada termicamente a 800 °C /2 h em fluxo Ar.

### 4.3.2 HIB02

#### a) Purificação prévia dos MWCNT

A amostra HIB 02 foi sintetizada adicionando 62 mg de nanotubos de carbonos (MWCNT) comerciais, adquiridos na Empresa NanoAmor<sup>®</sup> dos EUA, na receita da amostra MH01, porém a concentração dos reagentes foi dividida por 2,7. Os nanotubos de carbono passaram por um processo de eliminação de impurezas antes de serem utilizados na síntese (maiores detalhes do processo no cap.03 seção 3.2.3). A figura 4.34 mostra as imagens MEVEC dos nanotubos de carbono, antes e depois do processo de eliminação de impurezas. Pode-se observar na imagem MEVEC figura 4.34 (a), que os nanotubos de carbono que não passaram pelo processo de purificação, apresentam grandes blocos de nanotubos de carbono envolvidos por um material carbonáceo. Possivelmente esse material carbonáceo que envolve os nanotubos, é oriundo do processo de fabricação. Já os nanotubos de C que passaram pelo processo de purificação (figura 4.34 (b)), se apresentam individualizados, com paredes lisas mas com tamanho e diâmetros bastantes distintos. Os nanotubos possuem diâmetros em torno de 10 até 60 nm e com comprimentos que podem variar de 400 nm até 3,0  $\mu\text{m}$ .

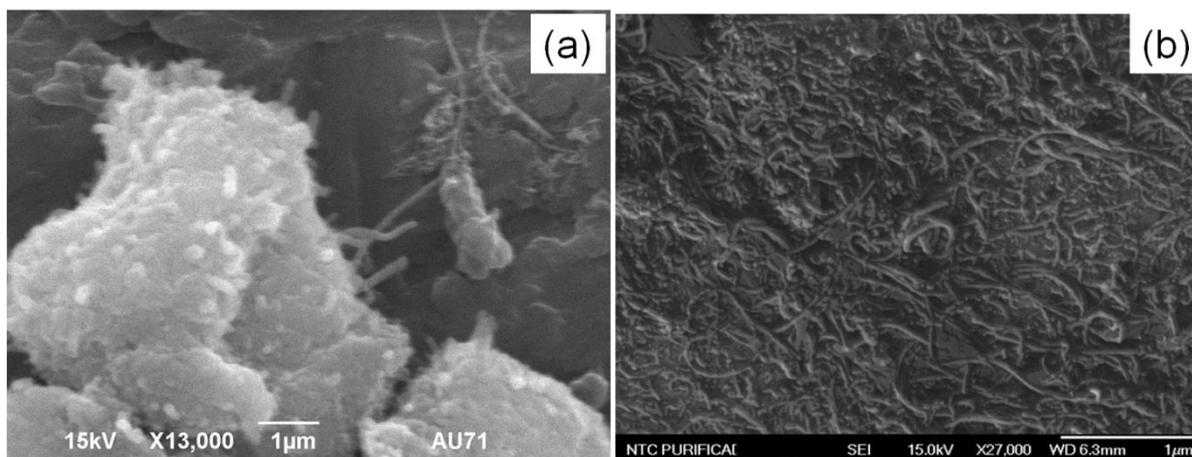


Figura 4.34. Imagem MEVEC dos nanotubos de C; antes do processo de purificação (a), e depois do processo de purificação com  $\Phi \approx 50$  nm e  $c \approx 3$   $\mu$ m (b).

b) Resultados do híbrido HIB02:

A figura 4.35 mostra duas imagens MEVEC da amostra HIB02, onde, pode-se observar na figura 4.35 (a) nanotubos híbridos (MWCNT/MoS<sub>2</sub>) com diâmetros em torno de 50 nm e com comprimentos que podem variar de 400 nm até 3,0  $\mu$ m, ou seja, eles mantiveram as mesmas dimensões de antes de formar o híbrido. Eles podem ser vistos com maior aumento na figura 4.35 (b) que mostra a superfície destes nanotubos híbridos, onde, pode-se observar que eles estão “decorados” com nanopartículas esféricas de MoS<sub>2</sub> que possuem diâmetros em torno de 5 nm.

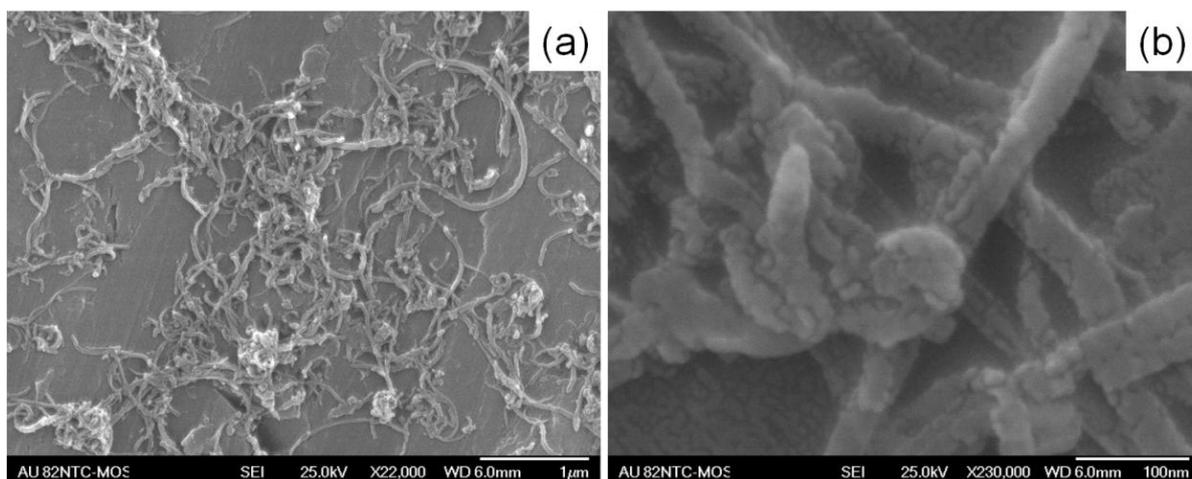


Figura 4.35. Imagem MEVEC da amostra HIB02. (a) nanotubos com  $\Phi \approx 40$  nm e  $c \approx 3$   $\mu$ m; (b) Detalhe da superfície de alguns nanotubos “decorados”.

A figura 4.36 apresenta o difratograma de raios X para amostra HIB02 recém feita, pode-se observar dois picos de baixa intensidade que são característicos do MoS<sub>2</sub> um em

14,0° e o outro em 32° que são correspondentes aos planos (002) e (100) respectivamente e podem ser ajustados através do cartão ICSD 00-006-0097 referente a 2H-MoS<sub>2</sub>. Já os picos centrados em 26° e 48° são característicos de materiais carbonáceos e correspondem aos planos (002) e (100) respectivamente e podem ser ajustados através do cartão ISDD 00-001-0640, referente ao grafite.

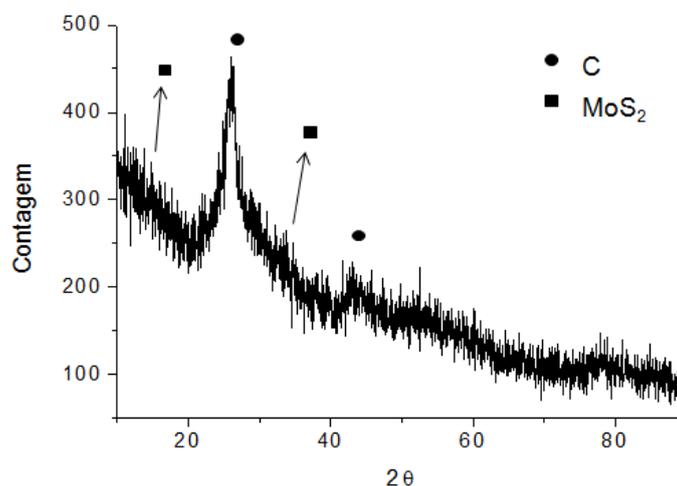


Figura 4.36. Difratograma da amostra HIB02 recém feita; nanotubos de carbono com MoS<sub>2</sub>.

A figura 4.37 mostra os espectros Raman dos MWNTC puros e dos nanotubos híbrido (MWNTCP/MoS<sub>2</sub>). Pode-se observar, no espectro Raman dos MWNTC puros (figura 4.37 (a)) que as bandas em 1355 cm<sup>-1</sup>, 1580 cm<sup>-1</sup>, 2450 cm<sup>-1</sup>, 2715 cm<sup>-1</sup> e 2953 cm<sup>-1</sup> estão associadas aos modos vibracionais D,G,S,G'eD'' respectivamente, típicos de um material carbonáceo. No espectro Raman do MWNTC puros a razão ID/IG é de 0,74. Já para o espectro Raman dos nanotubos híbridos (figura 4.37 (b)) pode-se observar que os modos vibracionais E<sup>1</sup><sub>2g</sub> em 380 cm<sup>-1</sup> e A<sup>1</sup><sub>g</sub> em 409 cm<sup>-1</sup> são modos que estão relacionados com o 2H-MoS<sub>2</sub> [48], já as bandas em 1355 cm<sup>-1</sup>, 1587 cm<sup>-1</sup>, 2715 cm<sup>-1</sup> e 2953 cm<sup>-1</sup> estão associadas aos modos vibracionais D,G,G'e D'' respectivamente, típicos de um material carbonáceo. No espectro Raman dos nanotubos híbridos a razão ID/IG é de 0,74, ou seja os nanotubos híbridos mantiveram o mesmo ordenamento dos MWNTC puros. Através das análises apresentadas pode-se concluir que ocorreu a formação de um material híbrido envolvendo nanotubos de C com MoS<sub>2</sub>.

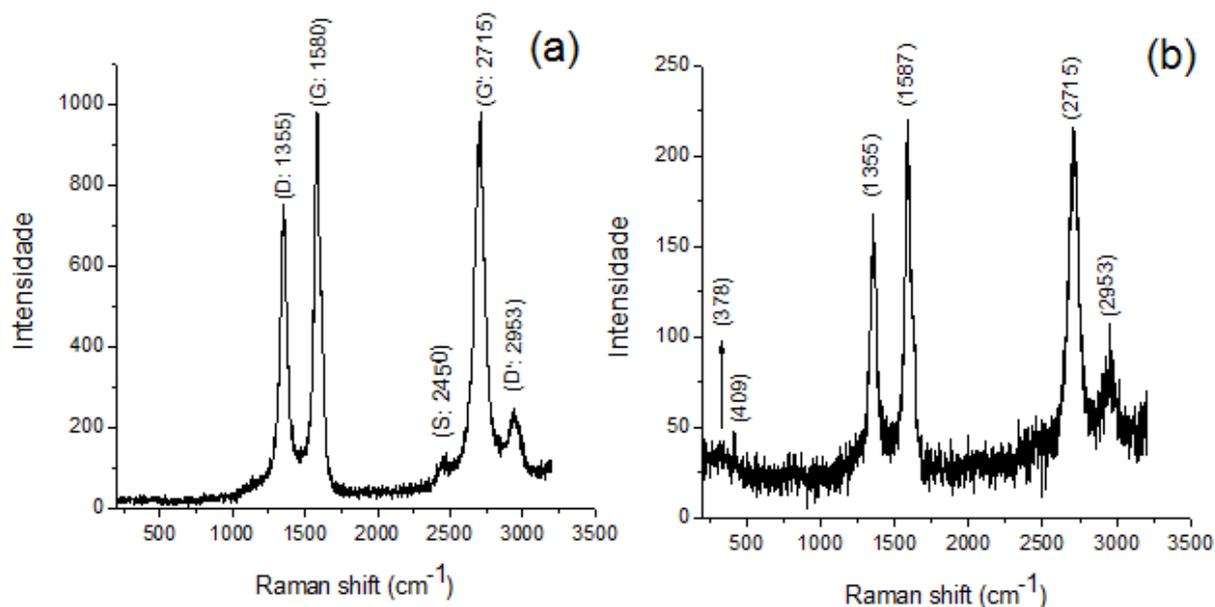


Figura 4.37. Espectro Raman da amostra HIB02 recém feita.

#### 4.4. DISPERSÃO DAS NANOPARTÍCULAS EM ÓLEOS LUBRIFICANTES PARA COMPRESSORES HERMÉTICOS

Em todas as dispersões foram utilizadas as nanoflores da amostra MH03 que passaram por um tratamento solvotérmico. As nanoflores recém feitas são dispersas em etanol absoluto, onde a primeira função desse tratamento é a retirada de moléculas de água que ficam presas em armadilhas microscópicas do material nanoestruturado; e a outra função é a modificação superficial, possivelmente pela quimisorção do solvente orgânico, fatores que somados permitem torná-las lipofílicas. Em um tratamento típico, 400 mg nanoflores de MoS<sub>2</sub> são colocadas em uma autoclave de aço inox revestida com teflon com 45 ml de etanol absoluto que é levada ao forno a 100 °C por 2 horas.

##### 4.4.1. Dispersão 01

A figura 4.38 (b) mostra a foto do óleo PROECO ISO VG5-1 com 0,05 % peso de nanoflores de MoS<sub>2</sub> tratadas, pode-se observar que o óleo apresenta uma cor preta intensa, em comparação com o óleo PROECO ISO VG5-1 sem aditivos (figura 4.38 (a)) que é incolor. Essa dispersão é razoavelmente estável por mais de 90 dias.

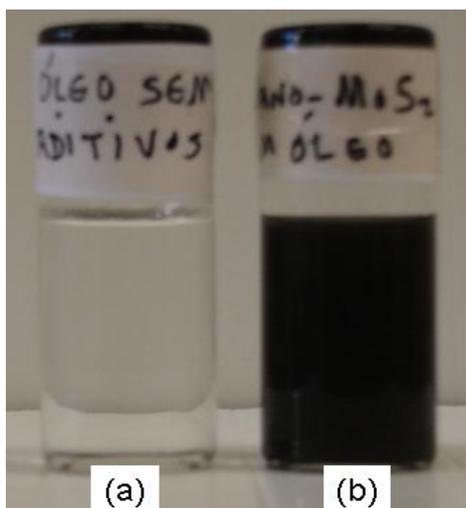


Figura 4.38. Foto do óleo PROECO ISO VG5-1 sem aditivo (a) e da dispersão 01 com 0,05 % peso de aditivo (b).

#### 4.4.2. Dispersão 02

Para preparar a dispersão 02 foi utilizado 1,0 % peso de nanoflores, que passaram pelo tratamento solvotérmico em etanol e dispersas no óleo PROECO ISO VG5-1. O resultado da dispersão 02 pode ser visto na foto da figura 4.39. A figura 4.39 (a) mostra a foto do óleo PROECO ISO VG5-1 sem aditivo, pode-se observar que o óleo puro é incolor, já na figura 4.37 (b) pode-se observar na dispersão 2 que o óleo aditivado com 1,0 % peso de nanoflores apresenta uma cor preta intensa, essa dispersão é razoavelmente estável por mais de 96 horas. A estabilidade da dispersão 2 foi fortemente influenciada pela concentração utilizada, na dispersão 01 com uma concentração de 0,05 % em peso ela é de 90 dias, já para dispersão com 1,0 % em peso de nanoflores ela caiu para 96 h.

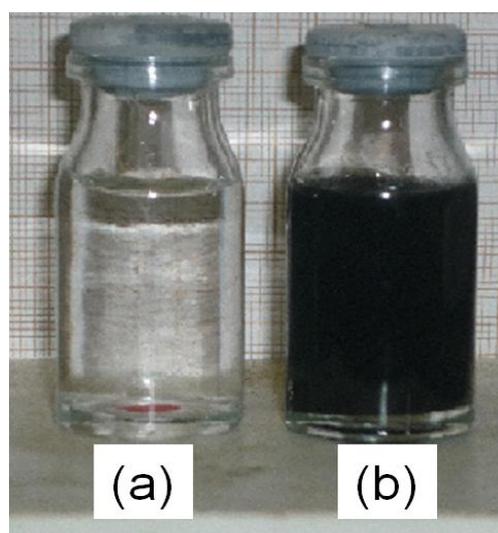


Figura 4.39. Foto do óleo PROECO ISO VG5-1 sem aditivo (a) e da dispersão 02 com 1,0 % peso de aditivo (b).

#### 4.4.3. Dispersão 03

Para preparar a dispersão 03 foi utilizado 1,0 % peso de nanoflores da amostra MH10, que passaram pelo tratamento solvotérmico em etanol e foram dispersas no óleo SUNISO 3GS . O resultado da dispersão 03 pode ser visto na foto da figura 4.40. A figura 4.40 (a) mostra a foto do óleo SUNISO 3GS sem aditivo, na qual, ele apresenta uma coloração levemente amarelada, já na figura 4.40 (b) pode-se observar na dispersão 3 que o óleo aditivado com 1,0 % peso de nanoflores apresenta uma cor preta intensa, essa dispersão é razoavelmente estável por mais de 96 horas.

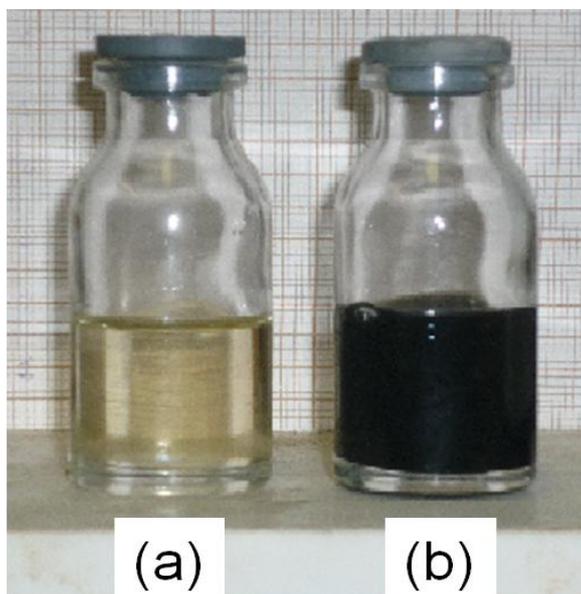


Figura 4.40. Foto do óleo SUNISO 3GS sem aditivo (a) e da dispersão 03 com 1,0 % peso (b).

#### 4.4.4. Dispersão 04

Para preparar a dispersão 04 foi utilizado 0,5 % peso de nanoflores da amostra MH10, que passaram pelo tratamento solvotérmico em etanol, e também nessa amostra foi utilizado surfactante aniônico DBS como agente dispersor, onde, ambos foram dispersos no óleo PROECO ISO VG5-1. O resultado da dispersão 04, onde, utilizou-se 0,5 % peso no óleo PROECO ISO VG5-1 pode ser visto na foto da figura 4.39. Essa dispersão é completamente estável por mais de 180 dias.



Figura 4.41. Foto da dispersão 04 com 0,5 % peso de aditivo no óleo PROECO ISO VG5-1.

#### 4.4.5. Dispersão 05

Para preparar a dispersão 05 foi utilizado 0,5 % em peso das nanoflores funcionalizadas com dodecanotiol da amostra MH10 que foram dispersas no óleo PROECO ISO VG5-1. Pode-se observar na figura 4.42, que as partículas funcionalizadas com dodecanotiol reagiram com o óleo PROECO ISO VG5-1 modificando a cor da dispersão para um azul. Essa dispersão é razoavelmente estável por mais de 72 horas. Possivelmente essa coloração azul é oriunda de uma reação química entre as nanoflores funcionalizadas com o óleo PROECO ISO VG5-1.

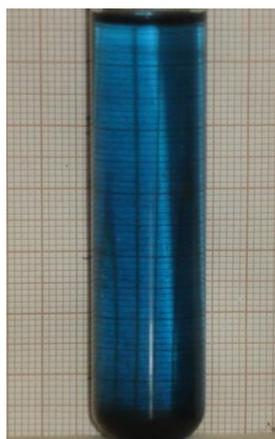


Figura 4.42. Foto da dispersão 05 com 0,5% peso de nanoflores funcionalizadas no óleo PROECO ISO VG5-1.

## 4.5. ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

### 4.5.1. Primeiros ensaios tribológicos com nanopartículas de MoS<sub>2</sub>

Os primeiros ensaios tribológicos foram realizados no Laboratório de Tribologia e Matérias da Universidade Federal de Uberlândia. O ensaio escolhido foi o pino-disco. Foram utilizados nesse testes discos de ferro fundido cinzento de diâmetro igual a 48 mm. Os contras corpos utilizados foram esferas de rolamento compostas por Aço 52100 que apresenta dureza de aproximadamente 800 HV e diâmetro de 5 mm. Utilizou-se uma carga constante no valor de 250 N e a velocidade de rotação a 150 rpm.

As nanopartículas escolhidas para serem utilizadas como aditivos foram as nanoflores da amostra MH10, que foram submetidas a um tratamento solvotérmico, pois foram aquelas que apresentaram melhor estabilidade no óleo. As concentrações utilizadas para os testes tribológicos foram de; 0,01, 0,05, 0,1, 0,2 e 0,5 % em peso e o óleo utilizado foi o PROECO ISO VG5-1.

O gráfico da figura 4.43 mostra o valor do coeficiente de atrito em relação a concentração de MoS<sub>2</sub>. Pode-se observar no gráfico abaixo, que o valor do coeficiente de atrito praticamente se manteve o mesmo para todas as concentrações, ficando em torno de 0,106 muito próximo ao do óleo puro 0,095, ou seja, aparentemente não houve melhora no coeficiente de atrito com a adição da nanopartículas.

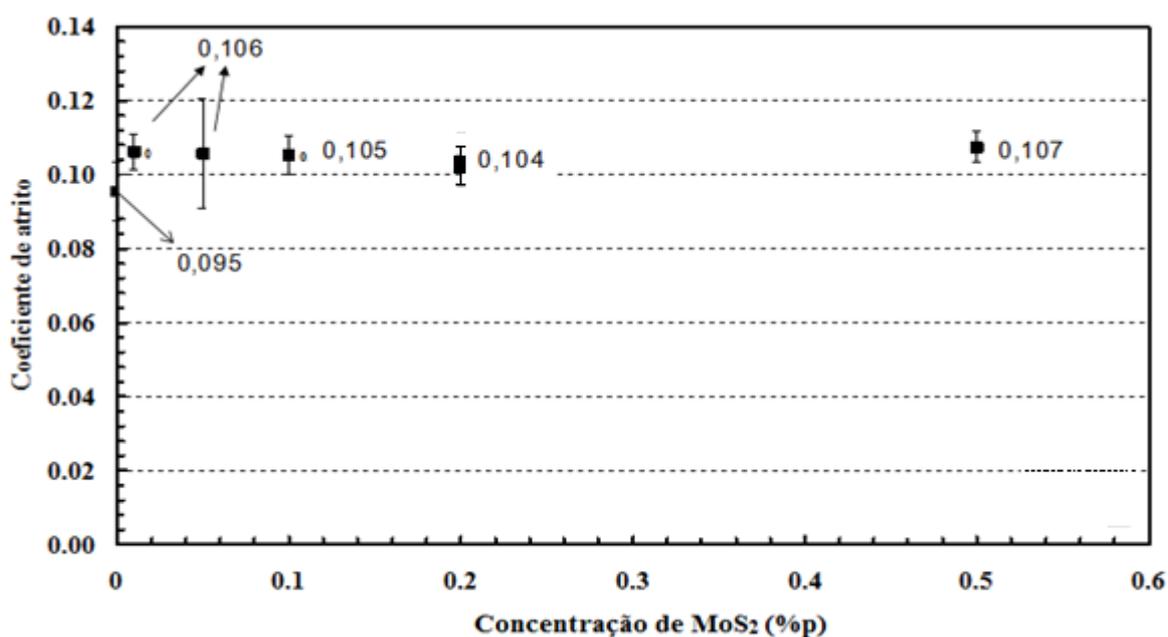


Figura 4.43. Gráfico entre o coeficiente de atrito e a concentração de MoS<sub>2</sub>, obtido através do ensaio pino disco e óleo utilizado foi o PROECO ISO VG5-1.

O gráfico da figura 4.44 mostra o valor da área desgastada no corpo (disco) em relação a concentração de MoS<sub>2</sub>. Pode-se observar, que o valor da área desgastada praticamente se manteve o mesmo para as concentrações de; 0,05, 0,1, 0,2 e 0,5 % em peso e ficou em torno de  $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$ . Já a dispersão com 0,01 % em peso apresentou um valor bem superior aos demais e foi de  $6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$ .

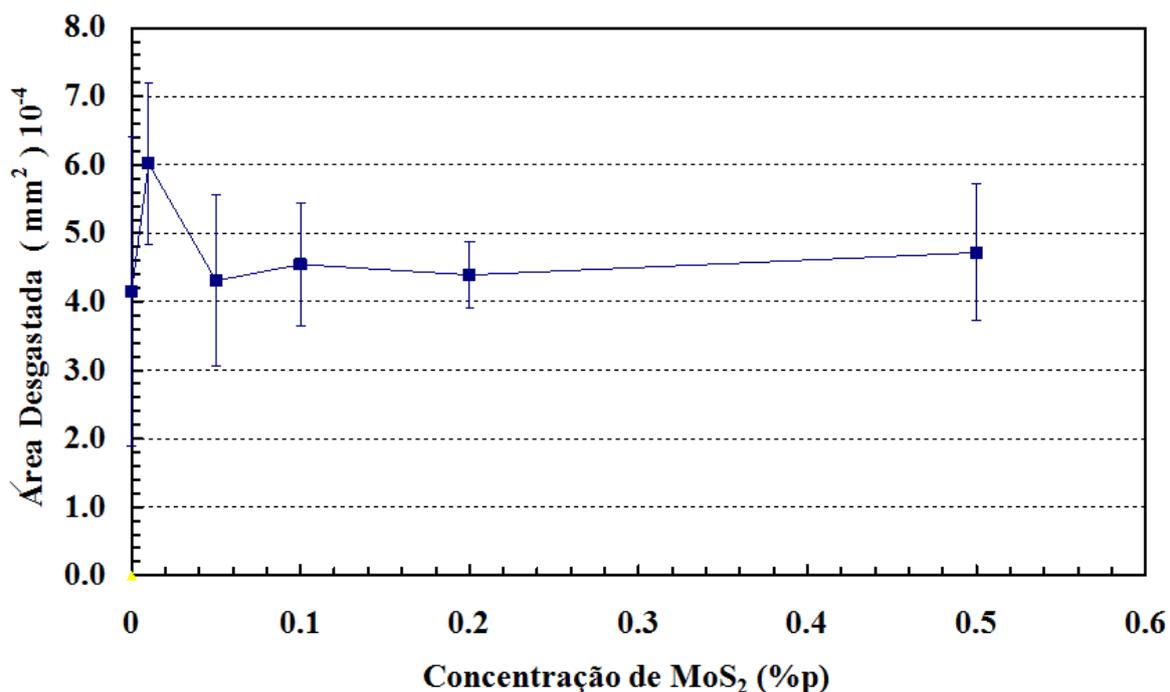


Figura 4.44. Gráfico entre a área desgastada em função da concentração de MoS<sub>2</sub>.

O gráfico da figura 4.45 mostra o valor da área desgastada no contra corpo (esfera) em relação a concentração de MoS<sub>2</sub>. Pode-se observar no gráfico, que o valor da área desgastada praticamente se manteve o mesmo para as concentrações de; 0,1 e 0,2 % em peso e ficou em torno de  $50,5 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$ . Já a dispersão com 0,5 % em peso apresentou um valor superior aos demais e foi de  $70,0 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$ .

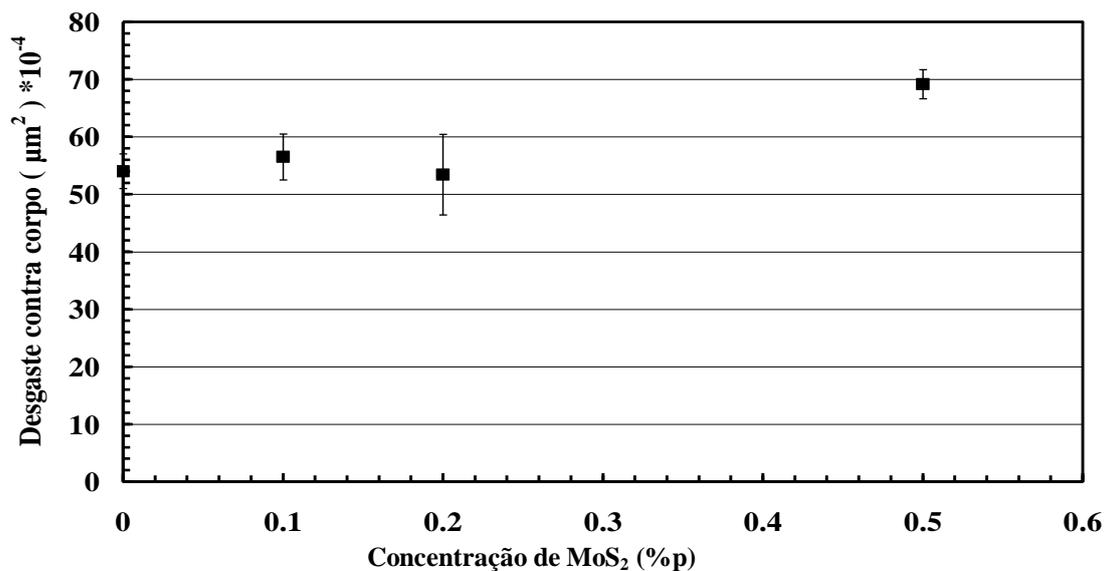


Figura 4.45. Gráfico da área desgastada no contra corpo em função da concentração de MoS<sub>2</sub>.

A figura 4.46 mostra as fotos do disco e da esfera depois do ensaio tribológico. Pode-se observar em ambas as fotos que ocorreu a formação de um filme de nanopartículas tanto no disco (figura 4.46 (a)) como na esfera (figura 4.46 (b)).

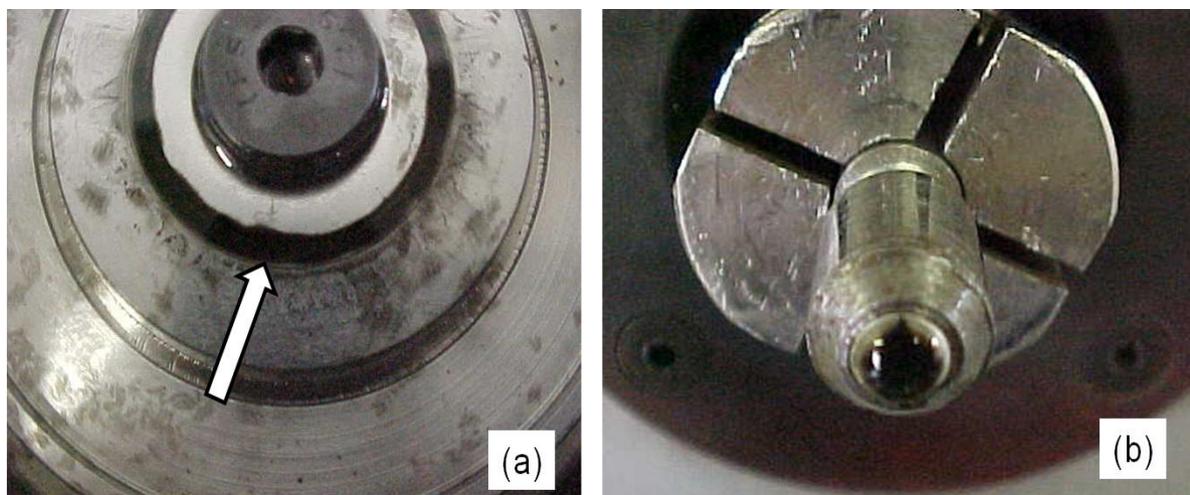


Figura 4.46. Fotos do disco corpo (a) e da esfera contra corpo (b) após o ensaio tribológico.

#### 4.5.2. Ensaio tribológicos por deslizamento alternativo tipo “starving”

Como os resultados dos ensaios tribológicos realizados anteriormente praticamente deram o mesmo resultado, o que contraria muitos artigos da literatura [35-40], optou-se em mudar a configuração do ensaio tribológico para o alternativo. O tipo “starving” significa que

uma gota de óleo foi colocada na pista do ensaio, onde o ensaio é realizado até que a gota evapore totalmente. Os testes foram realizados no Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systemes- Ecole Centrale de Lyon na França. As amostras enviadas foram as nanoflores (MH10), após o tratamento solvotérmico em etanol, e as nanopartículas de MoS<sub>2</sub> comercial adquirida na empresa NanoAmor<sup>®</sup> dos EUA, ambas com 1,0 % peso e dispersas no óleo PROECO ISO VG5-1. Foram utilizados nesse teste uma pressão de 0,83 GPa com uma velocidade de 2,5 mm/s a temperatura ambiente.

A figura 4.47 mostra a micrografia FEG e o difratograma de raios X das nanopartículas de MoS<sub>2</sub> adquirida na empresa NanoAmor<sup>®</sup>. Pode-se observar na figura 4.47 (a) que as nanopartículas estão bem aglomeradas e formam blocos da ordem de 100 a 300 nm. A figura 4.47 (b) apresenta o difratograma do MoS<sub>2</sub> comercial, onde pode-se observar que o material apresenta picos bem definidos típicas de uma material cristalino é que pode ser ajustado para 2H-MoS<sub>2</sub> através de cartão ICSD 00-006-0097.

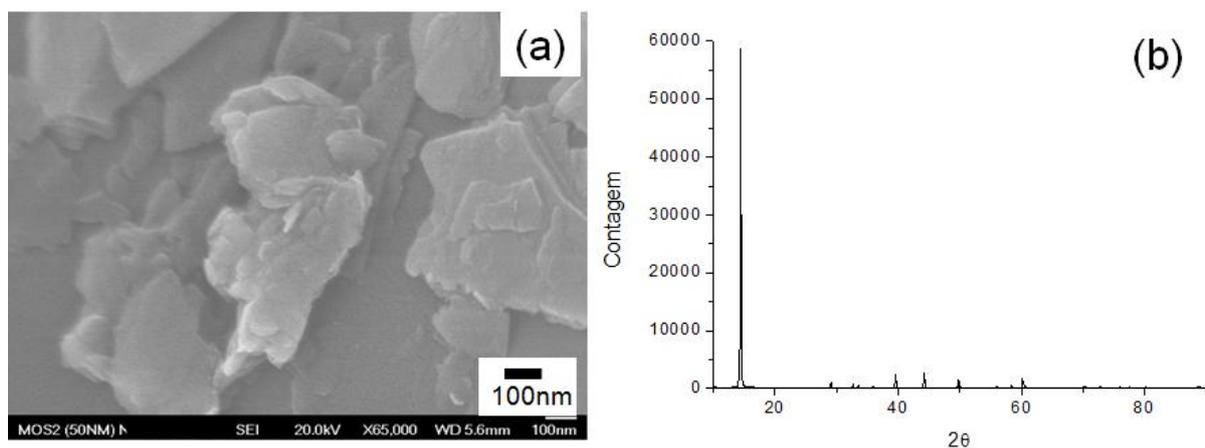


Figura 4.47. Micrografia FEG (a) e difratograma de raios X (b) das nanopartículas de MoS<sub>2</sub> adquirida na empresa NanoAmor<sup>®</sup>.

O gráfico da figura 4.48 mostra o valor do coeficiente de atrito em relação ao número de ciclos realizados. Pode-se observar que no gráfico da figura abaixo que o coeficiente atrito para o óleo puro foi de 0,085, para a dispersão com 1,0 % peso de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> comerciais (NanoAmor<sup>®</sup>) foi de 0,095, ou seja, 12 % maior que o óleo puro. Já para a dispersão com 1,0 % peso de nanoflores o coeficiente de atrito foi de 0,055, ou seja, 35% menor do que o óleo puro e 42 % menor do que a dispersão com 1,0 % peso de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> comercial.

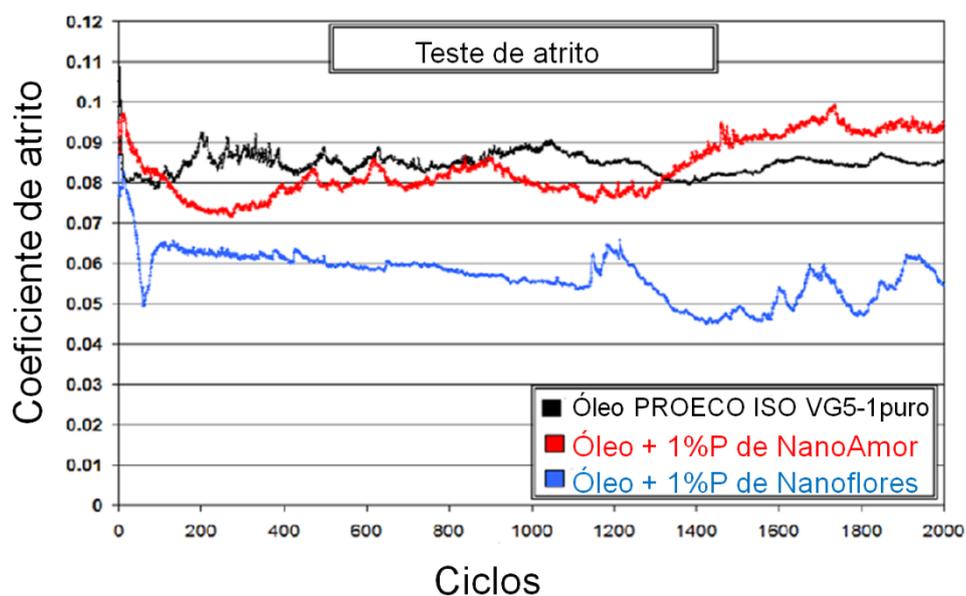


Figura 4.48. Gráfico do coeficiente de atrito versus o número de ciclos, para o óleo PROECO ISO VG5-1 puro, dispersão com 1,0 % peso de NP da NanoAmor<sup>®</sup> e dispersão de 1,0 % peso de nanoflores.

Pode-se observar na figura 4.49 que as micrografias óticas mostram o desgaste que o corpo e o contra corpo sofreram para os ensaios com o óleo PROECO ISO VG5-1 puro, para a dispersão com 1,0 % peso de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> da NanoAmor<sup>®</sup> e para a dispersão de 1,0 % peso de nanoflores de MoS<sub>2</sub>. Pode-se observar na figura 4.49 que a dispersão com 1,0 % peso de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> da NanoAmor<sup>®</sup> apresentou maiores marcas de desgaste tanto no corpo (d= 178 μm) como no contra corpo (d=180 μm), o óleo PROECO ISO VG5-1 puro apresentou marcas de desgaste de tamanho intermediário tanto no corpo (d= 123 μm), como no contra corpo (d= 153 μm), e a dispersão de 1,0 % peso de nanoflores de MoS<sub>2</sub> foi a que apresentou as menores marcas de desgaste tanto no corpo (d= 92 μm), como no contra corpo (d= 95 μm). Esses resultados do desgaste são condizentes com os resultados de atrito apresentado na figura 4.49. A dispersão de 1,0 % peso de nanoflores de MoS<sub>2</sub> foi a que apresentou o menor coeficiente de atrito e também o menor desgaste, o óleo PROECO ISO VG5-1 puro foi o que apresentou o coeficiente de atrito e desgaste intermediários e a dispersão com 1,0% peso de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> da NanoAmor<sup>®</sup> foi a que apresentou o maior coeficiente de atrito e desgaste.

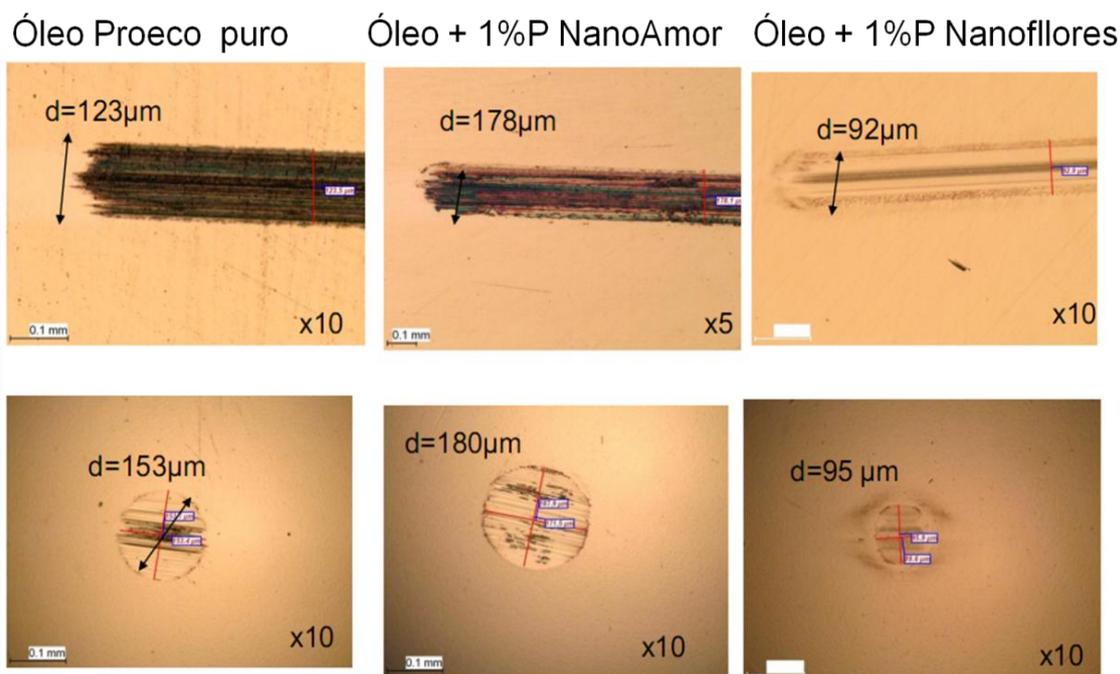


Figura 4.49. Fotos das marcas de desgaste do copo e contra copo, para o óleo PROECO ISO VG5-1 puro, dispersão com 1,0% peso de NP da NanoAmor<sup>®</sup> e dispersão de 1,0% peso de nanoflores.

#### 4.5.3. Ensaios tribológicos por deslizamento alternado em imersão.

Como o resultado dos ensaios realizados na Ecole Centrale de Lyon na França foram promissores, optou-se por alterar a configuração do ensaio tribológico de rotativo para alternativo em imersão. O ensaio em imersão significa que o ensaio foi realizado com o corpo e contra-corpo imersos no óleo. Foram utilizados nesse teste discos de ferro fundido cinzento de diâmetro igual a 48 mm. Os contras corpos utilizados foram esferas de rolamento compostas por Aço 52100 que apresenta dureza de aproximadamente 800 HV e diâmetro de 5 mm. Utilizou-se uma carga constante no valor de 7.1 N, com amplitude de 10 mm e com uma frequência de 2 Hz. Foram preparadas duas dispersões; a primeira com 1,0 % em peso de nanoflores no óleo PROECO ISO VG5-1, e a segunda com 1,0 % em peso de nanoflores no óleo SUNISO-3GS.

Pode-se observar o comportamento do coeficiente de atrito durante o ensaio tribológico utilizando o óleo PROECO ISO VG5-1 puro e aditivado com 1,0 % peso de nanoflores de MoS<sub>2</sub> na figura 4.50. O gráfico da figura 4.50 mostra o valor do coeficiente de atrito em função do tempo. Pode-se observar que o coeficiente atrito para o óleo puro foi de aproximadamente 0,020, para a dispersão com 1,0 % peso de nanoflores de MoS<sub>2</sub> foi de aproximadamente 0,015, ou seja, 25 % menor do que o óleo puro.

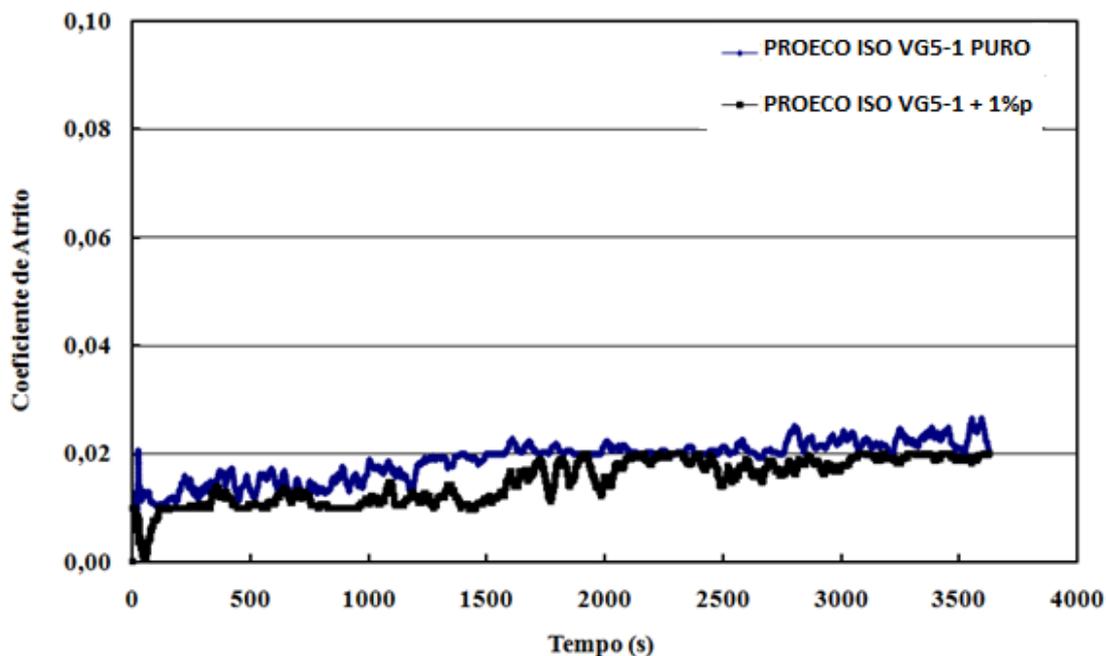


Figura 4.50. Coeficiente de atrito em função do tempo, obtido por deslizamento em imersão, para o óleo PROECO ISO VG5-1 e PROECO ISO VG5-1 aditivados com 1,0 % peso de nanoflores.

O gráfico da figura 4.51 mostra o valor do coeficiente de atrito em função do tempo para o óleo SUNISO 3GS puro e o SUNISO 3GS aditivado com 1,0 % peso. Pode-se observar que no gráfico que o coeficiente atrito para o óleo SUNISO 3GS puro foi de aproximadamente 0,030 e para a dispersão com 1,0 % peso, de nanoflores de  $\text{MoS}_2$  foi de aproximadamente 0,010, ou seja, 300 % menor do que o óleo SUNISO 3GS puro.

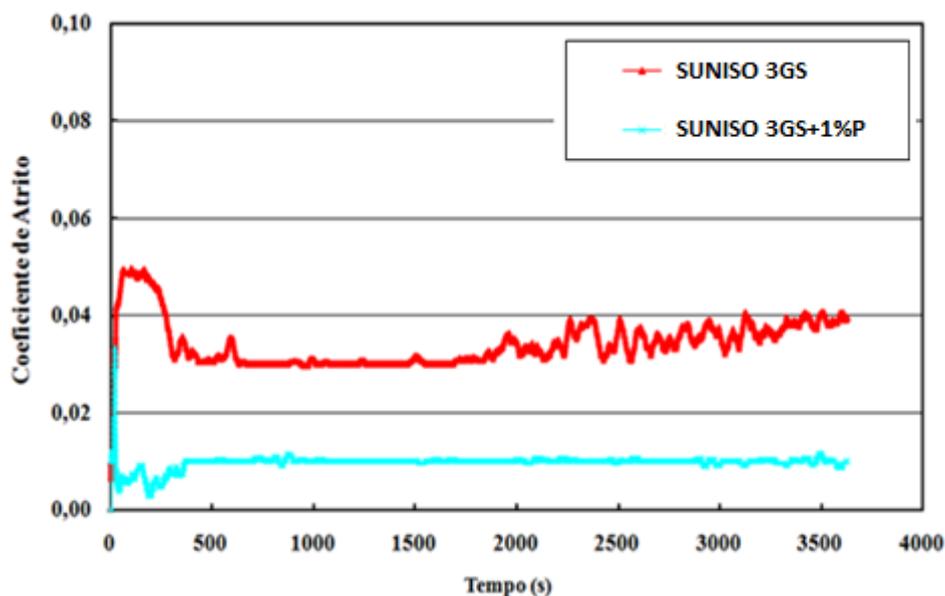


Figura 4.51. Coeficiente de atrito em função do tempo, obtido por deslizamento em imersão, para o óleo SUNISO 3GS e do SUNISO 3GS aditivados com 1,0 % peso de nanoflores.

Comparando as fórmulas químicas dos óleos PROECO ISO VG5-1 e SUNISO 3GS figura 3.6 e 3.7 (cap.03) respectivamente, pode-se observar uma grande diferença entre elas. O PROECO ISO VG5-1 é um poliol éster que possui uma cadeia heterogênea e ramificada, já o SUNISO 3GS é um óleo naftênico que possui uma cadeia mista envolvendo cadeias carbônica e grupos naftênicos. No óleo SUNISO 3GS deve estar havendo uma forte interação van der Waals das nanoflores de  $\text{MoS}_2$  com o grupo naftênico, o que não ocorre no óleo PROECO ISO VG5-1. Possivelmente essa forte interação entre as nanoflores com os grupos naftênicos, juntamente com a viscosidade do SUNISO 3GS, mantém as nanoflores dispersas no óleo durante o ensaio tribológico, e com isso as nanoflores permanecem no contato funcionando com lubrificante sólido e por consequência diminuindo o coeficiente de atrito.

#### **4.6. TESTE DE VIDA REALIZADO NOS COMPRESSORES DA EMBRACO**

Antes do teste de vida, os óleos aditivados com nanoflores de  $\text{MoS}_2$ , passaram por vários testes de compatibilidade, ou seja, para garantir que as nanoflores  $\text{MoS}_2$  não degradassem o óleo.

##### **4.6.1. Teste de compatibilidade entre as nanoflores de $\text{MoS}_2$ e os óleos da Embraco**

Foram realizados na Embraco os seguintes testes de compatibilidade para o óleo PROECO ISO VG5-1:

- a) Densidade;
- b) viscosidade;
- c) miscibilidade;
- d) rigidez dielétrica;
- e) flash point;
- f) fire point;
- g) constante dielétrica do óleo puro.

A tabela 4.3 apresenta os resultados dos testes de compatibilidade das nanoflores com o óleo PROECO ISO VG5-1 para duas concentrações, a primeira com 0,01 % peso e segunda com 0,05 % peso. Os resultados dos testes de compatibilidade para as duas dispersões estão dentro das especificações exigidas pela Embraco, ou seja, as nanoflores de  $\text{MoS}_2$  pode ser

utilizadas como aditivos sem nenhum tipo de restrição. A mudança mais acentuada foi que a adição de apenas 0,05 % peso de nanopartículas baixou a rigidez dielétrica a 30 KV/cm que é o limite inferior mínimo tolerável para poder ser utilizado nos compressores.

Tabela 4.3. Tabela com os resultados do teste de compatibilidade.

	<b>PROECO ISO VG5-1 puro</b>	<b>PROECO ISO VG5-1 MoS<sub>2</sub> (0,01 %p)</b>	<b>PROECO ISO VG5-1 MoS<sub>2</sub> (0,05 %p)</b>
<b>Densidade, 20 °C ( g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,943	0,946	0,946
<b>Viscosidade, 40 °C (cSt)</b>	-	3,600	3,580
<b>Viscosidade, 100 °C, (cSt)</b>	1,330	1,300	1,370
<b>Miscibilidade teste HFC-134<sup>a</sup> ( °C)</b>	<-70	-78 (límpido)	-78 ( límpido)
<b>Flash Point ( °C)</b>	150	158	150
<b>Fire Point ( °C)</b>	158	160	160
<b>Rigidez dielétrica, (KV/ cm)</b>	60	60	30
<b>Constante dielétrica</b>	4,28	-	-

#### 4.6.2. Teste de vida

As condições do teste de vida foram definidas pela Embraco e os testes também foram realizados na empresa. As condições foram:

- a) foram utilizados 12 compressores;
- b) os óleos PROECO ISO VG5-1 e o MICROLAB240 foram utilizados;
- c) o tempo de duração do teste foi de 500 horas;
- d) a dispersão utilizada foi a dispersão 01 e a concentração definida foi a de 0,05% peso de nanoflores.

A tabela 4.4 apresenta os resultados dos testes de desgaste nas peças do compressor. Esses testes foram realizados na Embraco. Os especialistas da Embraco aprovaram o compressor FFI 12 HBX para um óleo éster ISO 22, o compressor EGY90 HLP foi aprovado para óleos ésteres ISO 7 e ISO 10 e o compressor EMX 70CLC foi aprovado para o MICROLAB240 aditivado. Observando a tabela 4.4 pode-se concluir que os resultados de desgaste foram muito parecidos entre os compressores com e sem nanoflores. Uma observação importante é que todos os compressores com nanoflores não tiveram nenhum problema com o capilar de cobre, ou seja, o capilar não foi obstruído pelas nanopartículas que

é uma das principais preocupações da empresa. Estudando as peças do compressor foi observado que as nanoflores se alojaram preferencialmente no rotor e em peças plásticas.

Tabela 4.4. Teste de desgaste nas peças do compressor.

Componentes do compressor	PROECO ISO VG5-1				MICROLAB240	
	FFI 12 HBX		EGYS90 HLP		EMX 70CLC	
	0,05 % NF-MoS <sub>2</sub>	Sem nano	0,05 % NF-MoS <sub>2</sub>	Sem nano	0,05 % NF-MoS <sub>2</sub>	Sem nano
	3	4	7	8	11	12
Pistão - topo	<b>regular</b>	<b>regular</b>	bom	bom	bom	bom
Pistão - Saia	bom	<b>regular</b>	bom	bom	bom	bom
Cilindro - Topo	bom	<b>regular</b>	bom	bom	bom	bom
Cilindro - Saia	bom	bom	bom	bom	bom	bom
Mancal Axial do Eixo	bom	bom	bom	bom	bom	bom
Mancal Axial do Bloco	bom	bom	bom	bom	bom	bom
Mancal Radial do Eixo	bom	bom	bom	bom	<b>regular</b>	bom
Mancal Radial do Bloco	bom	bom	bom	bom	bom	bom
Olhal Menor da Biela	bom	bom	bom	bom	bom	bom
Pino do Pistão	bom	bom	bom	bom	bom	bom
Olhal Maior da Biela						<b>ruim</b>
Bucha	bom	bom	bom	bom		
Excêntrico	<b>regular</b>	<b>regular</b>	bom	bom		<b>regular</b>
Válvula de Descarga	FCL	FCL	FCL	FCL	<b>ruim</b>	LCL
Molas	OK	OK	OK	OK	LCL	OK
Batentes de Molas	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Cor do Óleo	bom	bom	bom	bom	bom	bom

## 5. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo central a produção e a caracterização de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> e sua estabilização em óleo visando a lubrificação limite. Para atingir o objetivo proposto, ele foi dividido em quatro metas. As quatro metas foram: meta 01- sínteses e caracterização de nanopartículas, meta 02- tratamento superficial/funcionalização, meta 03- estabilização no óleo e meta 04- testes tribológicos. E com base nos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

1) O objetivo na meta 01 era explorar várias rotas de síntese e obter várias morfologias. Essa meta alcançou o seu objetivo, pois micro e nanopartículas de MoS<sub>2</sub> foram sintetizadas com êxito pelos métodos hidrotérmicos e solvotérmicos em diferentes morfologias, tais como; microesferas (amostra MH10 com  $\Phi = 2,7 \mu\text{m}$ ), nanoesferas (amostra MH07 com  $\Phi = 20 \text{ nm}$  e amostra MS05 com  $\Phi = 30 \text{ nm}$ ), nanobastões (amostra MH08, espessura = 80 nm e comprimento = 700 nm) e nanoflores (amostra MH03,  $\Phi = 250 \text{ nm}$ ). Também foram sintetizadas com êxito partículas híbridas de carbono (esferas e nanotubos) com nanopartículas de MoS<sub>2</sub>. A morfologia das nanopartículas se mostrou fortemente influenciada pelos parâmetros de sínteses (temperatura, tempo e concentração dos reagentes) e também pela adição de agentes modificadores (surfactantes e polímeros).

2) O objetivo na meta 02 era mudar a afinidade química entre a partícula e o óleo, e para que isso ocorresse as nanopartículas passaram por um tratamento solvotérmico. Essa meta alcançou o seu objetivo, pois esse tratamento promoveu a desidratação e tornou a superfície das nanopartículas lipofílicas, permitindo formar suspensões que apresentaram melhor estabilidade em óleo do que as nanopartículas que não passaram pelo tratamento.

3) Depois de concluída a meta 2, o objetivo na meta 03 era avaliar o grau da estabilidade das nanopartículas em óleos lubrificantes e também definir a morfologia que foi mais estável no óleo. A morfologia que foi mais estável em óleo foi a das nanoflores de MoS<sub>2</sub>.

4) Depois de concluída a meta 3, o objetivo na meta 04 era avaliar se a adição de nanoflores de MoS<sub>2</sub> em óleos lubrificantes reduziram o coeficiente de atrito e o desgaste em relação ao óleo sem aditivo. E para isso, foram realizadas três seções de ensaios tribológicos com diferentes configurações.

- **Primeiros ensaios tribológicos com nanopartículas de MoS<sub>2</sub>:** O ensaio utilizado foi o pino-disco. As concentrações utilizadas para os testes tribológicos foram de; 0,01, 0,05, 0,1, 0,2 e 0,5 % em peso e o óleo utilizado foi o PROECO ISO VG5-1. Estranhamente e contrariando dados de literatura, o coeficiente de atrito praticamente se manteve o mesmo para todas as concentrações, ficando em torno de 0,106 muito próximo ao do óleo puro 0,095, ou seja, aparentemente não houve melhora no coeficiente de atrito com a adição da nanopartículas. Acreditamos que estes resultados não são confiáveis e precisam ser repetidos, bem como os protocolos do método pino-disco devem ser melhor adaptados.
- **Ensaio tribológico por deslizamento alternado tipo “starving”:**
  - Óleo PROECO ISO VG5-1 puro.....  $\mu = 0,085$
  - Óleo PROECO ISO VG5-1+1,0 %p de MoS<sub>2</sub> nanocristalino (NanoAmor)... $\mu = 0,095$
  - Óleo PROECO ISO VG5-1+1,0 %p de nanoflores de MoS<sub>2</sub> (MH10).....  $\mu = 0,055$  (ou seja, o óleo aditivado com nanoflores de MoS<sub>2</sub> apresentou o coeficiente de atrito 35% menor do que o do óleo puro).
- **Ensaio tribológico por deslizamento alternado em imersão:**
  - Óleo PROECO ISO VG5-1 puro.....  $\mu = 0,020$
  - Óleo PROECO ISO VG5-1+1,0 %p de nanoflores de MoS<sub>2</sub> (MH10).....  $\mu = 0,015$  (ou seja, o óleo aditivado com nanoflores de MoS<sub>2</sub> apresentou o coeficiente de atrito 25% menor do que o do óleo puro).
  - Óleo SUNISO-3GS puro.....  $\mu = 0,030$
  - Óleo SUNISO-3GS + 1,0 %p de nanoflores de MoS<sub>2</sub> (MH10).....  $\mu = 0,010$  (ou seja, o óleo aditivado com nanoflores de MoS<sub>2</sub> apresentou o coeficiente de atrito 200 % menor do que o do óleo puro).

E por fim, foram realizados na Embraco testes de compatibilidade (Densidade, viscosidade, miscibilidade, rigidez dielétrica, flash point, fire point, e constante dielétrica) para o óleo PROECO ISO VG5-1 aditivado com duas concentrações de nanoflores, a primeira com 0,01 % peso e segunda com 0,05 % peso. Os resultados dos testes de compatibilidade para as duas dispersões estão dentro das especificações exigidas pela Embraco, ou seja, as nanoflores de MoS<sub>2</sub> podem ser utilizadas como aditivos sem nenhum tipo de restrição. A adição de 0,05 % peso de nanopartículas baixou a rigidez dielétrica a 30 kV/cm que é o limite inferior mínimo tolerável para poder ser utilizado nos compressores. Por isso o teste de vida não foi feito com concentrações maiores. As condições do teste de vida foram definidas pela Embraco e os testes também foram realizados na empresa. O teste de vida foi feito para os compressores: FFI 12 HBX , EGYS90 HLP e EMX 70CLC. Para os compressores FFI 12 HBX e EGYS90 HLP usamos o óleo PROECO ISO VG5-1 com

0,05 % peso de nanoflores de MoS<sub>2</sub>, já para o compressor EMX 70CLC foi utilizado o óleo MICROLAB240 com 0,05 % peso de nanoflores. Depois de 500 horas de teste, os resultados dos testes de vida estão dentro dos padrões utilizados pela Embraco.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuidade desse trabalho se sugere os seguintes itens para pesquisa:

- Variar o tempo e a temperatura das sínteses e verificar a sua influência na morfologia das partículas.
- Utilizar agitação durante o processo de síntese.
- Variar as concentrações dos agentes modificadores e mapear a sua influência na morfologia das partículas.
- Explorar outros tratamentos solvotérmicos para retirada de água e também para tornar as partículas lipofílicas, pode-se utilizar: álcool isopropílico, butanol ou pentanol.
- Estudar outros tipos de agentes dispersantes e funcionalizações que possam melhorar a estabilidade das partículas no óleo.
- Explorar novas rotas de sínteses para produção de partículas híbridas com MoS<sub>2</sub>.
- Realizar testes tribológicos das partículas híbridas de C e MoS<sub>2</sub> nos óleos PROECO ISO VG5-1 e SUNISO 3GS.
- Realizar testes de trocas térmicas nos óleos aditivados com nanopartículas de MoS<sub>2</sub>.
- Realizar outros testes de vidas em compressores herméticos.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] CHANG, L., YANG, H., FU, W., ZHANG, J., YU, Q., ZHU, H., CHEN, J., WEI, R., SUI, Y., PANG, X., ZOU, G. Simple synthesis of MoS<sub>2</sub> inorganic fullerene-like nanomaterials from MoS<sub>2</sub> amorphous nanoparticles. *Materials Research Bulletin*. v. 43, p. 2427-2433.
- [2] TENNE, R., MARGULIS, L., GENUT M., HODES, G. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. *Nature*, v. 360, p. 444-445, 1992.
- [3] ZARK, A., FELDMAN, Y., ALPEROVICH, V., ROSENTSVEIG, R., TENNE, R. *Journal American Society*, v. 122, p. 11108, 2000.
- [4] LI, Y.H., ZHAO, Y.M., MA, R.Z., ZHU, Y.Q., FISHER, N., JIN, Y.Z., ZHANG, X.P., *Journal Physical chemical*. v. 110, p. 18191, 2006.
- [5] LI, Q., NEWBERG, J.T., WALTER, E.C., HEMMINGER, J.C., PENNER R.M. *Nanomaterials Letters*, v.4, p. 277, 2004.
- [6] LI, X.L., GE, J.P., LI, Y.D. *Journal Chemecal Europe*, v. 10, p. 6163, 2004.
- [7] SKRABALAK, S. E., SUSLICK, K.S. *Journal American Chemical Society*, v. 127, p. 9990, 2005.
- [8] MANISH, C., GEHAM, A. Thin films of fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles with ultra-low friction and wear. *Nature*, v. 14, p. 164-167, 2000.
- [9] ZHAN, J.H, ZHANG, Z.D., QIAN, X.F., WANG, C., XIE, Y., QIAN, Y.T. Solvothermal Synthesis of Nanocrystalline MoS<sub>2</sub> from MoO<sub>3</sub> and Elemental sulfúfur. *Jorunal of Solid State Chemistry*, v. 141, p. 270-273, 1998.
- [10] TIAN, Y., ZHAO, X., SHEN, L., MENG, F., TANG, L., DENG, Y., WANG, Z. Synthesis of amorphous MoS<sub>2</sub> nanospheres by hydrothermal reaction. *Materials Letters*, v. 60, p. 527-529, 2006.
- [11] YOSHIMURA, M., BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *Journal Materials Science*, v. 43, p.2085-2103, 2008.
- [12] CHEN, J., KURIYAMA, N., TAKESHITA, H.T., SAKAI, T. *Journal Americam Chemical Society*, v. 123, p. 11813, 2001.
- [13] THOMALLA, M., TRIBUTSCH, H. *Journal Physical Chemical*, v. 110, p. 12167, 2006.
- [14] HUANG, H.D., TU, J.P., ZOU, T.Z., ZHANG, L.L., HE, D.N. Friction and wear properties of IF-MoS<sub>2</sub> as additive in paraffin oil. *Tribology Letters*, v. 20, p. 247-250, 2005.
- [15] RAPOPORT, L., FLEISCHER, N., TENNE, R. *Advanced Materials*, v. 15, p. 651, 2003.

- [16] BOKHIMI, X., TOLEDO, J.A, NAVARRETE, J., SUN, X.C., PORTILLA, M. Thermal evolution in air and argon of nanocrystalline MoS<sub>2</sub> synthesized under hydrothermal conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, p. 1271-1277.
- [17] BAKUNIN, V.N., SUSLOV, A. Y., KUZMINA, G.N., PARENAGO, O.P. Recent Achievements in the synthesis and application of inorganic nanoparticle as lubricant components. *Lubrication Science*, v. 17, p. 127-145, 2005.
- [18] LANSDOWN, A.R. *Molybdenum Disulphide Lubrication* (1999)- 1ª edição, p. 11-20, Ed. Elsevier Science B.V., Amsterdam, Holanda.
- [19] WYPYCH, F. Dissulfeto de Molibdênio, um material multifuncional e surpreendente. *Química Nova*, v. 25, p. 83-88, 2002.
- [20] AFANASIEV, P. Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials. *C.R. Chimie*, v. 11, p. 159-182, 2008.
- [21] LI, Q., WALTER, E.C., VAN DER VEER, W.E, MURRAY, B.J., NEWBERG, J.T., BOHANNAN, E.W., SWITZER, J.A., HEMMINGER, J.C., PENNER, R.M. Molybdenum Disulfide Nanowires and Nanoribbons by electrochemical/ Chemical Synthesis. *Journal Physical Chemical*, v. 109, p. 3169-3182, 2005.
- [22] DOWLING, A. et al. *Nanoscience and Nanotechnologies: opportunities and uncertainties* (2004). Chapter 2, p. 4-6, ed. The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, Londres, Inglaterra.
- [23] GRENECHE, J. M, *J. Metastable Nanostruct. Mater.*, v. 01, p. 2887-2890, 1999.
- [24] WU, Z., WANG, D., SUN, A. Surfactant assisted fabrication of MoS<sub>2</sub> nanospheres. *J. Mater. Sci*, v. 45, p. 182-187, 2010.
- [25] LI, G., FANG, H., CAO, K., CHEN, J., WANG, F., JIN, Y. Synthesis and characterization of hollow MoS<sub>2</sub> microspheres grown from MoO<sub>3</sub> precursors. *Journal of Alloys and Compounds*. V. 501, p. 275-281.
- [26] LUO, H., XU, C., ZOU, D., WANG, L., YING, T. Hydrothermal synthesis of hollow MoS<sub>2</sub> microspheres in ionic liquids/water binary emulsions. *Materials Letters*. V. 62, p. 3558-3560.
- [27] LIN, H., CHEN, X., LI, H., YANG, M., QI, Y. Hydrothermal synthesis and characterization of MoS<sub>2</sub> nanorods. *Materials Letters*. V. 64, p. 1748-1750.
- [28] NAGARAJU, G., THARMANI, C. N., CHANDRAPPA, G.T., LIVAGE, J. Hydrothermal synthesis of amorphous MoS<sub>2</sub> nanofiber bundles via acidification of ammonium heptamolybdate tetrahydrate. *Nanoscale Res. Lett.* V. 2, p. 461-468. 2007.
- [29] CHANG, L., FU, W., ZHAN, J., YU, Q., ZHU, H., CHEN, J. Simple synthesis of MoS<sub>2</sub> inorganic fullerene-like nanomaterials from MoS<sub>2</sub> amorphous nanoparticle. *Materials Research Bulletin* . v.43, p. 2427-2433, 2008.

- [30] WEI, R., DU, K., FU, W., TIAN, Y., YU, Q., LIU, S. A facile method to prepare MoS<sub>2</sub> with nanoflower-like morphology. *Materials Chemistry and Physics*. V. 108, p. 188–191, 2008.
- [31] MA, L., XU, Y., LUO, Y., CHEN, W.X. Synthesis and characterization of flower-like MoS<sub>2</sub> microspheres by a facile hydrothermal route. *Materials Letters*. V. 63, P. 2022–2024, 2009.
- [32] WU, D., ZHOU, X., FU, X., SHI, H., WANG, D., HU, Z. Synthesis and characterization of molybdenum disulfide micro-sized solid spheres. *J Mater Sci*. V.41, P. 5682–5686, 2006.
- [33] FU, X., WU, D., ZHOU, X., SHI, H., HU, Z. Solvothermal synthesis of molybdenum disulfide hollow spheres modified by Cyanex301 in water–ethanol médium. *Journal of Nanoparticle Research*. V. 9. P.675–681, 2007.
- [34] SUN, Y., WANG, S., WANG, Q. Flowerlike MoS<sub>2</sub> nanoparticles: solvothermal synthesis and characterization. *Front. Chem. China*, V. 4(2), P. 173–176, 2009.
- [35] CIZAIRE, L., VACHER, B., MOGNE, T.LE., MARTIN, J. M., RAPOPORT, L., MARGOLIN, TENNE, R. Mechanisms of ultra-low friction by hollow inorganic fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticle. *Surface and Coatings Techonology*, v.160, p. 282-287, 2002.
- [36] ZHOU, X., WU, D., SHI, HU., HU, Z., WANG, X., YAN, F. Study on the tribological properties of surfactant-modified MoS<sub>2</sub> micrometer spheres as an in liquid paraffin. *Tribology International*, v. 40, p. 863-868.
- [37] HU, K.H., LIU, M., WANG, Q.J., XU, Y.F., SCHRAUBE, S., HU, X.G. Tribological properties of molybdenum disulfide nanosheets by monolayer restacking process as additive in liquid paraffin. *Tribology International*, v. 42, p. 33-39, 2009.
- [38] WU, Z., WANG, D., WANG, Y., SUN, A. Preparation and Tribological Properties of MoS<sub>2</sub> Nanosheets. *Advanced engineering materials*. V. 12, p. 534-538.
- [39] ABATE, F., AGOSTINI, V., GIUDAL, R. D., SENATORE, A. Tribological behaviour of MoS<sub>2</sub> and inorganic fullerene-like WS<sub>2</sub> nanoparticles under boundary and mixed lubrication regimes. *Tribology*. V. 4, p. 91-98, 2010.
- [40] HU, K. H., HU, X. G., XU, Y. F., HUANG, F., LIU, J. S. The Effect of Morphology on the Tribological Properties of MoS<sub>2</sub> in Liquid Paraffin. *Tribology Letters*. V. 40, p. 155-165, 2010.
- [41] ZABICKY, J., Inorganic fullerene-like nanoparticle as additives to lubricants. *Lecture-Bem Gurion University of the Negev- Department of Chemistry*, p. 1-18, 2006.
- [42] HUTCHINGS, I. M. *Tribology Frition and Wear of Engineering Materials*. (1996) Lodon: Edward Arnold.
- [43] [www.fuchs-lubritech.co.uk/cms/IMG/pdf\\_Dispersions.pdf](http://www.fuchs-lubritech.co.uk/cms/IMG/pdf_Dispersions.pdf) - Acessado em 04/05/2011 às 12:00h

- [44] www.apnano.com - Acessado em 04/05/2011 às 12:10 h.
- [45] TIMCHENKE, V. P., NOVOZHILAV, A. L., SLEPYSHEVA, O. A. *Ress. Gen. Chem.* V. 07, p. 1046-1050, 2004.
- [46] MA, Z., ZAERA, F. Organic chemistry on solid surface. *Surface Science Reports*, v. 61, p. 229-281, 2006.
- [47] BERNARDI, C., DRAGO, V., KOCH, J. A. *Synthesis of colloidal carbon spheres by a sucrose hydrothermal method.* SBPMAT 2008.
- [48] WIETING, T. J., VERBLE, J. L. Infrared and Raman studies of long-wavelength optical phonons in hexagonal MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B.* v. 03, p. 4286-4292.
- [49] CHIANELLI, R., R., DINES, M., B. Low-Temperature Solution Preparation of Group 4B, 5B and 6B Transition-Metal Dichalcogenides. *Inorganic Chemistry*, v.17, p. 12758-12977, 1978.
- [50] WU, N., FU, L., SU, M., ASLAM, M., WONG, K. C., DRAVID, V. P. Interaction of Fatty Acid Monolayers with Cobalt Nanoparticles. *Nanoletters.* V. 4, p. 383-386, 2004.
- [51] CHIEU, T. ; Dresselhaus, M. S.; Endo, M.; *Phys. Rev. B.* 1982, 26, 5867.
- [52] FERRARI, A C.. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* . V. 143, P. 47-57, 2007.