

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

André Messias Teixeira

**ESTUDO DA PRODUÇÃO EM ESCALA AUMENTADA DE  
NANOPARTÍCULAS DE DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO  
(2H-MoS<sub>2</sub>) PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO**

Dissertação de Mestrado apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina como requisito para a  
obtenção do grau de Mestre em  
Ciência e Engenharia de Materiais.  
Orientador: Prof. Dr. Valderes Drago  
Co-orientador: Prof. Ph.D. José Daniel  
Biasoli de Mello

Florianópolis  
2012

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Teixeira, André Messias

Estudo da produção em escala aumentada de nanopartículas de dissulfeto de molibdênio (2H-MoS<sub>2</sub>) pelo método hidrotérmico [dissertação] / André Messias Teixeira ; orientador, Valderes Drago ; co-orientador, José Daniel Biasoli de Mello. - Florianópolis, SC, 2012.

82 p. ; 21cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Nanopartículas. 3. Dissulfeto de molibdênio. 4. Método hidrotérmico. 5. Tribologia. I. Drago, Valderes. II. Mello, José Daniel Biasoli de. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

André Messias Teixeira

**ESTUDO DA PRODUÇÃO EM ESCALA AUMENTADA DE  
NANOPARTÍCULAS DE DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO  
(2H-MoS<sub>2</sub>) PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, \_\_ de \_\_\_\_\_ de 2012.

---

Prof. Valderes Drago, Dr. FSC  
UFSC – Dpt° de Física  
Orientador

---

Prof. José Daniel Biasoli de Mello, Ph.D.  
UFSC – Dpt° de Eng. Mecânica  
Co-orientador

---

Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Dr. Ing.  
UFSC – Dpt° de Eng. Mecânica  
Coordenador do PGMAT

**Banca examinadora:**

---

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr. Eng.  
UFSC – Araranguá  
Membro

---

Cristiano Binder, Dr. Eng.  
UFSC – Laboratório de Materiais  
Membro

---

Profª. Henara Lillian Costa, Ph.D.  
UFU – Faculdade de Eng. Mecânica  
Membro externo



Aos meus pais, Rubens e Sueli  
ao meu irmão Moisés  
a minha namorada Milena  
e aos meus amigos.



## AGRADECIMENTOS

Ao professor Valderes Drago pela dedicação na orientação deste trabalho, prestatividade e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao professor José Daniel Biasoli de Mello por sua competente co-orientação.

Aos colegas e amigos de trabalho do Labmat que fizeram parte desta jornada pela boa companhia e convivência Dedão, Deise, Misleine, Gisele, Renan, Pedro, Darabas, Ita, Roda, Kaline, Irene, Nilda, Guilherme, Diego, Clarisse e, em especial, ao Cristiano e ao professor Klein pelo profissionalismo e pela confiança.

Aos colegas e amigos do LABMOSS Cristian, Ninja, Victão, Miguel, Scary, Rafael, Maria, Diego e Gui pelos momentos de descontração e por todo o auxílio dado no decorrer das pesquisas.

A equipe da Embraco que contribuiu para as pesquisas Fernando, Rosângela e Roberto.

A empresa Whirlpool S. A. e a FINEP pelo financiamento do projeto que proporcionou a realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais que proporcionou a realização deste mestrado, aos professores Carlos Augusto Silva de Oliveira e Antônio Pedro Novaes de Oliveira, coordenadores no período, e ao servidor Rogério Antônio Campos.

Ao povo brasileiro que através da CAPES e o CNPQ proveram o incentivo financeiro.

A todos os meus amigos e colegas que contribuíram com bons momentos durante este período.

Em especial, a minha família, meu pai, Rubens André Teixeira Filho, minha mãe, Sueli Maria Espíndola Teixeira e ao meu irmão Moisés Felipe Teixeira por todo apoio, amor e carinho.

A Milena pelo amor e carinho de todo momento.

A Deus.





“Ao infinito... e além!”

(Buzz Lightyear, 1995)



## RESUMO

No presente trabalho foi desenvolvido um método de produção em escala aumentada de nanopartículas de dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ). Foi utilizada a rota hidrotérmica para sua produção, sendo projetado um forno de aquecimento resistivo com capacidade para 9 autoclaves. Estas foram confeccionadas em aço SAE 310, revestidas internamente com politetrafluoretileno (PTFE), tendo 120 ml de volume interno cada. Este forno conta com um assoalho vibratório capaz de manter as autoclaves sob agitação constante, alcançando até dois modos vibracionais fundamentais do conteúdo líquido no interior delas. As sínteses foram desenvolvidas na temperatura de  $220^\circ\text{C}$  em períodos de 6, 12 e 24 horas, tendo como reagentes o molibdato de amônio tetra hidratado, hidroxilamina cloridrato e tioureia, sendo a reação dada em água bidestilada. As amostras foram caracterizadas quanto ao seu rendimento químico, estrutura cristalina por Difração de Raios X (DRX), morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG), Termogravimetria e Infravermelho por Transformada de Fourier (TG-IR) simultaneamente, Espectroscopia Raman, Interferometria Óptica e, com enfoque maior, Tribologia. Foram obtidas nanopartículas na morfologia de nanoflores com cerca de 200 nm de diâmetro com estrutura cristalina hexagonal lamelar (2H- $\text{MoS}_2$ ) parcialmente amorfizadas. Estas formam dispersões relativamente estáveis com os três óleos sintéticos testados (fortemente polar, de média polaridade e apolar) e com água bidestilada. Obteve-se um rendimento médio de reação de 71,3% em relação ao Mo e foi verificado um aumento de 10% neste quando comparado com amostras estáticas, sem a aplicação da agitação por vibração. Desta forma, valores para uma produção industrial utilizando o sistema desenvolvido ficam em torno de 300 g/mês.

**Palavras-chave:** Nanopartículas. Dissulfeto de molibdênio. Método Hidrotérmico. Emulsões. Tribologia.



## ABSTRACT

In the present work was developed a method for scaling up the production of molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) nanoparticles. It was used a hydrothermal route to its production, being designed a resistive heating furnace with capacity for 9 autoclaves. They were designed in SAE 310 stainless steel, internally coated with polytetrafluoroethylene (PTFE), having 120 ml internal volume each. This furnace has a vibratory floor capable of maintaining the autoclaves under stirring, reaching until two fundamental vibrational modes of the liquid contents inside them. The syntheses were developed at temperature of 220 °C in periods of 6, 12 and 24 hours, with the reagents of ammonium molybdate tetrahydrate, hydroxylamine hydrochloride and thiourea, the reaction is given in bidistilled water. The samples were characterized according to their chemical yield, crystalline structure by X-ray Diffraction (XRD), morphology by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FEG), Thermogravimetry and Fourier Transform Infrared (TG-IR) simultaneously, Raman Spectroscopy, Optical Interferometry and, with increased focus, Tribology. Nanoparticles were obtained on the morphology of nanoflowers about 200 nm diameter with lamellar hexagonal crystalline structure (2H- $\text{MoS}_2$ ) partially amorphous. These form relatively stable dispersions with the three synthetic oils tested (strongly polar, medium polarity and nonpolar) and with bidistilled water. It was obtained an average reaction yield of 71.3% in relation to Mo and there was verified an increment of 10% in it in comparison with static samples, without the application of stirring by vibration. Thus, values for an industrial production using the developed system are around 300 g / month.

**Keywords:** Nanoparticles. Molybdenum disulfide. Hydrothermal Method. Emulsions. Tribology.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma de processamento da molibdenita. [3] .....	25
Figura 2: Estrutura cristalina do MoS <sub>2</sub> hexagonal lamelar [9]. .....	26
Figura 3: Comparação de tempo e temperatura entre os métodos hidrotérmicos por micro-ondas e convencional [22]. .....	29
Figura 4: Modelo de La Mer para a formação de um sistema monodispersivo por nucleação e crescimento homogêneo e controlado [23]. .....	31
Figura 5: Energias de nucleação: 1 - núcleos instáveis; 2 - núcleos estáveis [25]. .....	31
Figura 6: Curvas velocidades de nucleação e crescimento em função da temperatura [25]. .....	31
Figura 7: Fatores que influenciam no mecanismo de desgaste [29].....	33
Figura 8: Modos de desgaste. ....	34
Figura 9: Processos de desgaste em função do elemento interfacial e do tipo de movimento das superfícies [30]. ....	36
Figura 10: Tribofilme de MoS <sub>2</sub> [31]. .....	36
Figura 11: a) Foto do forno vibratório; b) Vista interna do projeto do forno vibratório com as autoclaves. ....	37
Figura 12: a) autoclaves posicionadas sob o suporte metálico; b) autoclave e copo de PTFE. ....	38
Figura 13: Vista interna superior do forno vibratório com enumeração das autoclaves.....	44
Figura 14: Método de avaliação do tempo de decantação das nanoflores. ....	46
Figura 15: Perfis de DRX: a) Au31; b) A031; c) A032; d) A033; e) A040, f) A031_T06. ....	50
Figura 16: Micrografias FEG com 20.000x de aumento; a) Au31; b) A031; c) A032; d) A033; e) A040.....	54
Figura 17: Micrografias FEG com 40.000x de aumento; a) A031; b) A032; c) A033; d) A040.....	55
Figura 18: Micrografias FEG com 90.000x de aumento; a) A031; b) A032; c) A033; d) A040.....	56

Figura 19: Análise de EDS da amostra A031 a) Foto do local da análise; b) Perfil de energia obtido.....	57
Figura 20: Análises de TG e FTIR, respectivamente, das amostras Au31 (a, b), Au31_T04 (c, d) e A031 (e, f). .....	58
Figura 21: Espectros Raman em diferentes percentuais de potência: a) 30%; b) 50%; c) 100%. .....	60
Figura 22: Micrografia da amostra A031 (aumento de 20x) analisada com diferentes percentuais de potência: a) com 30% da potência máxima; b) com 100% da potência máxima, o círculo localiza o ponto de oxidação. ....	61
Figura 23: Sistema de decantação observado.....	62
Figura 24: Fórmula estrutural do óleo naftênico.....	62
Figura 25: Ensaio tribológico de deslizamento alternado com concentração de 1%p. da amostra Au31. ....	63
Figura 26: Ensaio tribológico de deslizamento alternado com variação da concentração em peso da amostra A031: a) 0%; b) 0,1%; c) 1%; d) 2%; e) 5%; f) 10%; g) 20%; h) 100%. ....	64
Figura 27: Ensaio tribológico de deslizamento alternado com concentração de 1%p.: a) A031_T01; b) A031_T02; c) A031_T03; d) A031_T04; e) A031_T05; f) A031_T06.....	65
Figura 28: Ensaio tribológico de deslizamento contínuo: a) óleo puro; b) A031 (1%p.); c) A031_T02 (1%p.); d) A031_T06 (1%p.). ....	66
Figura 29: Interferometria óptica do contra-corpo: a) vista 3D; b) vista do topo; c) perfil linear.....	67
Figura 30: Interferometria óptica da pista desgastada: a) vista 3D; b) vista do topo; c) perfil linear. ....	68



## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Propriedades físicas do MoS <sub>2</sub> [6]. .....	27
Quadro 2: Amostras apresentadas e discutidas. ....	40
Quadro 3: Reagentes utilizados no trabalho e seus respectivos fabricantes. ....	41
Quadro 4: Temperaturas de estabilização das autoclaves dentro do forno vibratório a 200°C. ....	49
Quadro 5: Tamanho de cristalito calculado por Scherrer. ....	51
Quadro 6: Rendimentos das amostras. ....	52
Quadro 7: Rendimentos de acordo com o posicionamento das autoclaves no forno vibratório. ....	53
Quadro 8: Dados das análises de TG-IR. ....	58
Quadro 9: Tempo de decantação de dispersões com nanoflores 0,1% p.62	



## **LISTA DE ABREVIATURAS**

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

DRX – Difração de Raios X

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

G – Energia de Gibbs

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Sonda



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>23</b>
1.1 OBJETIVOS.....	24
<b>1.1.1 Objetivo Global.....</b>	<b>24</b>
<b>1.1.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>24</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>25</b>
2.1 DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO.....	25
2.1.1 Métodos de produção de nanopartículas de MoS <sub>2</sub> .....	27
2.2 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO.....	29
2.3 ESCALONAMENTO.....	32
2.4 TRIBOLOGIA.....	33
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>37</b>
3.1 APARATO EXPERIMENTAL.....	37
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	39
<b>3.2.1 Procedimento de síntese.....</b>	<b>39</b>
<b>3.2.2 Procedimento de decantação, lavagem e secagem das nanopartículas.....</b>	<b>41</b>
<b>3.2.3 Reagentes.....</b>	<b>41</b>
3.3 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS.....	42
3.4 DISPERSÃO EM FLUIDOS.....	43
3.5 CARACTERIZAÇÕES.....	43
<b>3.5.1 Avaliação de gradientes térmicos do forno vibratório.....</b>	<b>43</b>
<b>3.5.2 Difração de Raios X.....</b>	<b>44</b>
<b>3.5.3 Tamanho de cristalito.....</b>	<b>44</b>
<b>3.5.4 Rendimentos.....</b>	<b>45</b>
<b>3.5.5 FEG.....</b>	<b>45</b>
<b>3.5.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....</b>	<b>45</b>
<b>3.5.7 TG-IR.....</b>	<b>45</b>
<b>3.5.8 Espectroscopia Raman.....</b>	<b>46</b>
<b>3.5.9 Decantação.....</b>	<b>46</b>
<b>3.5.10 Tribologia.....</b>	<b>46</b>
<b>3.5.11 Interferometria Óptica.....</b>	<b>47</b>
<b>4 RESULTADO E DISCUSSÕES.....</b>	<b>49</b>
4.1 AVALIAÇÃO DE GRADIENTES TÉRMICOS DO FORNO VIBRATÓRIO.....	49
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	50
4.3 TAMANHO DE CRISTALITO.....	51
4.4 RENDIMENTOS.....	52
4.5 FEG.....	53
4.6 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	57
4.7 TG-IR.....	57
4.8 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	59
4.9 DECANTAÇÃO.....	61

4.10 TRIBOLOGIA.....	63
<b>4.10.1 Ensaio de deslizamento alternado.....</b>	<b>63</b>
<b>4.10.1 Ensaio pino-disco.....</b>	<b>66</b>
4.11 INTERFEROMETRIA ÓPTICA.....	67
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>69</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>71</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>73</b>
<b>APÊNDICE A – Projeto da autoclave.....</b>	<b>77</b>
<b>APÊNDICE B – Resumo de sínteses.....</b>	<b>79</b>
<b>ANEXO A – CARTÃO DE DIFRAÇÃO DO 2H-MoS<sub>2</sub>.....</b>	<b>81</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo de nanomateriais vem evoluindo bastante nos últimos anos, dando-se cada vez mais ênfase para aplicações específicas e especializadas destes materiais pesquisados. A ligação entre síntese e produção industrial está se tornando cada vez mais próxima, chegando mais e mais às indústrias produtos com alto valor técnico e científico agregado. Uma previsão feita em 2010, mesmo com a recessão econômica recente, pela *Global Industry Analysts, Inc.* [1] aponta que em 2015 será movimentada a cifra de US\$ 2,41 trilhões com pesquisas e produtos ligados à nanotecnologia

Este trabalho visa o desenvolvimento de rotas promissoras, utilizando-se o método hidrotérmico por aquecimento resistivo, para a obtenção de nanopartículas de dissulfeto de molibdênio na estrutura hexagonal lamelar ( $2H-MoS_2$ ), na morfologia de nanoflores. Estas nanoflores devem possuir tamanhos apropriados e interação suficiente para estabilização em óleos sintéticos, e formação de um coloide, para aplicação na lubrificação limite. É necessário frisar a necessidade de um processo cuja repetibilidade e confiabilidade sejam representativas, pois, para real aplicação industrial, o escalonamento destes sistemas sensíveis é bastante complexo devido ao grande número de parâmetros sinérgicos.

O dissulfeto de molibdênio é um material já bastante conhecido e estudado, tendo aplicações como catalisador [2], células solares [3], dispositivo eletrônico [4] e, dentre outras, é especialmente utilizado na forma microcristalina como lubrificante sólido [3]. Esta última aplicação recebe destaque quando comparado com outros lubrificantes sólidos. De um modo geral estes materiais, diferem entre si quanto à aplicação, tendo vantagens e desvantagens. O  $MoS_2$  é altamente recomendado para ambientes livres de umidade, diferindo da grafita. É, ainda, menos estável em altas temperaturas que o dissulfeto de tungstênio ( $WS_2$ ), tendo os dois propriedades tribológicas muito semelhantes, sendo que o preço do  $MoS_2$  torna-o mais atrativo comercialmente.

As sínteses do  $MoS_2$  são baseadas em um protocolo de BERNARDI (2011) em que foram obtidas nanoflores individualizadas de 250 nm de diâmetro [6]. A estabilização das nanoflores em óleo e os ensaios tribológicos têm o intuito de aplicação em compressores herméticos, tendo expectativas de melhorias na redução do coeficiente de atrito e no desgaste, diminuindo os gastos energéticos com eletricidade e aumento do desempenho mecânico e, conseqüentemente, térmico.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Global

Desenvolver uma metodologia de síntese para a produção em escala aumentada de nanoflores de 2H-MoS<sub>2</sub> pelo método hidrotérmico por aquecimento resistivo.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar nanoflores de 2H-MoS<sub>2</sub> pelo método hidrotérmico utilizando de aquecimento resistivo;
- Estudar rotas que maximizem o rendimento das sínteses, mantendo as partículas desagregadas e com a menor dispersão de tamanho e forma possível;
- Projetar um equipamento com aquecimento resistivo e agitação para possibilitar uma produção aumentada com confiabilidade técnica de nanoflores de 2H-MoS<sub>2</sub> pelo método hidrotérmico;
- Efetuar testes de estabilização das nanoflores em óleos sintéticos a fim de estudar as interações e o comportamento dos coloides formados com diferentes concentrações e temperaturas;
- Reduzir o coeficiente de atrito e desgaste de corpo e contra-corpo em ensaios tribológicos sob imersão em óleos aditivados com nanopartículas.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO

A ocorrência do  $\text{MoS}_2$  é natural e se dá em grandes quantidades, sendo o mineral formado denominado molibdenita. Este mineral é o composto mais importante dos quais o molibdênio metálico é extraído, ocorrendo em diversas partes ao redor do mundo: Estado Unidos, Austrália, Peru, Alemanha, Romênia, Canadá e China [3]. A extração da molibdenita e manufatura até se obter o molibdênio metálico e outros produtos derivativos é apresentado no fluxograma da Figura 1.

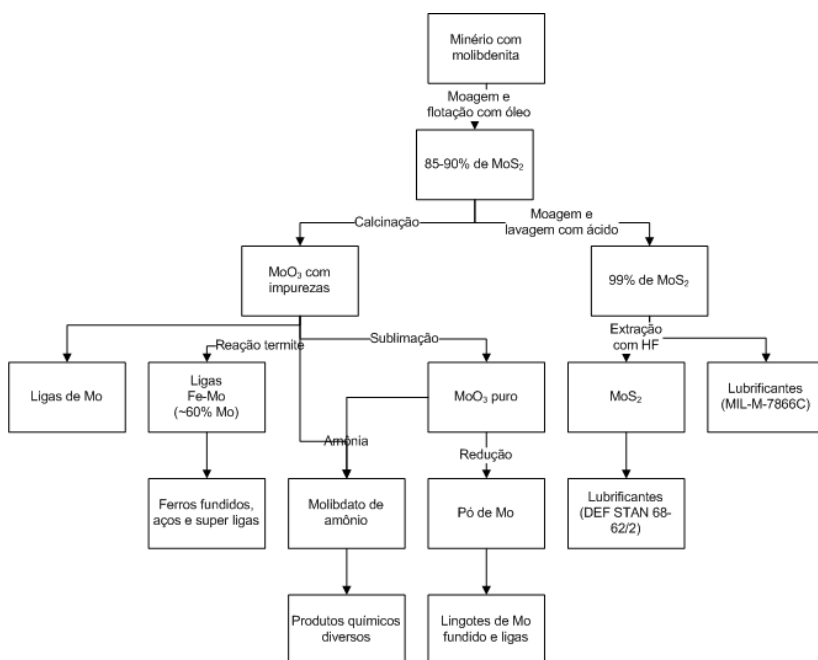


Figura 1: Fluxograma de processamento da molibdenita. [3]

As propriedades de lubrificação do  $\text{MoS}_2$  são conhecidas há mais de 2.000 anos, com relatos da Grécia e Roma antigas, fazendo já o uso das palavras “molybdena” e “plumbago” como referência à molibdenita [3]. Mas somente a partir do século XIX o potencial como lubrificante sólido com baixo coeficiente de atrito se tornou evidente, dado sua estrutura cristalina lamelar [3]. As lamelas do cristal se apresentam

empilhadas umas sobre as outras e a partir do momento em que uma força cisalhante é aplicada, as lamelas escorregam sem muito esforço. Sólidos com essa característica são chamados de lubrificantes sólidos moles, com dureza menor que 10 GPa [8].

A distância entre os planos na direção  $c$  e as forças de Van der Waals atuantes entre os planos, junto da estabilidade física e química, é o que difere a “alta qualidade” deste tipo de lubrificante, sendo escolhido para a grande maioria das aplicações aeroespaciais [3]. Pode-se interpretar qualitativamente que quanto maior o espaçamento interplanar e quanto menores forem as forças de Van de Waals entre os planos, menores serão as forças necessárias para que o cisalhamento ocorra. Um esquema da estrutura cristalina do  $\text{MoS}_2$  hexagonal lamelar pode ser observado na Figura 2.

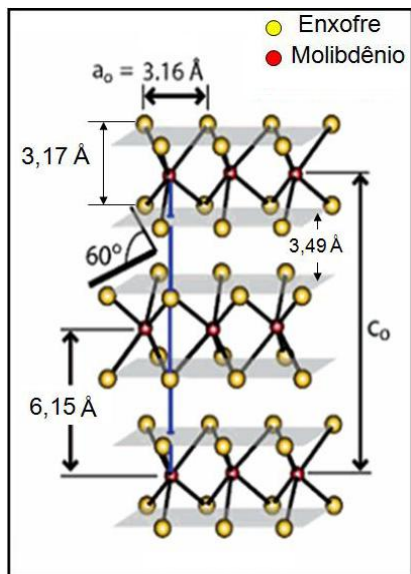


Figura 2: Estrutura cristalina do  $\text{MoS}_2$  hexagonal lamelar [9].

Algumas propriedades físicas do  $\text{MoS}_2$  que merecem destaque são apresentadas no Quadro 1. Além destas, o acompanhamento da oxidação do  $\text{MoS}_2$  deve ser levado em consideração, sendo que, em atmosfera ambiente, começa a oxidar aproximadamente a  $317^\circ\text{C}$  [6]. Devido a este fato, sua aplicação na lubrificação a seco tem sido restrita, destacando-se no setor aeroespacial e a ambientes de vácuo.

Quadro 1: Propriedades físicas do MoS<sub>2</sub> [6].

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) [10]	- (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

### 2.1.1 Métodos de produção de nanopartículas de MoS<sub>2</sub>

As sínteses de MoS<sub>2</sub> mais tradicionais são dadas pela reação do sulfeto de hidrogênio com o pentacloro de molibdênio ou do vapor de enxofre com óxido de molibdênio ou molibdênio metálico [3]. São encontrados na literatura como os métodos principais e mais difundidos de síntese: a decomposição térmica [11], a sulfetização do molibdênio metálico ou do trióxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>) [12], a deposição eletroquímica [13], a deposição química por vapor [14], a descarga em arco [16] e as vias sonoquímica [15], solvotérmica [17] e hidrotérmica [18].

As partículas sintetizadas devem ter dimensões nanométricas devido à necessidade de estabilização delas nos fluidos carreadores (óleos ou água, no geral), sendo que quanto menores melhor a estabilização do colóide formado devido às forças atuantes mudarem seu domínio predominante. Dessa forma, o que ocorre na verdade é a superação da força peso pelo conjunto das forças de Van der Waals, força eletrostática e movimento browniano atuantes nas partículas [19].

#### 2.1.1.1 Hidrotérmico por aquecimento resistivo

Este método é definido como a ocorrência de uma reação química homogênea ou heterogênea na presença de um solvente, ocorrendo acima da temperatura ambiente e com pressão maior que 1 atm em um ambiente fechado [20]. Por este método é possível se obter as mais

variadas formas e tamanhos de partículas dos mais variados materiais, podendo-se inclusive a sintetização de compósitos nanoestruturados.

O método tem como destaques o baixo consumo de energia, por ser efetuado a baixas temperaturas (normalmente inferior a 200°C), baixos custos para implantação e manutenção de equipamentos, é simples, não exigindo treinamento avançado para a operação e é passível de escalonamento. Além disso, é considerado um processo ambientalmente correto, pois utiliza a água como solvente, acabando por, na maioria das vezes, não gerar resíduos tóxicos.

O sistema de síntese é bastante sensível, sendo que quaisquer alterações na temperatura, taxas de aquecimento e resfriamento, tempo de patamar, percentual volumétrico preenchido da autoclave e pressão interna são críticos. Além destes, a solução química inicial, as concentrações dos reagentes, pH, constante dielétrica e força iônica terão também influência na morfologia e no rendimento das partículas formadas.

Com o uso de surfactantes na síntese pode-se modificar a nucleação da fase desejada, alterar o tamanho e a forma das partículas formadas, assim como sua dispersividade. Também podem ser utilizados, em uma situação pós-síntese, como agentes modificadores de superfície, podendo deixá-la hidrofílica ou hidrofóbica, conforme desejado. Este recurso é bastante plausível para suprir a necessidade de estabilização de partículas em meios líquidos, fazendo com que haja o aumento da interação com o fluido [21].

Encontra-se na literatura distinções na nomenclatura entre método hidrotérmico e método solvotérmico, tendo aquele somente a água como solvente, enquanto este não. Leva este nome, pois utiliza solventes orgânicos, como por exemplo, etanol, acetona, tolueno, etc. puramente ou uma mistura deles, podendo haver também a presença de água.

### **2.1.1.2 Hidrotérmico por micro-ondas**

O método hidrotérmico por aquecimento resistivo se apresenta como mais difundido e estudado, porém, deixa espaço para o estudo de outros processos com gastos energéticos e tempos de síntese ainda menores, como é o caso do método por micro-ondas. As estruturas formadas por métodos diferentes acabam também diferindo, sendo que

cada método, dentro de suas peculiaridades, é responsável por morfologias e tamanhos específicos.

As maiores diferenças entre os dois métodos estão basicamente na atuação direta da micro-onda em alguns materiais para a dissociação ou formação de compostos e na subida abrupta da temperatura até o patamar de síntese. A diferença na taxa de aquecimento até a estabilização da temperatura pode ser observada na Figura 3. Essa diferença faz com que os regimes de nucleação e crescimento ocorram com uma cinética diferente. No método por micro-ondas, a alta taxa de aquecimento tende a formar uma maior densidade de núcleos, ocasionando partículas de menor tamanho. A homogeneidade do material formado depende da uniformidade do feixe de micro-ondas, sendo possível então a reprodutibilidade dos resultados [22].

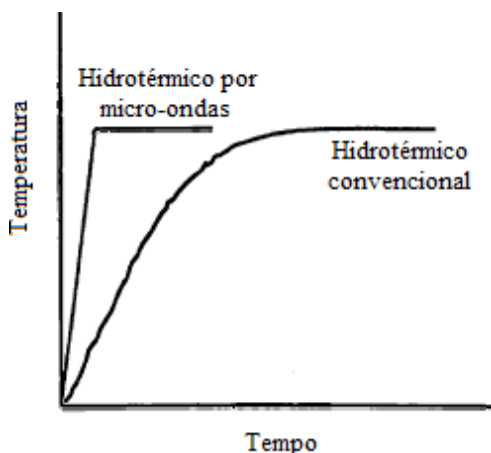


Figura 3: Comparação de tempo e temperatura entre os métodos hidrotérmicos por micro-ondas e convencional [22].

## 2.2 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO

A formação de uma nova fase concebida a partir de uma solução, tem suas dimensões determinadas por dois processos distintos: a nucleação, que consiste na formação de centros iniciais de cristalização, e o posterior crescimento das partículas. Em sistemas sob pressão e temperatura constantes, a energia controladora do processo é a energia livre de Gibbs  $G = H - TS$ , em que T é a temperatura, H a entalpia, que

pode ser entendida como uma energia associada à amplitude de vibração dos átomos, ou seja, é uma medida da energia de ligação entre eles, e  $S$  é a entropia que mede a desorganização do sistema.

Em um líquido, os átomos se arranjam de modo desordenado (maior entropia), enquanto em um sólido, os átomos podem ocupar posições regulares tornando o sistema menos desordenado (menor entropia). A energia livre de Gibbs ( $G$ ) é a quantidade de energia capaz de realizar trabalho durante uma reação a temperatura e pressão constantes. A energia livre de Gibbs é um parâmetro que indica a estabilidade do sistema. O sistema tende a um estado de energia livre mínima, ou seja, a variação  $\Delta G$  indica o sentido em que a reação ocorre. Para  $\Delta G = 0$  a reação está em equilíbrio, para  $\Delta G > 0$  houve absorção de energia e a reação não é espontânea e para  $\Delta G < 0$  a reação pode ocorrer de forma espontânea. A variação  $\Delta G$  também indica a energia disponível para que a reação ocorra, sendo a sua força motriz. Quanto mais negativo for  $\Delta G$ , maior será a força motriz e maior a chance de ocorrer a reação.

Para que ocorra a formação de núcleos esféricos é, então, necessário que  $\Delta G \leq 0$ . A minimização da energia, ou seja, a formação de um núcleo envolve dois termos: A energia de volume  $\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V$  liberada pelo sistema durante a formação do núcleo e a energia de superfície  $\Delta G_{sup} = 4\pi r^2 \gamma$  ( $r$  é o raio do núcleo que será formado,  $\Delta G_V$  é a variação da energia livre por unidade de volume e  $\gamma$  é a energia de superfície por unidade de área), já que o surgimento deste núcleo acaba criando uma interface sólido/líquido que exige o consumo de energia pelo sistema. Portanto, a variação total de energia é  $\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \leq 0$ .

De acordo com LaMer [23], para que se obtenham partículas monodispersivas, a nucleação e o crescimento precisam acontecer separadamente evitando-se a formação de novos núcleos, ao mesmo tempo em que crescem os núcleos formados anteriormente. Com isso acontecendo, o crescimento das partículas se dá ao redor de todos os núcleos já formados simultaneamente, resultando numa distribuição monodispersiva. O diagrama de LaMer (Figura 4) pode ser usado para explicar qualitativamente a formação de partículas monodispersivas a partir de uma solução supersaturada. Durante uma pré-nucleação (I), a concentração destas espécies aumenta e atinge a concentração de saturação e depois um nível de supersaturação crítica. Nesse estágio a nucleação espontânea se inicia (II). O estágio da nucleação é muito

curto e ocasiona a diminuição da concentração da solução quando então se inicia o crescimento da partícula a partir do núcleo original (III) [24].

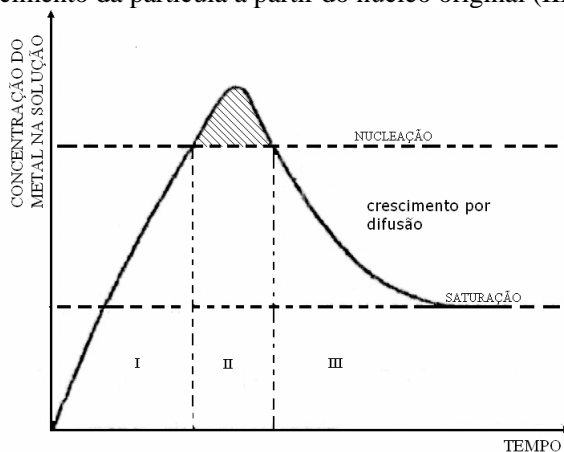


Figura 4: Modelo de La Mer para a formação de um sistema monodispersivo por nucleação e crescimento homogêneo e controlado [23].

A Figura 5 apresenta curvas representativas da energia livre de formação de núcleos cristalinos. Enquanto não se atinge o valor de raio crítico ( $\Delta G^*$ ) os núcleos não se estabilizam. A Figura 6 mostra curvas teóricas com os pontos ótimos para a nucleação e crescimento de cristais [25]. Essas curvas são distintas e, por ventura, acabam se sobrepondo em alguma faixa de temperatura específica.

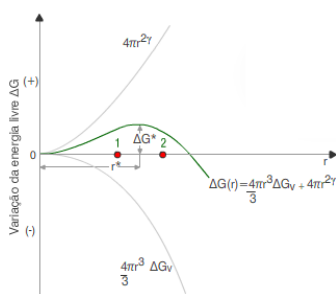


Figura 5: Energias de nucleação: 1 - núcleos instáveis; 2 - núcleos estáveis [25].

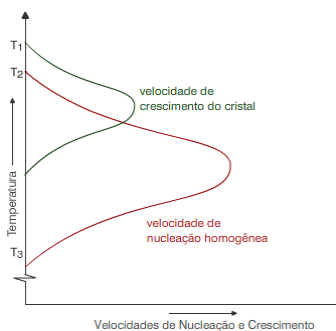


Figura 6: Curvas velocidades de nucleação e crescimento em função da temperatura [25].

## 2.3 ESCALONAMENTO

Devido ao grande número de variáveis, sabe-se que o aumento da produção de materiais nanoparticulados pelo método hidrotérmico é bastante dificultoso. No geral, quaisquer métodos em que se tente manter a dispersividade, morfologia e tamanho de partícula partindo-se de uma síntese original reduzida, necessitam de uma série de novos estudos experimentais.

O método para produção em larga escala mais difundido em plantas químicas no mundo é o de reator fechado. O método hidrotérmico convencional pode ser considerado uma vertente deste tipo de processo. É aplicado amplamente desde a indústria farmacêutica, na produção de polímeros e mais recentemente vem se difundindo na indústria, ainda pequena, de nanopartículas.

Em grandes empresas, na maior parte dos casos em que se passa de um processo laboratorial para uma aplicação em larga escala, é feito o uso de simulações computacionais. Elas têm o intuito de determinar a funcionalidade e viabilidade de um projeto de um reator de grande porte e ainda verificar possíveis falhas técnicas ou necessidades não previstas. Essas simulações consideram novas massas e volumes, fluxos dos fluidos, velocidades, trocas térmicas, etc. baseando-se em cálculos relacionando mecânica dos fluidos, termodinâmica e as reações químicas decorrentes no processo [26].

Este trabalho trata o escalonamento com foco na produção de compressores da empresa Embraco®, parceira deste projeto. De forma que a capacidade de produção do laboratório era de 0,4 g/dia, passando para aproximadamente 11 g/dia. Sabe-se que este valor de rendimento ainda pode ser aumentado, pois as sínteses das nanopartículas ainda necessitam de melhorias em seus parâmetros.

Os óleos, dos tipos utilizados em compressores, serão aditivados em proporções mássicas de até 20 %, valor este inconcebível para a aplicação industrial desejada, mas ainda interessante para estudos acadêmicos. Tais dispersões dos óleos são realizadas com auxílio um ultrassom de ponteira, sob atmosfera inerte [27]. Como cada compressor recebe 250 ml de óleo, em média (visto os diferentes tipos de compressores), uma aditivação de 0,1 % conseguiria abastecer cerca de 44 compressores por dia, ainda longe para sustentar a produção diária de milhares de compressores, mas suficiente para todos os testes necessários para viabilizar o futuro escalonamento em nível industrial.



## 2.4 TRIBOLOGIA

É definida como sendo a ciência e tecnologia de superfícies em contato com movimento relativo entre si e dos assuntos e práticas relacionados [28]. Esta área de estudos intermedeia campos da física, química, engenharia mecânica e engenharia de materiais em conhecimentos em atrito e desgaste para prever o comportamento de sistemas, se mostrando muito complexo (Figura 7).

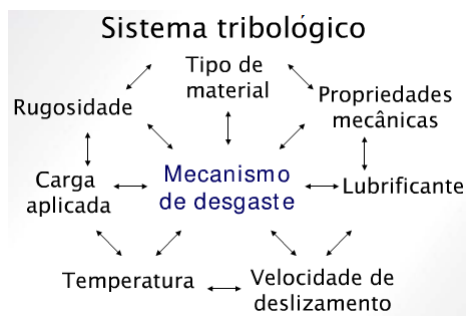


Figura 7: Fatores que influenciam no mecanismo de desgaste [29]

Sempre que duas superfícies se movimentarem em contato, 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 o atrito, altas taxas de desgaste são algumas vezes desejáveis, como em operações de lixamento e polimento. [6]

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 sempre superior ao cinético. Em meios líquidos, diz-se que ocorre a resistência ao movimento entre as camadas do fluido, sendo a viscosidade reflexo direto disto.

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 propositamente. 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 [6]. Tradicionalmente são aceito 4 modos de desgaste (Figura 8) [30].

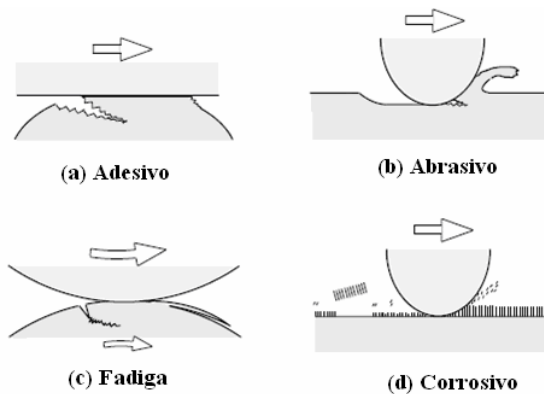


Figura 8: Modos de desgaste.

Modos de desgaste:

a) **Adesivo**: Perda progressiva de material de superfícies sólidas em movimento relativo que é pelo menos iniciada por junção localizada entre estas superfícies. Sempre que duas superfícies iniciam movimento relativo, a força de fricção que tende a resistir a este movimento ocorre devido à adesão entre as duas superfícies. A junção entre as superfícies em contato, eventualmente causa fratura de material de uma ou ambas as superfícies. Se a resistência das junções em uma superfície é maior que a resistência da outra, então poderá ocorrer a transferência de material de uma superfície para outra. Se as junções fraturam, então são formados fragmentos que acabam atuando no contato, podendo levar à ocorrência do desgaste abrasivo.

b) **Abrasivo**: é produzido por partículas duras ou protuberâncias forçadas posicionadas de forma a atuarem contra uma superfície e

movendo-se ao longo desta. O termo duro encaixa-se significando que o sólido que gera este tipo de desgaste é mais duro que a superfície que sendo esta danificada.

c) Fadiga (superficial): Fratura de material de uma superfície sólida causada pelas tensões cíclicas produzidas pelo rolamento ou deslizamento sobre uma superfície. Os exemplos mais típicos de sistemas que estariam pré-dispostos a este tipo de desgaste são de um trilho (de trem ou outro) ou uma esfera de rolamento, sujeitos a movimentos cíclicos. Neste caso, a remoção de material ocorreria pelo trincamento sub-superficial. Ocorre a ruptura e lascamento quando a trinca sub-superficial progride até alcançar a superfície.

d) Corrosivo: Ocorre devido ao ataque químico de pelo menos uma das superfícies em trabalho, fragilizando e ocasionando a quebra dela. Na continuidade do movimento, a camada formada acaba se quebrando e expondo uma nova camada do material virgem, que, novamente, tende a oxidar. É um processo cíclico e o material desprendido da superfície acaba, muitas vezes, por agravar o processo de desgaste.

Cada modo de desgaste pode ocorrer através de diversos mecanismos. Cada um é descrito por consideração de mudanças complexas na superfície durante o movimento. Em geral, o desgaste ocorre através de mais de um modo, portanto a compreensão de cada mecanismo de desgaste em cada modo se torna importante (Figura 9) [30]. O estudo do movimento das interfaces é dado por: deslizamento, rolamento, erosão (partículas, gotas, fluidos, alto ângulo e baixo ângulo), impacto e oscilação; enquanto no estudo do elemento interfacial se analisa a abrasão de 2 ou 3 corpos.

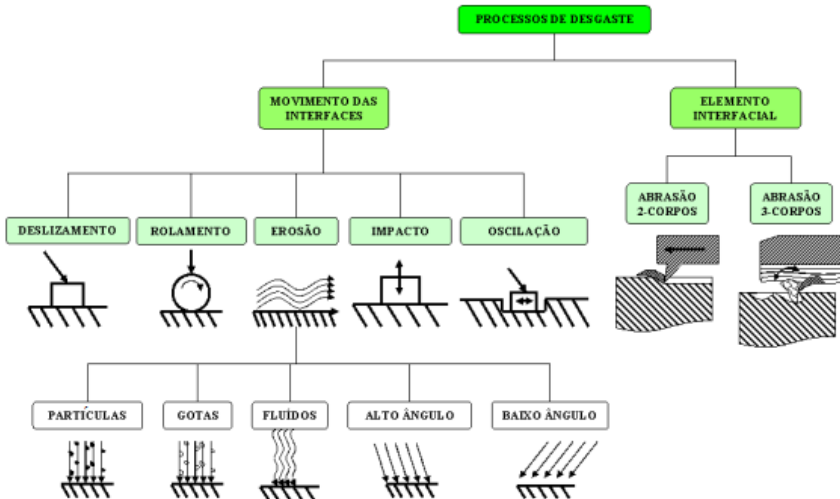


Figura 9: Processos de desgaste em função do elemento interfacial e do tipo de movimento das superfícies [30].

A lubrificação tem o intuito de reduzir o atrito e o desgaste entre superfícies que se tocam em movimento relativo entre si. Um filme de outro material é introduzido entre essas superfícies a fim de que forme uma camada de lubrificante, que pode se encontrar na fase líquida, sólida, ou sendo uma mistura das duas fases, denominado lubrificação mista. Na lubrificação mista, tem-se o efeito do óleo e do material em suspensão em conjunto. As nanopartículas suspensas no óleo acabam depositadas nos pontos de contato das superfícies formando um tribofilme. (Figura 10).

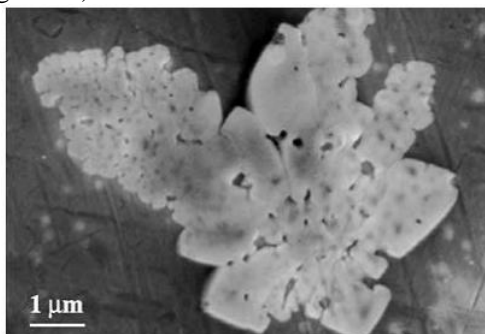


Figura 10: Tribofilme de MoS<sub>2</sub> [31].

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 APARATO EXPERIMENTAL

Foi projetado pela equipe do Laboratório de Espectroscopia Mossbauer, no Departamento de Física, um forno (Figura 11) exclusivamente para o estudo e produção em escala aumentada de nanopartículas de  $\text{MoS}_2$ . Este forno possui sua cavidade interna relativamente pequena ( $250 \times 250 \times 130$  mm) para a minimização de gradientes térmicos entre pontos distintos do próprio forno durante o funcionamento. Conta com aquecimento resistivo com controle eletrônico em duas paredes laterais opostas uma a outra e na base.

O grande diferencial deste forno é a presença de uma base vibratória no seu interior. Este mecanismo tem o intuito de não permitir com que as partículas ao serem formadas decantem. Este sistema vibratório conta com a capacidade máxima de rotação do excêntrico de 1720 RPM, variando conforme um inversor de frequência de 6 a 60 Hz. Devido à agitação proporcionada pela vibração, as nanopartículas permanecem em suspensão no meio líquido, proporcionando um regime de crescimento mais uniforme dos cristalitos e a não agregação das partículas formadas.

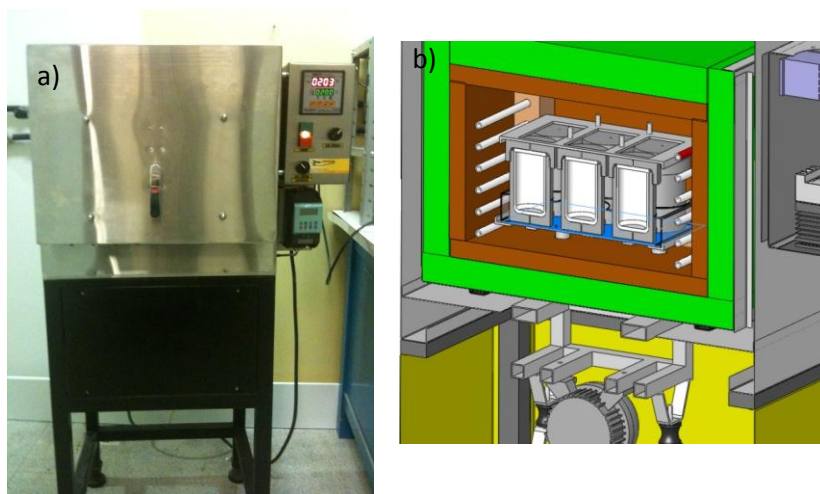


Figura 12: a) Foto do forno vibratório; b) Vista interna do projeto do forno vibratório com as autoclaves.

Sobre o sistema vibratório ficam contidas 9 autoclaves (também projetadas pelo próprio grupo [Figura 13]) de aço inox SAE 310 e interior revestido todo em PTFE. Tal aço foi escolhido devido sua inércia química e alta resistência mecânica, características necessárias para resistir à corrosão de possíveis ataques químicos causados pelo manuseio em laboratório e para suportar pressões internas superiores a 20 atm. O recipiente de PTFE serve somente como invólucro inerte para sintetização das nanopartículas, pois sua resistência mecânica é muito baixa quando comparado a um aço, não tendo função estrutural. Cada autoclave tem a capacidade interna de 120 ml podendo chegar a temperaturas próximas de 260°C, por limitação do polímero. Vale ressaltar que este método de agitação não é proposto na literatura para este fim.

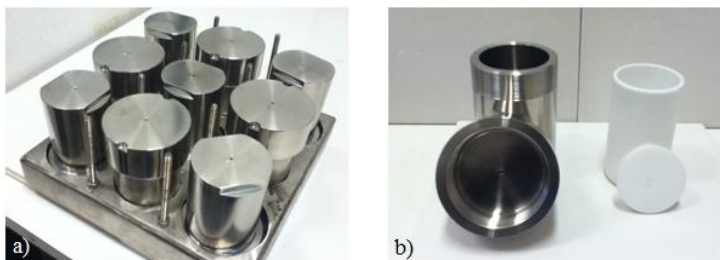


Figura 13: a) autoclaves posicionadas sob o suporte metálico; b) autoclave e copo de PTFE.

Métodos para que a homogeneidade de uma solução se mantenha durante a síntese de partículas, em geral, são feitos com a introdução de um rotor ou por agitação magnética. Estes métodos são comprovadamente eficientes, porém apresentam algumas dificuldades inerentes: ambos introduzem um corpo a mais no banho da síntese, o que pode introduzir contaminantes; ainda, com a introdução de um rotor há a possibilidade de ocorrer vazamentos devido às altas pressões internas dificultarem o selamento; também, para cada sistema de reação deve ser utilizado um rotor adequado e garantidamente inerte para não influenciar na reação.

O projeto das autoclaves se encontra anexado no apêndice A para melhor elucidação e registro.

## 3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 3.2.1 Procedimento de síntese

O desenvolvimento das sínteses foi baseado na amostra MH02 (Au31) de BERNADI (2011). Foram realizadas cerca de 60 sínteses diferentes, variando-se as concentrações molares, proporções entre os reagentes, fontes de enxofre, agentes redutores, o modo de preparo e mistura dos reagentes, o pH, o solvente, o tempo e a temperatura. Dentre todas estas amostras, a amostra A031 obteve o melhor conjunto de resultados positivos com relação ao rendimento, estrutura cristalina, tamanho de partícula, desagregação, morfologia das nanoflores que permitiu dispersão em fluidos e diminuição significativa dos resíduos dos reagentes e do solvente. Desta forma, ela será tratada com ênfase, estudando-se também variantes suas a fim de entender os processos envolvidos.

A amostra A031, difere de sua precursora Au31 em alguns aspectos importantes:

- A temperatura de síntese foi modificada de 160°C para 220°C para que a reação de formação do 2H-MoS<sub>2</sub> ocorra mais rapidamente resultando um aumento no rendimento;
- O abandono do processo de correção do pH. Este era corrigido com hidróxido de amônio em 7, seguindo o proposto na literatura, mas observou-se que não haveria necessidade, havendo durante a reação grande formação de grupos aminas, basificando a solução. Ainda, não corrigindo o pH, permite-se que a reação ocorra de forma mais completa e simplifica o processo de preparação da solução;
- Introdução da aplicação de agitação à solução de síntese. A agitação tem o intuito de não promover a decantação das nanopartículas quando se formam, mantendo a produção mais uniforme;
- O preenchimento da autoclave passou de 80% do volume interno total da autoclave para 90%. Esse volume influencia na pressão autógena durante a síntese, influenciando no produto final formado e na quantidade total de nanopartículas produzidas;
- O resfriamento deixou de ser feito se utilizando fluxo forçado de ar e passou a se utilizar fluxo forçado de água. O intuito é interromper o mais brevemente possível as reações, diminuindo a temperatura, restringindo o crescimento das partículas.

A vibração aplicada foi selecionada a partir de observações de quando o líquido passou a entrar em ressonância conforme a frequência era cuidadosamente aumentada. Seguindo este processo, notou-se que

em 14,5 Hz atinge-se o primeiro modo vibracional fundamental, sendo utilizado este valor para todas as sínteses em que foi aplicada vibração.

O Quadro 2 especifica os parâmetros das sínteses que serão apresentadas e discutidas neste trabalho e compara-as com a síntese Au31. Para fins de registro e exposição, outras sínteses desenvolvidas durante o andamento deste trabalho serão inseridas no Apêndice B. Estas não serão discutidas devido à complexidade e extensão que tomariam, podendo algumas serem promissoras e servirem para trabalhos futuros.

Dessa forma, quatro sínteses desenvolvidas neste trabalho serão abordadas. As amostras A031, A032 e A033 têm somente como variação o tempo de síntese, sendo respectivamente de 24, 12 e 6 horas cada síntese. A amostra A040 segue o mesmo protocolo que a amostra A031 tendo como alteração a ausência da vibração proporcionada pelo forno, servindo de comparativo para o efeito da vibração na produção das nanopartículas.

Quadro 2: Amostras apresentadas e discutidas.

Código da amostra	Temperatura (°C)	Tempo (hora)	Preenchimento da autoclave (%)	Molibdato de amônio tetrahidratado (mM)	Hidroxilamina cloridrato (mM)	Tioureia (mM)	Vibração (Hz)
Au31	160	24	80				0
A031	220	12	90	0,016	0,224	0,224	14,5
A032		6					
A033		24					
A040							0

Mantendo-se as concentrações molares especificadas no Quadro 2, as sínteses são preparadas adotando o protocolo a seguir:

- Adição do molibdato de amônio tetrahidratado em um terço do volume total final de água bidestilada, agitação e homogeneização a 70°C por 5 minutos;
- Adição da hidroxilamina cloridrato em outro um terço do volume total final de água bidestilada em outro recipiente, agitação e homogeneização a 70°C por 5 minutos;
- Adição de “b” em “a” mantendo-se sob agitação a 70°C por 5 minutos;
- Adição da tioureia no último um terço do volume total final de água bidestilada em outro recipiente, agitação e homogeneização a 70°C por 5 minutos;
- Adição de “d” em “c” mantendo-se sob agitação a 70°C por 5 minutos;



- f) Inserir o invólucro de PTFE na autoclave pré-aquecida a 220°C e despejar a solução final “e” dentro;
- g) Selar a autoclave e inserir no forno a 220°C.

### 3.2.2 Procedimento de decantação, lavagem e secagem das nanopartículas

Após a síntese planejada é necessária a separação das nanopartículas do meio líquido em que foi produzida. Para isso é realizada a decantação das nanopartículas utilizando-se uma centrífuga. Foi utilizado um equipamento da marca Centribio modelo 80-2B, com capacidade para 240 ml e 4000 RPM. A decantação, e lavagem simultânea das nanopartículas (retirada de resíduos dos reagentes), é realizada três vezes com água bidestilada e três vezes com etanol, respectivamente, e, na sequência, são secas a 60°C por 6 horas em vácuo. A secagem delas foi realizada em uma estufa à vácuo da marca Marconi modelo 030/12.

### 3.2.3 Reagentes

Os reagentes utilizados para as sínteses e lavagem são todos de pureza analítica e têm suas fórmulas químicas e fabricantes especificados no Quadro 3.

Quadro 3: Reagentes utilizados no trabalho e seus respectivos fabricantes.

Reagente	Fórmula química	Fabricante
Molibdato de amônio	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	Vetec
Hidroxilamina cloridrato	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	Vetec
Tiourea	$\text{CSN}_2\text{H}_4$	Synth
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Synth

### 3.3 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

A amostra A031 foi submetida a algumas funcionalizações para tentar viabilizar sua aplicação tribológica. Estas funcionalizações têm o intuito de manter as nanopartículas suspensas no meio líquido, evitando ou retardando o tempo de decantação, ou fazendo com que haja uma melhor compatibilidade delas com os substratos ensaiados, permitindo às nanopartículas aderirem nos pontos de contato e que interajam no par tribológico. De forma grosseira, trata-se de alocar ao redor de uma nanopartícula já sintetizada funções químicas ou cadeias carbônicas que se liguem bem à superfície dela e apresentem as interações mencionadas. Aqui podem ser atuantes forças eletrostáticas, de Van der Waals ou pontes de hidrogênio.

Foram testados seis tipos de tratamentos, todos os processos abaixo foram realizados com 1 g de nanopartículas da amostra A031, recebendo os respectivos códigos:

A031\_T01 - Refluxo sob agitação em balão volumétrico contendo 100 ml de etanol com 0,5 ml de Tween 80 por 2 horas;

A031\_T02 - Refluxo sob agitação em balão volumétrico contendo 100 ml de etanol com 2 ml de dodecanotiol por 2 horas;

A031\_T03 - Agitação mecânica em 100 ml de óleo Suniso 3GS de 2 ml de ácido oleico a temperatura ambiente;

A031\_T04 - Tratamento térmico em autoclave de 120 ml a 100°C com 108 ml de etanol por 2 horas;

A031\_T05 - Tratamento térmico em autoclave de 120 ml a 100°C com mistura de 106 ml de etanol e 2 ml de dodecanotiol por 2 horas;

A031\_T06 - Tratamento térmico em forno tubular em fluxo de 20 cm<sup>3</sup>/min. de H<sub>2</sub> a 800°C por 2 horas.

A amostra A031\_T03 seguiu o mesmo procedimento de dispersão em óleo descrito na seção 4.4.

Os tratamentos têm princípios diferentes, T01, T02 e T03 têm o intuito de funcionalizar a superfícies das nanoflores com moléculas apropriadas para torná-las lipofílicas. T04 e T06 agem depassivando as superfícies das nanoflores, eliminando possíveis óxidos e/ou fases residuais como o MoS<sub>3</sub> além de resíduos de água e outras funções químicas possíveis. T05 mistura o efeito da depassivação somado à funcionalização com o objetivo de tornar as partículas lipofílicas.

### 3.4 DISPERSÃO EM FLUIDOS

Para a verificação do impacto das nanopartículas de 2H-MoS<sub>2</sub> em regimes de lubrificação limite desenvolveu-se um método de dispersão das nanopartículas em fluidos. De acordo com as concentrações em peso exigidas no óleo, ocorre a adição calculada das nanopartículas neste. Em um primeiro momento esta solução de 60 ml passa por um rotor centrífugo por 10 minutos a 20000 RPM para que possíveis agregados sejam desfeitos por trabalho mecânico. Logo em seguida esta solução sofre a aplicação de um ultrassom de ponteira por quatro vezes de um minuto e meio a 70% da potência com intervalos de 2 minutos. Os dois processos são feitos mantendo-se o recipiente com óleo e nanopartículas em um banho com gelo, a fim de que não haja um aquecimento elevado, possível degradação do óleo e para a minimização do efeito de reagregação. Este equipamento é da marca Misonix, modelo Sonicator 4000, potência de 600 W e frequência de 20 Hz e aquele é da marca Ika, modelo T25.

### 3.5 CARACTERIZAÇÕES

#### 3.5.1 Avaliação de gradientes térmicos do forno vibratório

Sabendo-se que a produção de nanopartículas pelo método hidrotérmico é um processo bastante sensível e pequenas variações do sistema são significativas no produto final da síntese, verificou-se a presença de gradientes térmicos medindo-se as diferenças de temperatura entre as autoclaves. Nove autoclaves são dispostas enumeradas no forno segundo a Figura 14. Cada uma delas teve sua temperatura monitorada durante 3 sínteses de 24 horas a 200°C para a verificação de gradientes e, posteriormente, comparação dos rendimentos das sínteses. Após estável na temperatura definida o forno tem uma flutuação térmica de 0,5°C.

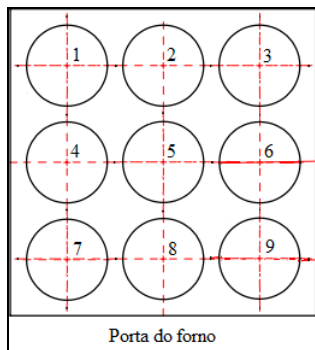


Figura 14: Vista interna superior do forno vibratório com enumeração das autoclaves.

### 3.5.2 Difração de Raios X

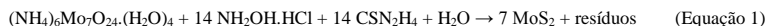
Foi utilizada a técnica de difração de raios X para a verificação das fases cristalinas constituintes dos produtos das sínteses. O equipamento utilizado para os ensaios foi um difratômetro da marca PANalytical, modelo X'PERT MPD-PRO, na geometria  $\theta - 2\theta$  com potência de 45 kV e 40 mA, utilizando radiação de cobre com  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ . No caminho óptico incidente foram utilizadas, respectivamente, fendas soller de 0,04 rad, divergente de  $1/4^\circ$  e  $1/2^\circ$  e máscara de largura de feixe de 10 mm. No caminho difratado estão, também respectivamente, máscara de largura de feixe de 5 mm, soller de 0,04 rad, filtro de níquel o e um detector CCD linear com 128 canais. O tamanho do passo de aquisição foi de  $0,0334225^\circ$  com tempo por passo de 10,160 s e uma única aquisição. A identificação dos picos foi feita através do programa X'PERT HIGHSCORE PLUS utilizando o banco de dados ICDD PDF-2.

### 3.5.3 Tamanho de cristalito

O tamanho dos cristalitos das nanopartículas foram calculados a partir dos perfis de DRX utilizando-se a equação de Scherrer [30] para o pico 002 do  $2\text{H-MoS}_2$ . Utilizou-se o valor 0,9 como fator de forma e 0,06 como valor de correção instrumental medido a partir do  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

### 3.5.4 Rendimentos

A análise dos rendimentos foi baseada em cálculos na quantidade de molibdênio que foi adicionado na forma de molibdato de amônio e resultou sintetizado como 2H-MoS<sub>2</sub>. Para todas as sínteses a quantidade de enxofre foi suficiente para a formação teórica completa de 100% de MoS<sub>2</sub>.



### 3.5.5 FEG

O aparelho utilizado é da marca Jeol e modelo JSM-6701F do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. Com a técnica é possível a observação da morfologia das nanopartículas e quantificação de seus tamanhos e dispersividade.

### 3.5.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Foi utilizado uma sonda da marca EDAX, com detector do modelo Sapphire Si(Li), com uma tensão de aceleração de 15 KV. A análise do MoS<sub>2</sub> apresenta uma dificuldade intrínseca devido ao fato dos picos de energia de raios X do S em K<sub>alfa</sub> (2,307 keV) e Mo em L<sub>alfa</sub> (2,293 keV) serem muito próximos e não resolvidos.

### 3.5.7 TG-IR

A técnica consiste na análise de termogravimetria (TG) e Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) simultaneamente. Dessa forma, pode-se identificar a natureza dos gases que se desprendem da amostra conforme ocorre perda mássica com a elevação da temperatura. As análises de TG foram realizadas em um aparelho da marca Netzsch, modelo Jupiter F3, juntamente com análises de FTIR em um aparelho da marca Bruker, modelo Tensor 27, acoplado.

### 3.5.8 Espectroscopia Raman

Para as análises foi utilizado um espectrômetro Raman da marca Renishaw, modelo inVia, com LASER de Ar ( $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ). Para ajuste do foco foi utilizado um microscópio com lentes objetivas de 20 vezes de aumento e observada o intervalo de  $100 \text{ a } 1500 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.5.9 Decantação

A avaliação da decantação foi realizada acompanhando-se o nível das nanopartículas suspensas nos líquidos de acordo com o tempo (Figura 15). Para isso foi separada uma alíquota dos óleos aditivados, com partículas dispersas seguindo o processo definido na seção 4.4, e foi colocada em um tubo de ensaio esterilizado e com tampa de PTFE, para evitar o ataque dos óleos a ela. Este método é utilizado na literatura para o estudo de emulsões.

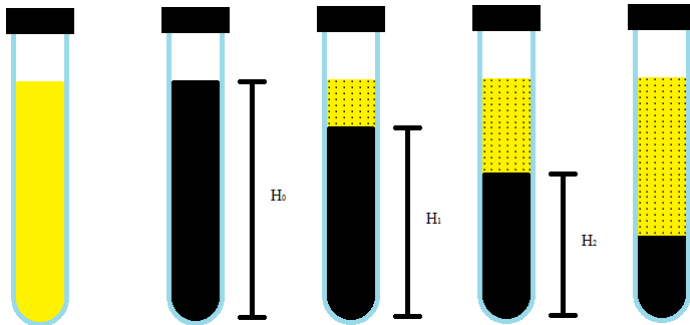


Figura 15: Método de avaliação do tempo de decantação das nanoflores.

### 3.5.10 Tribologia

Para a realização das análises tribológicas foi utilizado dois tribômetro da marca Brucker-CETR modelo UMT-3 nas configurações descritas abaixo:

- Contracorpo esférico de 3 mm de diâmetro de aço AISI 52100;
- Corpo plano de ferro fundido cinzento;

- Carga escalonada de 7 a 91 N com incremento individual de 7 N a cada 10 minutos;
- Ensaios submersos com coluna de óleo 3 mm acima do ponto de contato;
- Frequência de 2 Hz;
- Amplitude de 10 mm para ensaios alternados e raio de 20 mm para ensaios contínuos;
- No mínimo duas repetições por ensaio;
- Temperatura e umidade ambientes;
- Corpo e contracorpo foram limpos em banho de ultrassom por 10 minutos imediatamente antes das análises.

### **3.5.11 Interferometria Óptica**

Foi utilizado um interferômetro óptico de luz branca da marca Zygo, modelo 1000 NewView 7300 Series para análises da rugosidade dos corpos e avaliação do desgaste após os ensaios tribológicos. Foram avaliadas cinco peças, dois locais de análise com 1 mm<sup>2</sup> em cada, aplicando-se os filtros *Remove Plane* e *Remove Spike On e Filter High Pass*.





## 4 RESULTADO E DISCUSSÕES

### 4.1 AVALIAÇÃO DE GRADIENTES TÉRMICOS DO FORNO VIBRATÓRIO

Os valores das temperaturas obtidos no monitoramento das autoclaves a 200°C no forno vibratório são apresentados no Quadro 4.

Quadro 4: Temperaturas de estabilização das autoclaves dentro do forno vibratório a 200°C.

Posição da autoclave	Temperatura da base da autoclave (°C)	Temperatura da tampa da autoclave (°C)
1	195	199
2	194	200
3	195	199
4	195	198
5	194	198
6	195	199
7	194	198
8	193	197
9	194	198
<b>Média</b>	<b>194,3</b>	<b>198,4</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,7</b>	<b>0,9</b>

Observa-se um gradiente térmico vertical dentro do forno vibratório. Os topos das autoclaves se mostraram cerca de 1,5°C abaixo da temperatura configurada de 200°C e as bases das autoclaves aproximadamente 6°C abaixo. Esta condição, mesmo não otimizada, foi considerada operacional para as sínteses, sujeitas a posteriores caracterizações de rendimento, morfologia e estrutura cristalina.

Esse gradiente de temperatura se deve por uma falha no isolamento na parte inferior do forno pela alocação do motor responsável pela aplicação da vibração na base, inerente do projeto. Essa perda de calor mais acentuada, apesar de prevista no projeto, foi previamente corrigida inserindo resistências elétricas no assoalho do forno. Aparentemente elas não foram suficientes para suprir a perda de calor, podendo essa situação ser corrigida num futuro projeto pela reprogramação da parte eletrônica do forno e aumentando a geração de calor nestas resistências, caso necessário.

## 4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Foram avaliadas as estruturas cristalinas de 6 amostras para discussões e comparativos entre si: Au31, A031, A032, A033, A040 e A031\_T06. Seus difratogramas são apresentados na Figura 16.

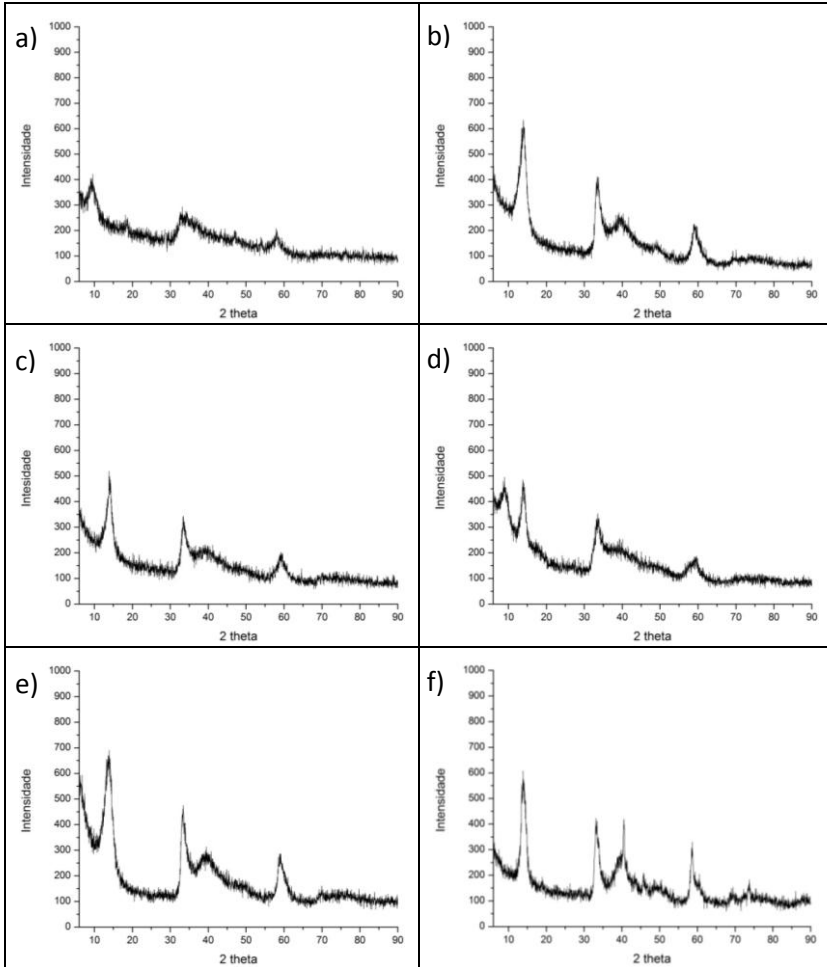


Figura 16: Perfis de DRX: a) Au31; b) A031; c) A032; d) A033; e) A040, f) A031\_T06.

Com exceção da amostra A033, todas as outras formaram somente a fase 2H-MoS<sub>2</sub>. Devido ao pouco tempo de síntese, 6 horas, ela apresentou produtos intermediários de reação de possíveis óxidos ou de fases MoS<sub>3</sub>. Isso é dado pela observação do pico em 8,93°, que não consta no cartão ICDD-PDF2 01-075-1539, inserido no Anexo A. Este cartão é referente à fase 2H-MoS<sub>2</sub>, tendo sistema cristalino hexagonal lamelar e grupo espacial P63/mmc.

A amostra Au31 apresenta-se amorfizada, com picos bem largos e de baixa intensidade. Mesmo com o tempo de síntese de 24 h, a temperatura de 160°C não propiciou uma cristalinidade tão alta quando comparado às amostras sintetizadas a 220°C.

A intensidade entre os gráficos pode ser comparada diretamente entre as amostras, pois os parâmetros das análises foram mantidos em todas, inclusive a quantidade de material depositada no porta-amostra. Dessa forma, observa-se que há um aumento da cristalinidade conforme há o aumento do tempo de síntese, amostras A032 e A031, respectivamente de 12 e 24 h, ambas a sintetizadas a 220°C. As amostras A031 e A040 possuem o tempo de 24 h e possuem praticamente o mesmo grau de cristalinidade, indicando que a agitação não tem grande influência neste parâmetro.

A amostra A031\_T06, que sofreu um tratamento térmico a 800°C por 2 h, apresentou um perfil de difração com picos bem mais finos indicando uma melhor definição dos planos cristalinos. Além do benefício da depassivação de possíveis fases residuais de óxidos e MoS<sub>3</sub>, intuito do tratamento, também o grau de cristalinidade foi aumentado, podendo influenciar nos resultados tribológicos.

#### 4.3 TAMANHO DE CRISTALITO

Os valores de diâmetro médio dos cristalitos são apresentados no Quadro 5.

Quadro 5: Tamanho de cristalito calculado por Scherrer.

<b>Código da amostra</b>	<b>Tamanho do cristalito (±2 Å)</b>
Au31	36
A031	44
A032	43
A040	44
A031_T06	59

A amostra Au31 resultou de um perfil com linhas mais alargadas indicando que a amostra não está bem formada e o com cristalitos pequenos. Para as amostras A031, A032 e A040 obtivemos o mesmo valor de cristalito, indicando que o processo de formação dos cristais não é sensível a agitação e com 12 horas já alcançou o tamanho do cristalito máximo para o sistema. A amostra A031\_T06 tem cristalitos maiores, uma estrutura mais refinada e melhor definida, consequência do tratamento térmico.

#### 4.4 RENDIMENTOS

Os rendimentos das sínteses são apresentados no Quadro 6.

Quadro 6: Rendimentos das amostras.

<b>Código da amostra</b>	<b>Rendimento (%)</b>	<b>Desvio padrão</b>
Au31	18,8	-
A031	71,3	13,0
A032	58,2	10,1
A040	61,2	11,3

Foram realizadas 5 repetições das amostras A031 e A040 com uma única autoclave posicionada no centro do forno a fim de avaliar a repetibilidade do processo de síntese, enquanto que para a amostra A032 foram feitas somente duas. Verificou-se um desvio padrão relativamente alto, inerente, e razoável, do processo hidrotérmico de produção adotado: centrifuga, lavagem e pesagem. Como as nanopartículas são muito pequenas, parte delas se mantém suspensas nos líquidos de lavagem e, quando tratadas secas, facilmente aderem às paredes dos tubos de ensaio, originando perdas não-mensuráveis no processo.

Os valores de rendimentos das novas sínteses são bastante altos, especialmente quando comparados com a síntese-base Au31. Estes valores podem ser utilizados para a validação da produção em escala do forno vibratório e verificação da influência de gradientes de temperatura no forno. Os rendimentos da síntese A031 nos diferentes posicionamentos das autoclaves no forno, sendo apresentado no Quadro 7.

Quadro 7: Rendimentos de acordo com o posicionamento das autoclaves no forno vibratório.

<b>Posição da autoclave</b>	<b>Rendimento (%)</b>
1	67,9
2	70,8
3	81,4
4	65,7
5	63,1
6	63,2
7	79,2
8	74,6
9	62,1
<b>Média</b>	<b>69,8</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>7,2</b>

Os valores de rendimento individuais das autoclaves se mantiveram no intervalo de variação do desvio padrão da amostra A031 (Quadro 6). Não foi observado um padrão de rendimento conforme a localização da autoclave no forno.

Cada síntese da amostra A031 conta com rendimento de 71,3%, equivalente à produção de 1,105 g em 24 h. Com a soma das 9 autoclaves, equivalente a 9,945 g, possibilitaria uma produção mensal, com 20 dias trabalhados, um total de 198,9 g. Seguindo os mesmos cálculos para a amostra A032, ela apresentaria uma produção mensal de 324,7 g, observando que a cada 24 h duas repetições são realizadas.

#### 4.5 FEG

Na Figura 17 são apresentadas micrografias eletrônicas com 20.000x de aumento para comparação das nanoflores das amostras Au31, A031, A032, A033 e A040. Estas quatro últimas são detalhadas com aumentos de 40.000x e 90.000x nas figuras Figura 18 e Figura 19, respectivamente.

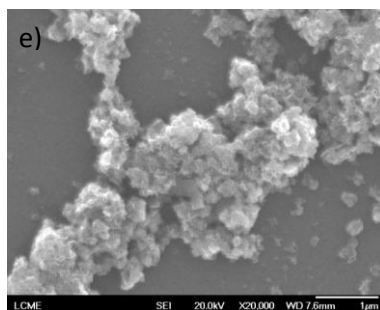
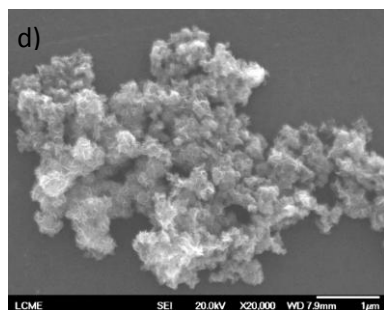
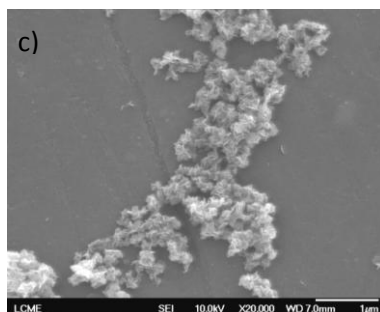
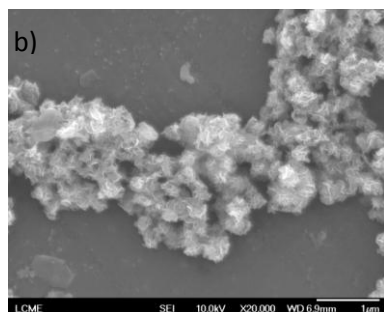
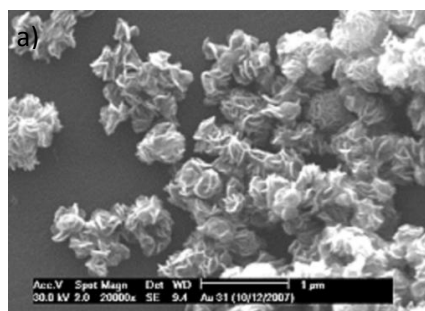


Figura 17: Micrografias FEG com 20.000x de aumento; a) Au<sub>31</sub>; b) A031; c) A032; d) A033; e) A040.

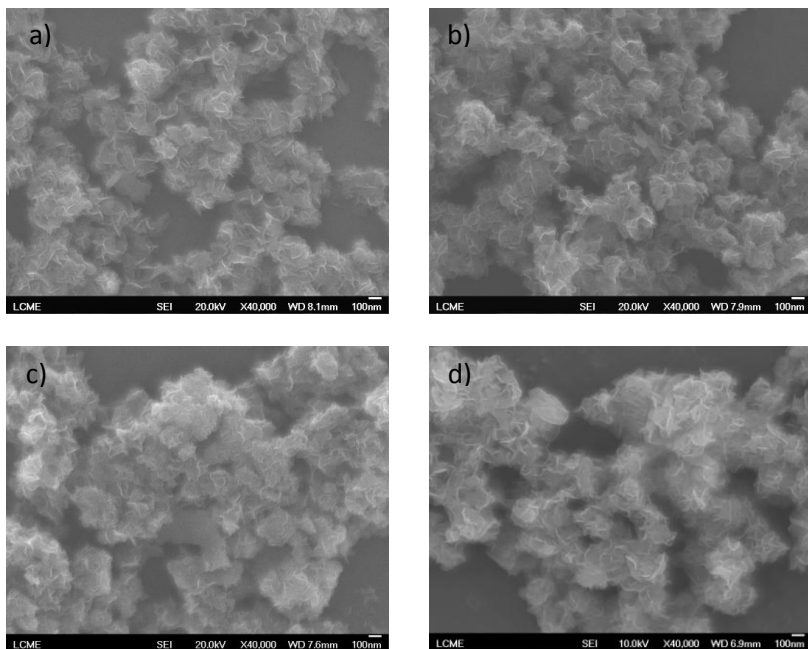


Figura 18: Micrografias FEG com 40.000x de aumento; a) A031; b) A032; c) A033; d) A040.

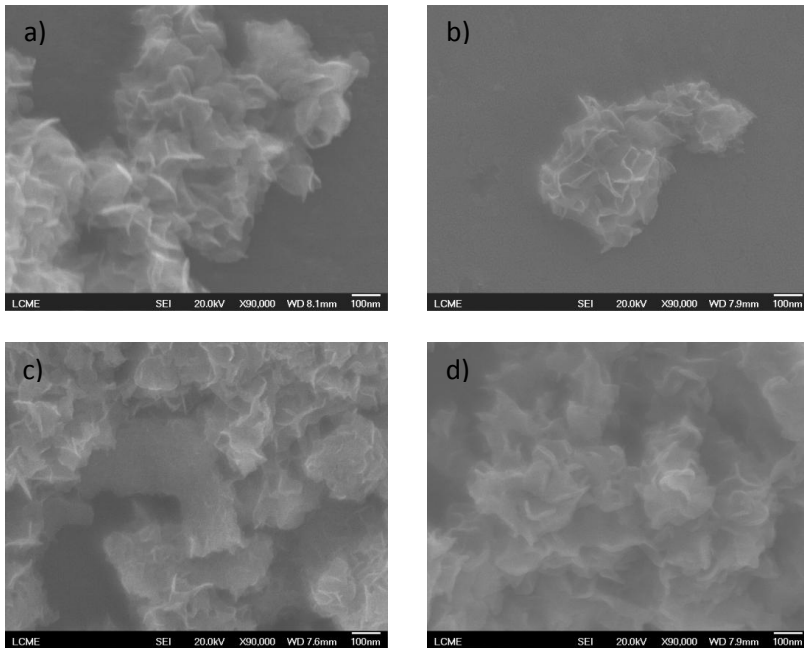


Figura 19: Micrografias FEG com 90.000x de aumento; a) A031; b) A032; c) A033; d) A040.

Não foi possível determinar com precisão o tamanho das nanopartículas produzidas, impossibilitando a confecção de um histograma, devido a sua morfologia complexa e dificuldade de definir seus limites; estimando-se valores em torno de 200 nm de diâmetro para todas as quatro amostras. Elas se apresentaram bastante semelhantes entre si, com morfologia de nanoflor, mas com significativa agregação.

Possuem lamelas bastante finas, com cerca de 10 nm de espessura provendo uma alta área superficial, sendo isto que, possivelmente, permite uma boa interação com as moléculas de óleos lubrificantes, permitindo a estabilização da dispersão coloidal, e seu uso como aditivo sólido para lubrificação.



#### 4.6 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Verificou-se que na amostra A031 ocorre a presença de 32,7% at. de Mo e 67,3% at. de S (Figura 20). Estes valores são bastante próximos à estequiometria do  $\text{MoS}_2$ . Este resultado confirma a análise de DRX indicando a presença do  $\text{MoS}_2$  como fase única.

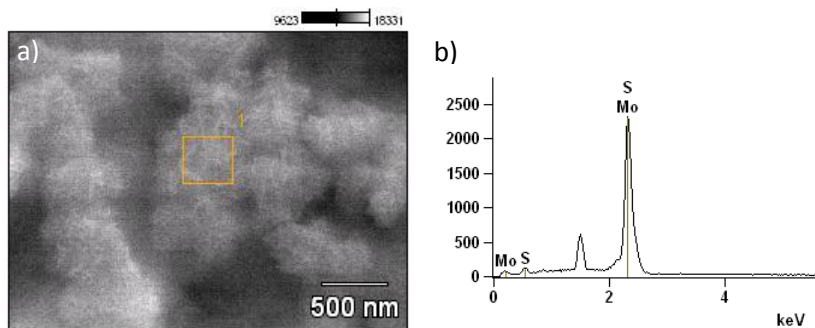


Figura 20: Análise de EDS da amostra A031 a) Foto do local da análise; b) Perfil de energia obtido.

#### 4.7 TG-IR

Os gráficos de termogravimetria e varredura no espectro de infravermelho versus o aumento da temperatura são apresentados na Figura 21.

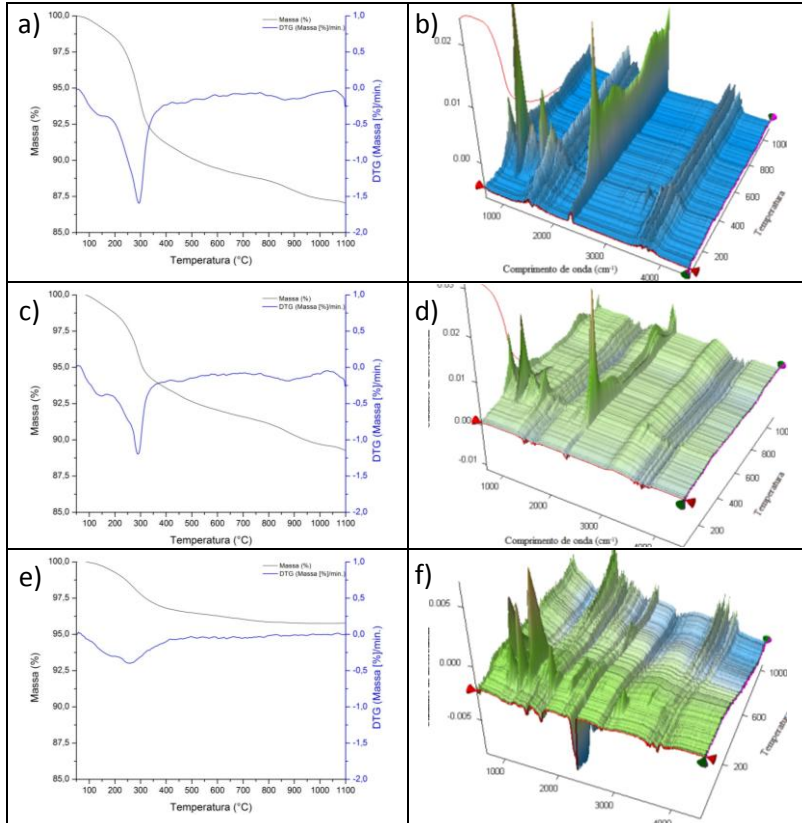


Figura 21: Análises de TG e FTIR, respectivamente, das amostras Au31 (a, b), Au31\_T04 (c, d) e A031 (e, f).

O Quadro 8 resume os dados das análises de TG-IR para melhor elucidação.

Quadro 8: Dados das análises de TG-IR.

Amostra	Temperatura de perda de massa (°C)	Varição de massa local (%)	Possível atribuição
Au31	157	-1,1	Água
	292	-11,9	Aminas
Au31_T04	160	-0,9	Água
	290	-9,8	Aminas
A031	145	-0,7	Água
	255	-3,5	Aminas

Para cada análise foram utilizadas 20 mg de nanopartículas, dessa forma, a quantidade de material gasoso desprendido delas é muito pouco, dificultando as análises de infravermelho.

Os gases desprendidos são referente à água aprisionada, característica de materiais nanométricos (mesmo que as amostras tenham sido secas a 60°C por 2 h sob vácuo), e de derivados residuais de amônia advindos da decomposição dos reagentes da síntese. A variação da massa desprendida da amostra Au31 para a amostra Au31\_T04 mostra que o tratamento com etanol em autoclave foi pouco eficiente na depasivação da amostra. Já o novo protocolo de síntese aplicado à amostra A031, apresentou uma perda de massa total de apenas 4,2%, significando uma presença menor de águas e amins, o que pode ser compreendido devido à amostra estar bem mais cristalina, com suas lamelas melhor definidas, havendo menor aprisionamento de voláteis.

#### 4.8 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A fim de estudar melhor a amostra A031 deu-se início a análises Raman. Devido às dificuldades em se obter espectros com alta relação picos/ruído por ocorrer a oxidação das amostras durante as análises, experimentou-se utilizar fluxo de argônio como gás protetivo. Sem a presença do oxigênio da atmosfera tornaria-se possível a aplicação de potências mais altas do LASER sem que ocorra oxidação. A Figura 22 apresenta comparações dos espectros com 30%, 50% e 100% da potência máxima, com variações no número de aquisições e aplicação ou não do gás.

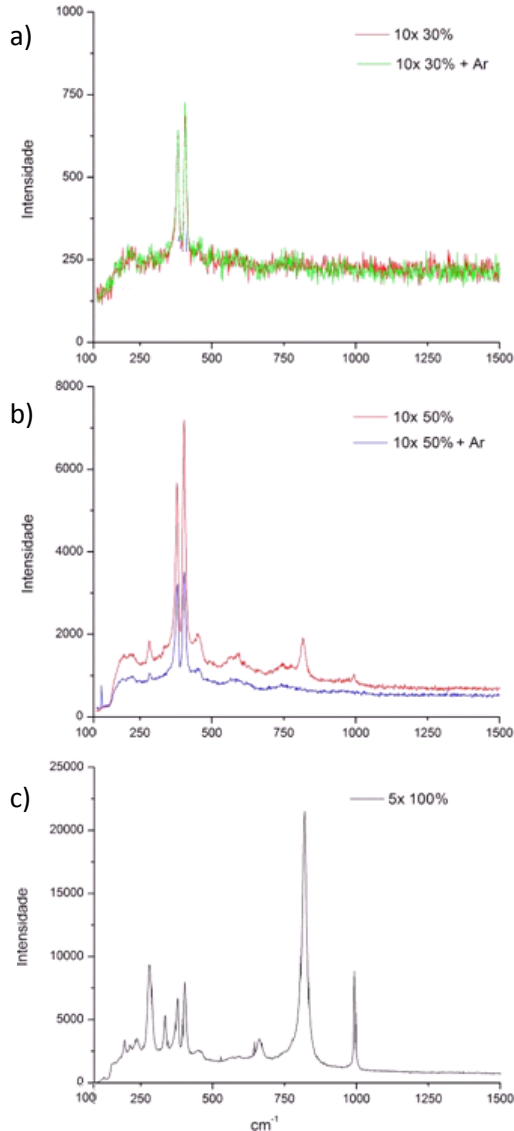


Figura 22: Espectros Raman em diferentes percentuais de potência: a) 30%; b) 50%; c) 100%.

A Figura 22a apresenta apenas dois picos em 378 e 404  $\text{cm}^{-1}$  ambos característicos do 2H-MoS<sub>2</sub> [31], comprovando junto ao DRX e a EDS a presença desta como fase única. Na presença de 30% os

espectros ainda apresentam uma alta relação sina/ruído. Pode-se observar que a presença da atmosfera de argônio não alterou o espectro.

Com o aumento da potência para 50% (Figura 22b), apresentou melhor relação sinal ruído, mas o aparecimento de vários novos picos. Esses novos picos tendem a não aparecer com a aplicação da atmosfera de argônio, levantando a hipótese de que sejam ligados a óxidos. A Figura 22c, com 100% de potência, apresenta a presença desses óxidos como fase predominante. Esta oxidação é tão evidente que após a aplicação do LASER é possível se observar com auxílio de microscopia óptica a zona de oxidação como um ponto esbranquiçado na amostra (Figura 23b).

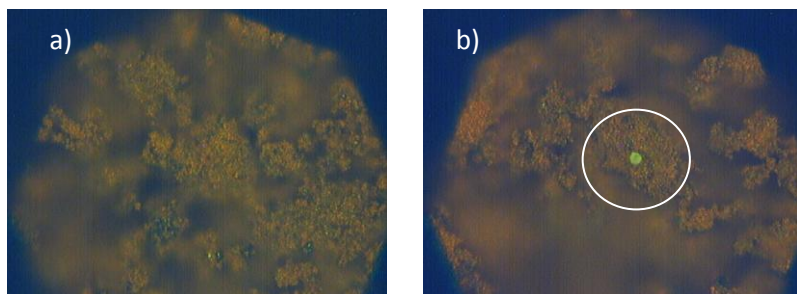


Figura 23: Micrografia da amostra A031 (aumento de 20x) analisada com diferentes percentuais de potência: a) com 30% da potência máxima; b) com 100% da potência máxima, o círculo localiza o ponto de oxidação.

#### 4.9 DECANTAÇÃO

A fim de avaliar o desempenho da estabilidade das nanopartículas em fluidos, elas foram dispersas em três óleos: de forte polaridade (Proeco VG5), fraca polaridade (Detail-P) e apolar (Suniso 3GS) e em água bidestilada. Os óleos e a água foram testados em algumas condições com três temperaturas:  $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$  e  $80^{\circ}\text{C}$  com concentração de 0,1%p. da A031. Não foi possível confeccionar gráficos do percentual de decantação pelo tempo, pois não ocorreu uma interface de decantação evidente (isto é, sem um gradiente de concentração marcado) e simultaneamente uma acentuada agregação das nanopartículas nas paredes dos tubos de ensaio; a Figura 24 é uma tentativa de representar estas dificuldades.



Figura 24: Sistema de decantação observado.

O Quadro 9 resume os resultados de decantação para os fluidos em questão nas condições possíveis.

Quadro 9: Tempo de decantação de dispersões com nanoflores 0,1%p.

Temperatura (°C)	Tempo de decantação (em dias) – 0,1%p.			
	Apolar	Polar fraco	Polar forte	Água bidestilada
-20	15	3	5	-
25	90	45	60	3
80	15	-	15	-

As nanoflores tiveram melhor estabilização no óleo apolar. Este é do tipo naftênico, tendo sua fórmula estrutural apresentada na Figura 25. O bom desempenho poderia ser justificado pela possível sinergia dos anéis naftênicos com os planos 002 do 2H-MoS<sub>2</sub>.

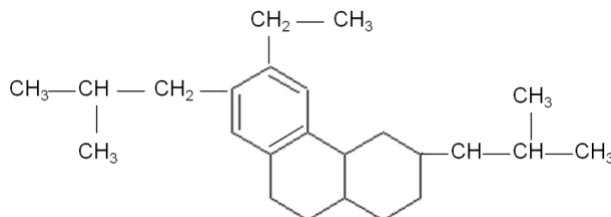


Figura 25: Fórmula estrutural do óleo naftênico.

## 4.10 TRIBOLOGIA

Foram realizados ensaios tribológicos com óleos aditivados com nanoflores de 2H-MoS<sub>2</sub> para verificação do efeito delas em regimes de lubrificação limite. Foram utilizadas as configurações do tipo alternado (*reciprocate*) e contínuo (*pin-on-disk*). Todos os ensaios tribológicos aqui apresentados são comparados com o ensaio do óleo apolar, sem aditivação, para a verificação de alterações no coeficiente de atrito e resistência de contato.

### 4.10.1 Ensaio de deslizamento alternado

Os ensaios alternados são apresentados nas Figura 26, Figura 27 e Figura 28.

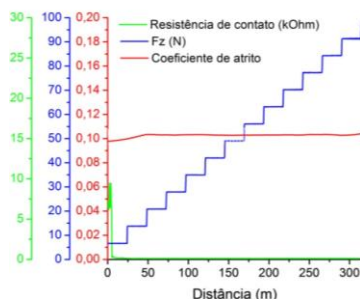


Figura 26: Ensaio tribológico de deslizamento alternado com concentração de 1%p. da amostra Au31.

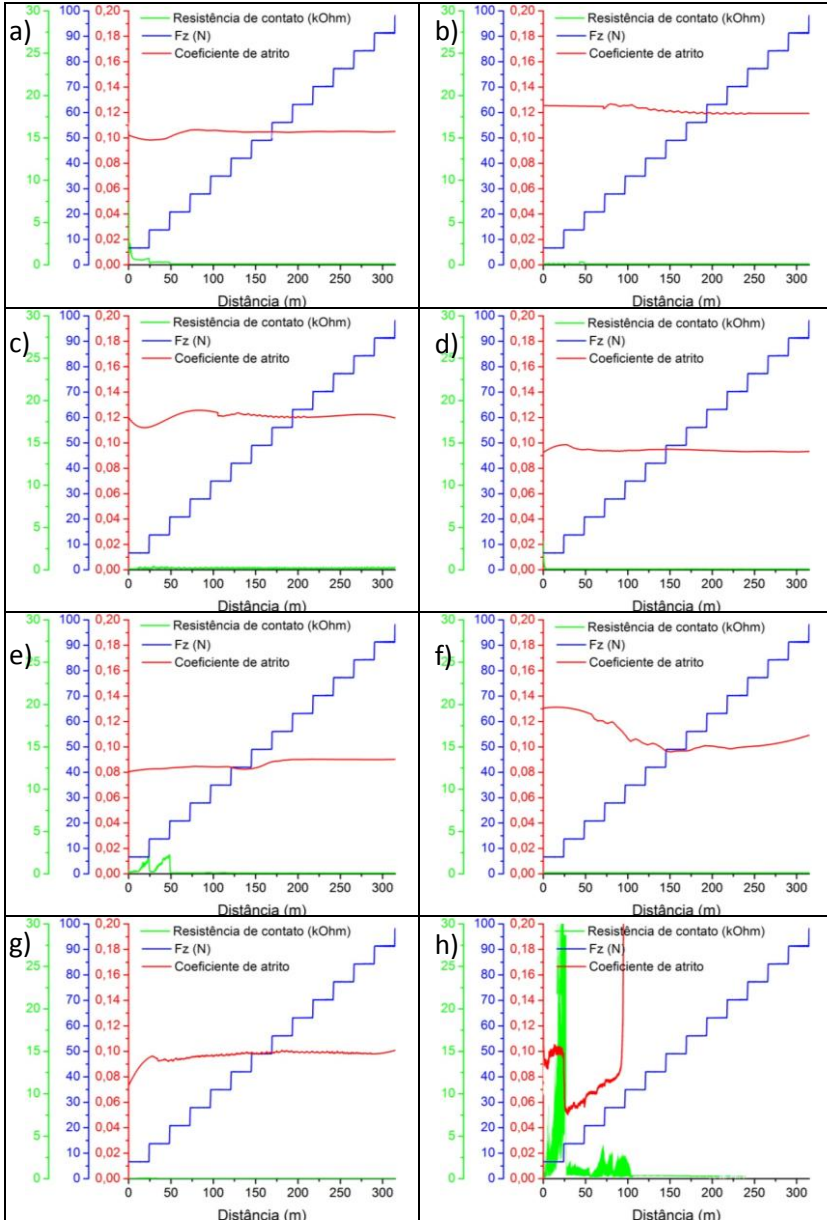


Figura 27: Ensaios tribológicos de deslizamento alternado com variação da concentração em peso da amostra A031: a) 0%; b) 0,1%; c) 1%; d) 2%; e) 5%; f) 10%; g) 20%; h) 100%.



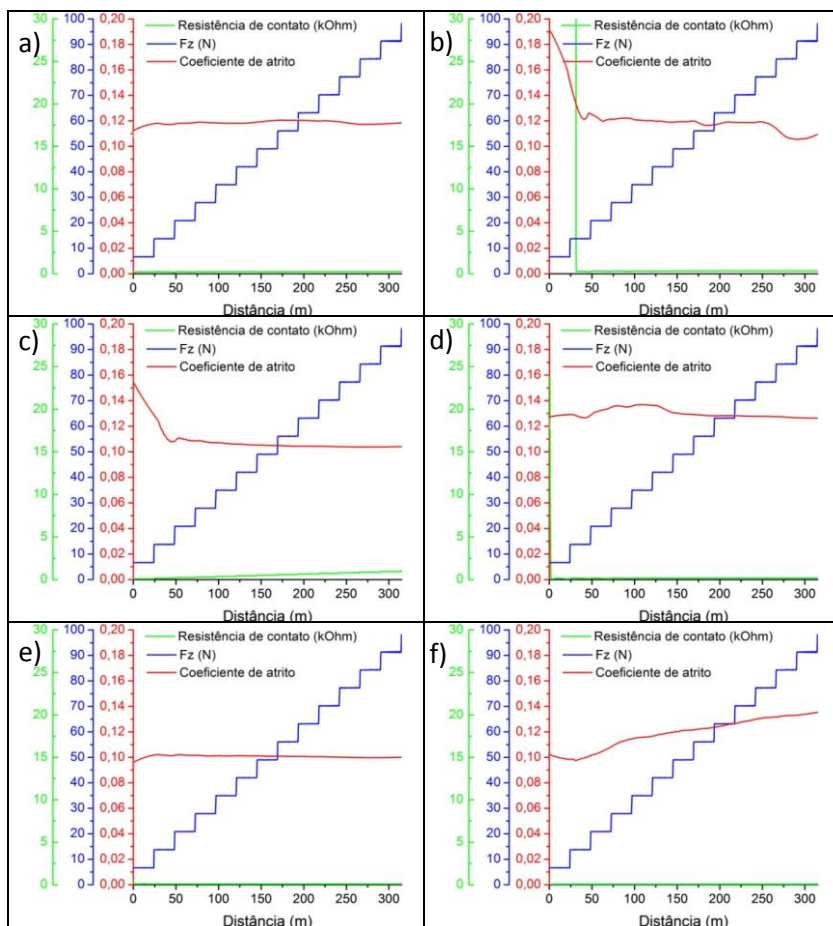


Figura 28: Ensaios tribológicos de deslizamento alternado com concentração de 1%p.: a) A031\_T01; b) A031\_T02; c) A031\_T03; d) A031\_T04; e) A031\_T05; f) A031\_T06.

Não foi verificado um comportamento confiável na redução do coeficiente de atrito para todas as nanopartículas e funcionalizações analisadas. No geral, os coeficientes de atrito variam em torno de 0,10 e 0,12. Estas flutuações são inerentes da técnica necessitando de muito mais repetições para que possa ser confiável.

No teste a seco, com 100% de nanoflores, observou-se uma única vez o fenômeno de redução do coeficiente de atrito, evidenciando que as

nanopartículas podem agir como lubrificante sólido quando inseridas entre as superfícies. Também ocorre o aumento da resistência de contato, devido ao efeito isolando do 2H-MoS<sub>2</sub> entre os pontos de contato. Assim, eventualmente, as nanopartículas podem interagir no sistema tribológico, justificando também possíveis flutuações dos resultados. A amostra A031 com 5%p. teve seu coeficiente de atrito médio de 0,08, podendo ser justificado dessa forma, necessitando de mais repetições.

#### 4.10.1 Ensaio pino-disco

Os ensaios de deslizamento contínuo são apresentados na Figura 29.

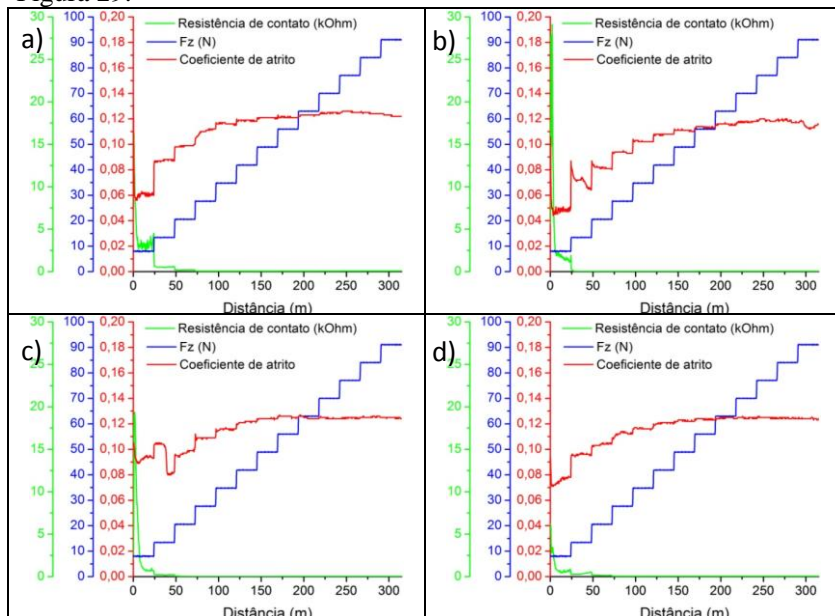


Figura 29: Ensaios tribológicos de deslizamento contínuo: a) óleo puro; b) A031 (1%p.); c) A031\_T02 (1%p.); d) A031\_T06 (1%p.).

No início dos ensaios de deslizamento contínuo os coeficientes de atrito apresentaram-se baixos, com aumento gradual até valores entre 0,10 e 0,12. Estes valores são semelhantes aos obtidos pelo método de deslizamento alternado. Devido a presença de uma fina camada óleo, o

coeficiente de atrito inicia-se mais baixo, cerca de 0,06. O aumento do coeficiente de atrito se dá pela mudança do regime tribológico observado, iniciando em um regime de lubrificação hidrodinâmico tendendo, conforme o ensaio evolui aumentando a carga, para lubrificação limite. Não foi verificadas variações significativas no coeficiente de atrito nos óleos aditivados quando comparados com o óleo sem aditivo.

#### 4.11 INTERFEROMETRIA ÓPTICA

Foram realizadas análises de interferometria óptica a fim de caracterizar a superfície dos contra-corpos utilizados nos ensaios tribológicos (Figura 30). Na Figura 31 é apresentado uma pista após ensaio tribológico alternado.

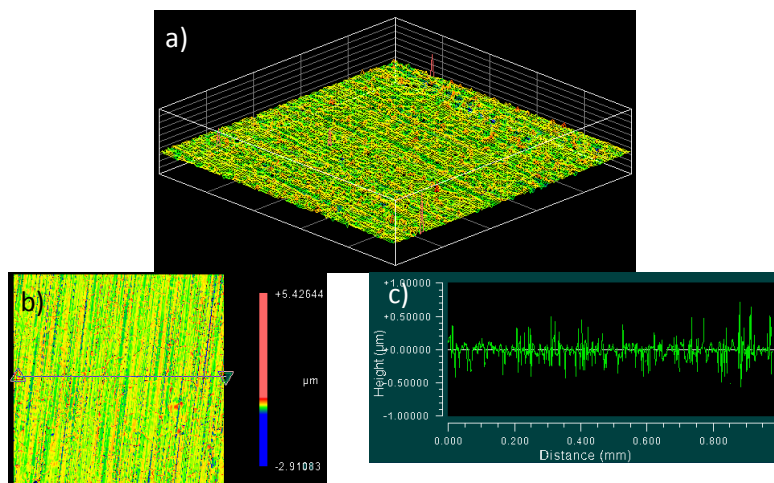


Figura 30: Interferometria óptica do contra-corpo: a) vista 3D; b) vista do topo; c) perfil linear.

Os valores de rugosidade obtidos no contra-corpo retificado foram de:  $S_a$  (média aritmética) de  $0,075 \mu\text{m}$  e  $S_q$  (média quadrática) de  $0,121 \mu\text{m}$ .

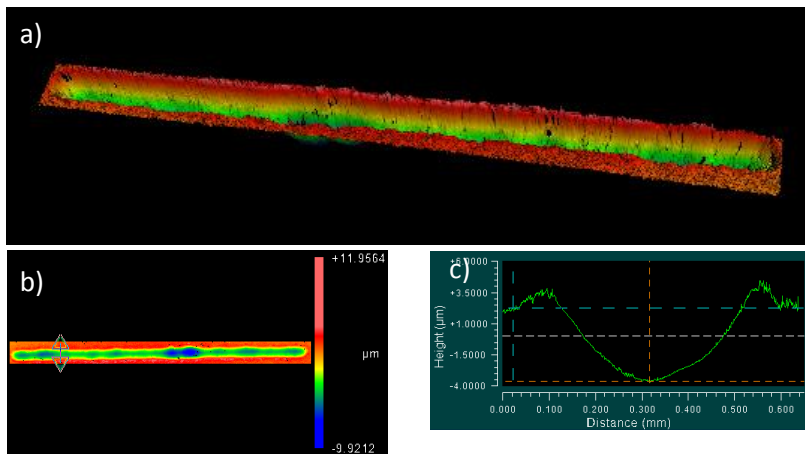


Figura 31: Interferometria óptica da pista desgastada: a) vista 3D; b) vista do topo; c) perfil linear.

Foram comparados os volumes desgastados entre análises com óleo Suniso 3GS puro e aditivado com 1% da A031. Os valores obtidos são respectivamente de  $0,014 \text{ mm}^3$  e  $0,015 \text{ mm}^3$ , indicando que não houve alteração do volume desgastado e, conseqüentemente, não houve atuação das nanoflores no sistema.

Os resultados tribológicos aparentemente negativos poderiam estar ligados com o grau de agregação das nanoflores, que impedissem as nanopartículas de penetrar no par tribológico. Entretanto, a Figura 30 mostra que, pelo menos nestes dois casos, isto não ocorreu. Estes estudos indicam a necessidade de correlacionar com mais detalhes os resultados de rugosidade, tribologia e a micrografia FEG a cada passo do processo.

## 5 CONCLUSÕES

Foi projetado de forma eficiente um forno com plataforma vibratória e autoclaves para a produção de nanopartículas pelo método hidrotérmico.

Não foram identificadas diferenças significativas de rendimento quando levado em consideração o posicionamento das autoclaves no interior do forno vibratório.

A proposta inicial de produção em escala aumentada de nanopartículas de 2H-MoS<sub>2</sub> foi alcançada, atingindo-se uma capacidade de produção mensal de até 320 g.

Foi comprovado o efeito positivo da agitação por vibração mecânica com um aumento de 10% no rendimento das sínteses de nanopartículas do 2H-MoS<sub>2</sub> pelo método hidrotérmico.

Foi atingido um rendimento médio de 71,3% (A031), considerado alto para processos hidrotérmicos. Este alto valor fica evidente quando comparado ao rendimento inicial de 18,8 % (Au31) da síntese-base.

Foram sintetizadas nanopartículas de fase única de 2H-MoS<sub>2</sub> na morfologia de nanoflores levemente agregadas com diâmetro médio de 200 nm.

A aplicação de fluxo de gás inerte como ambiente protetivo contribuiu para a inibição da formação de óxidos durante as medidas de Espectroscopia Raman.

As dispersões mostraram comportamento diversificado em relação aos fluidos, obtendo-se dispersões estáveis de até 90 dias para o óleo Suniso 3GS.

Não foi observado o efeito das nanopartículas de 2H-MoS<sub>2</sub> em ensaios tribológicos por imersão, sem ganhos significativos na redução do coeficiente de atrito e no desgaste, apesar de reportado na literatura científica.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Aprimoramento dos parâmetros de síntese buscando nanoflores menos agregadas.

Acompanhamento por micrografia eletrônica de alta resolução a cada etapa de produção e dispersão das nanopartículas.

Estudar alternativas dos protocolos de tribologia de emulsões de nanopartículas.

Correlacionar a rugosidade do par tribológico com o tamanho das nanopartículas.

Estudo da extensão do método hidrotérmico desenvolvido para a produção de nanoflores em escala industrial.





## REFERÊNCIAS

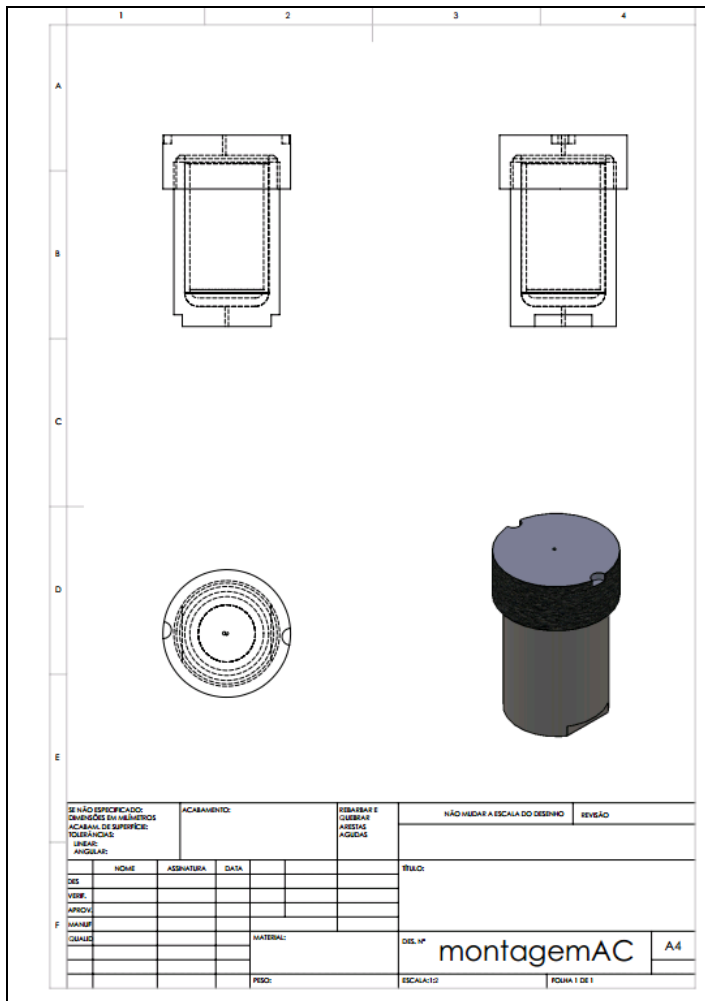
1. GLOBAL INDUSTRY ANALISTS, INC. **Nanotechnology: A Global Strategic Business Report**. 1a. ed. [S.l.]: Global Industry Analysts, Inc., 2010.
2. HELVEG, S.; LAURITSEN, J. V.; LÆGSGAARD, E.; STENSGAARD, I.; NØRSKOV, J. K.; **Atomic-Scale Structure of Single-Layer MoS<sub>2</sub> Nanoclusters**. *Phys. Rev. Lett.*, v. 84, p. 951-954, 2000.
3. LANSDOWN, A. R. **Molybdenum disulphide lubrication**. [S.l.]: Elsevier, 1999.
4. SPIRKO J. A.; NEIMAN M. L.; OELKER A. M.; KLIER K.; **Electronic structure and reactivity of defect MoS<sub>2</sub>: I. Relative stabilities of clusters and edges, and electronic surface states**. *Surface Science*, v. 542, p. 192-204, 2003.
5. GRATAN, P., AND LANCASTER, J.; **Abrasion by lamellar solid lubricants**. *Wear*, v. 10, p. 453-468, 1967.
6. BERNARDI, C. **Produção e caracterização de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> e sua estabilização em óleos visando a lubrificação limite**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2011.
7. OUERFELLI, J., SRIVASTAVA, S. K., BERNEDE, J. C., BELGACEM S.; **Effect of microwaves on synthesis of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>**. *Vacuum*, v. 83, p. 308-312, 2008.
8. DONNET, C. ERDEMIR, A. **Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings**. *Surface and Coatings Technology*, v. 180-181, p. 76-84, 2004.
9. 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.
10. AFANASIEV, P. **Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials**. *C.R. Chimie*, v. 11, p. 159-182, 2008.
11. ZAK A., FELDMAN Y., ALPEROVICH V., ROSENTSVEIG R., AND TENNE R.; **Growth Mechanism of MoS<sub>2</sub> Fullerene-like Nanoparticles by Gas-Phase Synthesis**. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 122, p. 11108–11116, 2000.

12. LI, Y.; ZHAO, Y. M.; MA, R. Z.; ZHU, Y. Q.; FISHER, N.; JIN, Y. Z.; ZHANG, X. P.; **Novel route to  $WO_x$  nanorods and  $WS_2$  nanotubes from  $WS_2$  inorganic fullerenes.** JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, v. 110, p. 18191-18195, 2006.
13. BAE, Y.W.; LEE, W.Y.; BESMANN, T.M.; YUST, C.S.; BLAU, P.J.; **Preparation and friction characteristics of self-lubricating TiN-MoS<sub>2</sub> composite coatings.** Materials Science and Engineering: A, v. 209, p. 372-376, 1996.
14. SKRABALAK, S. E.; SUSLICK, K. S.; **Porous MoS<sub>2</sub> Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis.** J. Am. Chem. Soc., v. 127, p. 9990-9991, 2005.
15. Hua, K. H.; Hua, X. G.; Sunc, X. J.; **Morphological effect of MoS<sub>2</sub> nanoparticles on catalytic oxidation and vacuum lubrication.** Applied Surface Science, v. 256, p. 2517-2523, 2010.
16. MANISH, C. **Thin films of fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles with ultra-low friction and wear.** Nature, v. 14, p. 164-167, 2000.
17. ZHAN, J. H.; QIAN X. F.; WANG C.; XIE Y.; QIAN Y. T.; ZHANG Z. D.; **Solvothermal Synthesis of Nanocrystalline MoS<sub>2</sub> from MoO<sub>3</sub> and Elemental sulfur.** Journal of Solid State Chemistry, v. 141, p. 270-273, 1998.
18. 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.
19. NELSON DURÁN, L.; **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação.** [S.l.]: Artliber, 2006.
20. YOSHIMURA, M.; **Hydrothermal processing of materials: past, present and future,** v. 43, p. 2085-2103, 2008.
21. AFANASIEV, P.; XIA, G.; BERHAULT, G.; JOUGUET, B.; LACROIX M.; **Surfactant-Assisted Synthesis of Highly Dispersed Molybdenum Sulfide.** Chemistry of Materials, v. 11, p. 3216-3219, 1999.
22. KOMARNENI, S.; KATSUKI, H.; **Nanophase materials by a novel microwave hydrothermal.** Pure Appl. Chem., v. 74, n. 9, p. 1537-1543, 2002.

23. VIAU, G.; FIÉVET-VINCENT, F.; FIÉVET, F.; *Solid State Ionics*, v. 84, p. 259-270, 1996.
24. BOLSONI, R. **SÍNTESE QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>**. UFSC. Florianópolis. 2006.  
<http://www.cienciosmateriais.org/>. Ciência dos Materiais
25. Multimídia. Acesso em: 11 Outubro 2011.
26. GÜRMEH, H.; <http://www.engin.umich.edu/~cre/>. Elements of chemical reaction engineering. Acesso em: 14 Outubro 2011.
27. EMBRACO. **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE LUBRIFICANTE SÓLIDO**. 18110026465, 12 jul. 2011.
28. JOST, H. P. **Tribology - origin and future**, v. 136, p. 1-17, 1990.
29. GALLO, S. C.;  
<http://www.slideshare.net/Engenharia.de.Superficies/palestra-simecs-2010-0505>. Slideshare. Acesso em: 17 Outubro 2010.
30. KATO, K. A. K.; “**Wear Mechanisms**”, MODERN TRIBOLOGY HANDBOOK. [S.l.]: CRC Press LLC, v. 12, 2001. Cap. 22.
31. 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.
32. ENDOA, T.; IJIMAA, T.; KANEKOA, Y.; MIYAKAWAB, Y.; NISHIMURAB, M.; **Tribological characteristics of bonded MoS<sub>2</sub> films evaluated in rolling-sliding contact in a vacuum**. *Wear*, v. 195, p. 219-225, 1995.
33. SAHOO, R. R.; BISWAS, S. K.; **Deformation and friction of MoS<sub>2</sub> particles in liquid suspensions used to lubricate sliding contact**. *Thin Solid Films*, v. 518, p. 5995-6005, 2010.
34. PLINY. **Natural History**. [S.l.]: Heinemann, v. 33 e 34, 1952.
35. SUGIMOTO, T. **Fine Particles: Synthesis, Characterization and Mechanisms of Growth**. [S.l.]: New York Marcel Dekker, 2000.



## APÊNDICE A – Projeto da autoclave





## APÊNDICE B – Resumo de sínteses

Código	Número de mols / Concentração molar			Reagente químico adicional 1		pH antes	Temperatura de palamar (°C)	Tempo de palamar (hora)	pH depois	Rendimento (g)	Rendimento (%)
	Malbido de amônio (mmol) / (mM)	Hidroxi lamina (mmol) / (mM)	Tiouréia (mmol) / (mM)	Nome	Quantidade (g)						
A001	0,712	0,016	10,073	0,224	9,984	0,222					
A002	1,139	0,032	16,117	0,448	15,975	0,444					
A024	1,723	0,016	48,640	0,450	24,172	0,224					
A025	1,723	0,016	97,280	0,901	96,689	0,855					
A026	0,570	0,016	8,059	0,224	7,987	0,222					
A027	1,709	0,016	24,176	0,224	23,962	0,222					
A028	1,709	0,016	24,176	0,224	23,862	0,222					
A029	1,709	0,016	24,176	0,224	23,962	0,222					
A030	1,709	0,016	24,176	0,224	23,962	0,222					
A031	0,759	0,016	10,735	0,224	10,641	0,222					
A032	0,759	0,016	10,735	0,224	10,641	0,222					
A033	0,759	0,016	10,735	0,224	10,641	0,222					
A034	0,759	0,016	21,471	0,447	10,641	0,222					
A035	0,759	0,016	10,735	0,224	42,564	0,887					
A036	1,518	0,032	21,471	0,447	21,440	0,447					
A037	0,570	0,028	0,000	0,000	0,000	0,000					
A038	0,595	0,017	0,000	0,000	31,923	0,887					
A039	0,848	0,012	16,117	0,224	15,975	0,222					
A040	0,759	0,016	10,735	0,224	10,641	0,222					
A041	0,759	0,016	10,735	0,228	10,641	0,226					
A042	0,285	0,008	4,025	0,112	3,990	0,111					
A043	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A044	1,708	0,016	24,155	0,252	23,942	0,249					
A045	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A046	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A047	1,708	0,016	0,000	0,000	95,770	0,887					
A048	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A043d	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A049	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A050	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A039b	0,848	0,012	24,155	0,224	15,975	0,222					
A051	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A052	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A053	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A054	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A055	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A056	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A057	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A058	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A059	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A060	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A061	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A062	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A063	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A064	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A065	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A066	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A067	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A068	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A069	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A070	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A071	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A072	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A073	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A074	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A075	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A076	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A077	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A078	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A079	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A080	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A081	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A082	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A083	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A084	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A085	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A086	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A087	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A088	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A089	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A090	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A091	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A092	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A093	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A094	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A095	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A096	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A097	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A098	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A099	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A100	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A101	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A102	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A103	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A104	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A105	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A106	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A107	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A108	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A109	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A110	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A111	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A112	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A113	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A114	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A115	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A116	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A117	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A118	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A119	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A120	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A121	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A122	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A123	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A124	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A125	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A126	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A127	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A128	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A129	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A130	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A131	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A132	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A133	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A134	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A135	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A136	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A137	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A138	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A139	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A140	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A141	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A142	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A143	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A144	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A145	1,708	0,016	24,155	0,224	23,942	0,222					
A146	1,708	0,016	24,155	0,224							





## ANEXO A – CARTÃO DE DIFRAÇÃO DO 2H-MoS<sub>2</sub>

### Name and formula

Reference code:	01-075-1539
Mineral name:	Molybdenite
ICSD name:	Molybdenum Sulfide
Empirical formula:	MoS <sub>2</sub>
Chemical formula:	MoS <sub>2</sub>

### Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63/mmc
Space group number:	194
a (Å):	3,1400
b (Å):	3,1400
c (Å):	12,5300
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	4,97
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	4,95
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	106,99
Z:	2,00
RIR:	9,29

### Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Corrosion Modelled additional pattern
Quality:	Calculated (C)

### Comments

Sample source:	Specimen from Hitteroe, Norway.
Additional pattern:	See PDF 37-1492.
ICSD collection code:	031067
Test from ICSD:	No R value given. At least one TF missing.

**References**

Primary reference:

Structure:

*Kristallphys., Kristallchem.*, **61**, 92, (1925)

Calculated from ICSD using POWD-12++

Hassel, O., *Z. Kristallogr., Kristallgeom.*,**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	6,26500	14,125	100,0
2	0	0	4	3,13250	28,471	1,2
3	1	0	0	2,71932	32,911	84,8
4	1	0	2	2,49447	35,974	42,9
5	1	0	3	2,27888	39,512	0,1
6	0	0	6	2,08833	43,291	4,2
7	1	0	4	2,05350	44,063	2,4
8	1	0	5	1,84282	49,417	0,1
9	1	0	6	1,65628	55,431	10,4
10	1	1	0	1,57000	58,765	11,0
11	0	0	8	1,56625	58,919	9,4
12	1	1	2	1,52291	60,770	6,9
13	1	1	4	1,40358	66,571	0,6
14	2	0	0	1,35966	69,018	6,8
15	1	0	8	1,35722	69,160	13,2
16	2	0	2	1,32873	70,863	3,8
17	1	1	6	1,25492	75,733	3,2
18	2	0	4	1,24724	76,283	0,4
19	2	0	5	1,19509	80,264	0,1
20	2	0	6	1,13944	85,069	2,3
21	1	0	10	1,13800	85,202	2,1
22	1	1	8	1,10883	88,006	5,0

**Stick Pattern**