



PPGEM

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MARCIONILA NELI LIMA DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO TRIBOLÓGICA DE UM ÓLEO MINERAL ADITIVADO COM
NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

NATAL
2017

MARCIONILA NELI LIMA DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO TRIBOLÓGICA DE UM ÓLEO MINERAL ADITIVADO COM
NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências legais para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Tecnologia de Materiais

Orientadora: Profa. Dr^a. Salete Martins Alves

Natal

2017

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

Santos, Marcionila Neli Lima Dos.

Avaliação tribológica de um óleo mineral aditivado com nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro / Marcionila Neli Lima Dos Santos. - 2017.

127 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Nata, RN, 2017.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Salete Martins Alves.

1. Nanopartículas - Dissertação. 2. Nanoaditivos - Dissertação. 3. Propriedades tribológicas - Dissertação. 4. Rugosidade da superfície - Dissertação. I. Alves, Salete Martins. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 661.8

MARCIONILA NELI LIMA DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO TRIBOLÓGICA DE UM ÓLEO MINERAL ADITIVADO COM
NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências legais para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Banca de Tese apresentada e aprovada em: 14/08/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr^a. Salete Martins Alves (Orientadora) – UFRN
Examinador Interno

Prof. Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento - UFRN
Examinador interno

Prof. Dr. Roberto Martins, de Souza - EPUSP
Examinador externo

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação,

Aos meus pais Antonio e Terezinha, e as minhas irmãs Máira Neli e Carina dos Santos, que são a base da minha vida, e meu maior alicerce.



AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, sem ele nada seria possível.

Aos meus pais, Terezinha de Fátima e Antonio Pereira, pelo amor incondicional, apoio, dedicação, carinho e força. Sem eles não estaria aqui hoje concluindo mais uma etapa da minha vida.

As minhas irmãs, Maíra Neli e Carina Monteiro, que sempre estiveram ao meu lado me ajudando no que foi preciso. Principalmente, a minha irmã Carina que me ajudou muito nos meses que passei em São Paulo, da hospedagem ao companheirismo.

A toda minha família, que acredita no meu potencial e me dar forças para alcançar a cada dia que passa novas conquistas.

A UFRN, PPGEM e CAPES, por todo apoio administrativo, institucional e financeiro fornecido.

Aos colegas do Grupo de Estudos de Tribologia (GET), que me ajudaram ao longo desses 2 anos de mestrado, me orientando no que fosse preciso. E em especial, Ana Emília, por todo aprendizado transmitido e por todas orientações e conselhos que me prestou.

A minha professora orientadora Salete Martins Alves, pela dedicação que me proporcionou ao longo dessa jornada e pelos ensinamentos transmitidos, me ajudando principalmente com toda a atenção possível nessa reta final.

Aos professores por aceitarem o convite para participar de minha banca examinadora.

Aos professores da Pós-Graduação de Engenharia Mecânica e de outros programas, que de alguma forma contribuíram para a conclusão dessa dissertação.

A Engenheira Letícia Lázaro, do Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), que me ajudou imensamente doando os óleos minerais parafínicos, utilizados como materiais para esta pesquisa.

Ao diretor comercial da Aços Inajá Ltda, o senhor Ary Romero, pela sua grande contribuição, doando o aço 52100 necessário para realizar esta pesquisa.

A pessoas como Aline Raquel (irmã de Ana Emília), Valdicleide Mello (mais conhecida como Val), o irmão de Val e Carina dos Santos (minha irmã), pela disposição e auxílio no transporte dos materiais doados pelas as empresas já citadas.

A todos os laboratórios, que precisei realizar algum ensaio ou qualquer outro tipo de prestação de serviço. Em especial, o Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica – LAMMEN, onde desenvolvi a maior parte da pesquisa.

A todos os técnicos dos laboratórios, que se dispuseram a me ajudar na realização de ensaios, manipulação de equipamentos e demais acompanhamentos.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

Um agradecimento mais que especial ao Laboratório de Fenômenos da Superfície (LFS), situado na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) pela disponibilidade dos equipamentos para os ensaios tribológicos e de caracterização dessa dissertação.

Aos professores Roberto Souza e Amilton Sinatora e que me acolheram no laboratório, me auxiliando e orientando no que foi preciso.

Aos técnicos do LFS, Cássio, Carlos, Rafinha, Rodnei e Rafael, que me acompanharam durante as análises e me ensinaram a operar os equipamentos quando necessário.

Ao pós-doutorando, Alexander Zuleta, que não tenho palavras para descrever tamanha gratidão, que me ajudou imensamente em todos os sentidos, me orientando nas análises dos resultados, na apresentação que fiz ao laboratório e apoio durante todo o tempo que permaneci no LFS.

Ao engenheiro Marcos Ara, que ajudou imensamente na minha ida ao LFS, me auxiliando com a parte burocrática e me recebendo no laboratório.

E a todos os alunos que fazem parte do LFS, que me ajudaram no manuseio dos equipamentos, na interpretação dos dados, na troca de experiências, enfim que de alguma forma direta ou indireta contribuiu para a realização dessa pesquisa. É um agradecimento especial a Arnaldo, que me fez diversos favores e sempre se prontificou a me ajudar no que precisasse.

RESUMO

SANTOS, M. N. L. **Avaliação Tribológica de um Óleo Mineral Aditivado com Nanopartículas Superparamagnéticas de Óxido de Ferro.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

O estudo da síntese e propriedades das nanopartículas superparamagnéticas vem crescendo de forma significativa ao longo dos anos, abrangendo diversas áreas do conhecimento. A aditivação de nanopartículas em óleos minerais é uma delas, para atuarem como lubrificantes, apresentando propriedades tribológicas superiores aos comerciais, reduzindo o coeficiente de atrito e o desgaste dos elementos mecânicos. Essa dissertação tem como finalidade estudar o desempenho tribológico de um óleo mineral parafínico aditivado com nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro (SPIONs), a fim de avaliar a influência da inserção das nanopartículas nas propriedades tribológicas (coeficiente de atrito e desgaste) quando submetido a diferentes cargas e rugosidades da superfície. Os ensaios foram realizados no tribômetro SRV-4. Os parâmetros analisados foram tamanhos de nanopartículas (2 nm, 7 nm e 15 nm), a rugosidade da superfície, sendo esta polida, lixada e retificada, e a carga aplicada, no modo rampa de 30N a 250N. A caracterização das nanopartículas foi realizada por Difração de Raio X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Sistema de Medidas das Propriedades Físicas (PPMS). Quanto a caracterização do óleo puro e do ferrofluido, foi realizada por FTIR. Os valores de coeficiente de atrito foram adquiridos durante o ensaio na SRV-4. Já o desgaste da esfera AISI 52100 e do disco AISI H13 foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman e Interferometria de Luz Branca, tendo como referência os resultados obtidos para o óleo puro. As SPIONs tiveram suas melhores performances como aditivo antifricção em baixas cargas (30N e 50N) e em superfície rugosa (Retificada).

Palavras-chave: Nanopartículas. Nanoaditivos. Propriedades Tribológicas. Rugosidade da Superfície.

ABSTRACT

SANTOS, M. N. L. **Tribological Evaluation of a Mineral Oil Additived with Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

The study of the synthesis and properties of superparamagnetic nanoparticles is growing up significantly along the years, allowing interaction with many knowledge. The nanoparticles additivation in mineral oils is one of them, for its performance as lubricants, showing superior tribological properties in comparison with commercial ones, reducing the friction coefficient and the wear of the mechanical components. The purpose of this research is to study the tribological performance of a parafinic mineral oil additived with superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs), in order to evaluate the influence of the nanoparticles in the tribological properties (fricction coefficient and wear) when exposed to different loads and surface roughnesses differentes. The tribotests were using a SRV-4 tribometer. The test parameters were the nanoparticle size (2 nm, 7 nm e 15 nm), the surface roughness, in this case polished, sanded and grounded, and the applied load steps over time (30 N – 250 N). The nanoparticles characterization was conducted by X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Physical Property Measurement System (PPMS). About the pure oil characterization and the ferroluids, was performed by FTIR. The friction coefficient values were obtained during the tribotest in the SRV-4 tribometer. Furthermore, the AISI 52100 stell ball wear and AISI H13 steel disc wear were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman Spectroscopy and White Light Interferometry (WLI), using the results obtained for pure oil as references. The SPIONs best results as antifricction additive were obtained with the low loads (30 N and 50 N) and with the rough surface (Ground).

Keywords: Nanoparticles. Nanoadditives. Tribological Properties. Surface Roughness.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Imagem ilustrativa dos domínios magnéticos.....	9
Figura 2: Estrutura cristalina da magnetita.....	13
Figura 3: Estrutura cristalina da Hematita com os octaedros FeO₆	14
Figura 4: Estrutura cristalina da Maghemita.	14
Figura 5: Estrutura cristalina da Goetita.....	15
Figura 6: Esboço das partículas magnéticas recobertas em ferrofluidos à base (a) de óleo e (b) de água.....	17
Figura 7: Esquema representativo dos mecanismos de atuação das NPMs na lubrificação.....	18
Figura 8: Efeito de rolamento das nanopartículas.	19
Figura 9: Esquema representativo do mecanismo de formação de tribofilme.	20
Figura 10: Esquema representativo do "mending effect".	20
Figura 11: Esquema representativo do efeito de polimento.	21
Figura 12: Curva de Stribeck.....	27
Figura 13: Curva de Stribeck relacionando viscosidade, velocidade e carga.....	28
Figura 14: Esquema representativo do Regime de Lubrificação Limítrofe.	29
Figura 15: Esquema representativo do Regime de Lubrificação Hidrodinâmica.....	29
Figura 16: Geometria de contato conforme.....	30
Figura 17: Geometria de contato não-conforme.....	30
Figura 18: Esquema representativo do Regime de Lubrificação Mista.....	31
Figura 19: Esquema ilustrativo dos componentes atuantes no desgaste por deslizamento.	32
Figura 20: Ilustração do desgaste abrasivo pelas a) partículas duras aderidas na superfície e b) partículas duras livres	34
Figura 21: Câmara de teste da SRV-4.	42
Figura 22: Configuração de carga aplicada adotada no ensaio tribológico.....	42
Figura 23: Par tribológico (Esfera-Disco) com a película de óleo na interface.	44
Figura 24: Topografia do disco com superfície retificada.....	45
Figura 25: Topografia do disco com superfície polida.....	45
Figura 26: Topografia do disco de superfície com lixada.	46
Figura 27: Microestrutura a) da esfera AISI 52100 e b) do disco AISI H13	47
Figura 28: Configuração contato entre esfera-plano.	49
Figura 29: Difratoograma da amostra A100: a) curva real e b) deconvolução da curva.....	54

Figura 30: Difratoograma da amostra A100: a) curva real e b) deconvolução da curva.....	55
Figura 31: Difratoograma da amostra C300.....	56
Figura 32: Imagens de MET das SPIONs em campo escuro.	57
Figura 33: Imagens de MET da amostra A100 na escala de a) 200 nm e b) 20 nm.....	58
Figura 34: Imagens de MET referentes a amostra B200 na escala de a) 100 nm e b) 50 nm. .	58
Figura 35: Imagens de MET para as amostras C300 na escala de a) 200 nm e b) 50 nm.	59
Figura 36: Caracterização magnética da amostra A100 a) Curva de Histerese e b) Curvas ZFC – FC.	59
Figura 37: Caracterização magnética da amostra B200 a) Curva de Histerese e b) Curvas ZFC – FC.	60
Figura 38: Caracterização magnética da amostra C300 a) Curva de Histerese e b) Curvas ZFC – FC.	60
Figura 39: Espectro da região do infravermelho do óleo mineral puro.....	62
Figura 40: Espectro da região do infravermelho do óleo aditivado a) A100 b) B200 e c) C300.	63
Figura 41: Perfis de rugosidade das três condições de superfície trabalhadas.	65
Figura 42: Gráfico Coeficiente de atrito x Tempo obtido nos ensaios tribológicos com superfície retificada.	66
Figura 43: Gráfico Coeficiente de atrito x Tempo obtido nos ensaios tribológicos com superfície lixada.....	68
Figura 44: Gráfico Coeficiente de atrito x Tempo obtido nos ensaios tribológicos com superfície polida.	70
Figura 45: Comparação entre as imagens feitas no MEV das marcas de desgastes do par tribológico obtidas com os óleos aditivados A100 e C300 e o óleo puro na superfície retificada.	72
Figura 46: Imagens por interferometria das superfícies do disco a) antes do ensaio e após o ensaio com o b) óleo puro, c) aditivado com a amostra A100 e d) aditivado com a amostra C300.	75
Figura 47: Mapas de EDS na condição de superfície retificada dos elementos químicos Oxigênio e Ferro para: a), e) e i) óleo puro; b), f) e j) óleo aditivado A100; c), g) e k) óleo aditivado B200; d), h) e l) óleo aditivado C300.	78
Figura 48: Gráfico comparando os espectros pontuais das camadas de óxido dos óleos A100, C300 e puro obtidos com a espectroscopia Raman para a superfície retificada.....	79

Figura 49: Comparação entre as imagens feitas no MEV das marcas de desgastes obtidas com o óleo A100 e puro na superfície lixada.	81
Figura 50: Mapas de EDS na condição de superfície retificada dos elementos químicos Oxigênio e Ferro para: a), e) e i) óleo puro; b), f) e j) óleo aditivado A100; c), g) e k) óleo aditivado B200; d), h) e l) óleo aditivado C300.	84
Figura 51: Gráfico comparando os espectros pontuais das camadas de óxido dos óleos A100 e puro obtidos com a espectroscopia Raman para a superfície retificada.	85
Figura 52: Comparação entre as imagens feitas no MEV nas marcas de desgastes obtidas com o óleo B200 e puro na superfície polida.	87
Figura 53: Mapas de EDS na condição de superfície polida dos elementos químicos Oxigênio e Ferro para: a), e) e i) óleo puro; b), f) e j) óleo aditivado A100; c), g) e k) óleo aditivado B200; d), h) e l) óleo aditivado C300.	91
Figura 54: Gráfico de barras comparando cada um dos casos estudados quanto ao desgaste.	92
Figura 55: Análise espectral por FTIR do tolueno.	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais minerais de ferro, sua composição e teor de ferro.	11
Tabela 2: Tipos de nanopartículas estudadas com seus respectivos pesquisadores.	22
Tabela 3: Descrição das etapas do trabalho desenvolvido.	36
Tabela 4: Etapas da síntese das nanopartículas magnética de óxido de ferro.	37
Tabela 5: Caracterização do óleo mineral parafínico.	40
Tabela 6: Lista de parâmetros pré-determinados para a realização do ensaio no SRV-4.	43
Tabela 7: Propriedades dos materiais do par Esfera-Disco.	44
Tabela 8: Composição química (% em peso) dos materiais do par tribológico.	47
Tabela 9: Medidas de rugosidade fora da marca de desgaste.	48
Tabela 10: Propriedades mecânicas e geométricas do par esfera-disco.	49
Tabela 11: Parâmetros da Mecânica do Contato.	50
Tabela 12: Tamanho de cristalito e fases detectadas por DRX.	53
Tabela 13: Medidas das marcas de desgaste obtidas por interferometria em ensaios de triplicata para a superfície retificada.	71
Tabela 14: Imagens da topografia e medições das seções transversais e longitudinais das marcas de desgaste, na condição de superfície retificada, para o a) e b) óleo puro e óleos aditivado c) e d) A100 e e) e f) C300.	73
Tabela 15: Rugosidade da superfície retificada do disco antes e depois do ensaio tribológico.	75
Tabela 16: Imagens de MEV da borda direita, centro e borda esquerda da marca de desgaste do disco.	76
Tabela 17: Composição química fornecida pelo EDS feita marca de desgaste do disco na condição retificada.	78
Tabela 18: Medidas das marcas de desgaste obtidas por interferometria em ensaios de triplicata para a superfície lixada.	80
Tabela 19: Imagens da topografia e medições das seções transversais e longitudinais das marcas de desgaste na condição de superfície lixada, para o a) e b) óleo puro e c) e d) óleo aditivado A100.	82
Tabela 20: Imagens de MEV da borda direita, centro e borda esquerda da marca de desgaste do disco.	83

Tabela 21: Composição química fornecida por EDS feita na marca de desgaste do disco na condição lixada.	84
Tabela 22: Medidas das marcas de desgaste obtidas por interferometria em ensaios de triplicata para a superfície polida.....	86
Tabela 23: Imagens da topografia e medições das seções transversais e longitudinais das marcas de desgaste na condição de superfície polida, para o a) e b) óleo puro e c) e d) óleo aditivado B200.....	87
Tabela 24: Imagens de MEV da borda direita, centro e borda esquerda da marca de desgaste do disco.....	89
Tabela 25: Composição química fornecida por EDS feita na marca de desgaste do disco na condição polida.....	90
Tabela 26: Atribuições do grupos funcionais aos modos vibracionais IR correspondentes ao Tolueno.....	108

SUMÁRIO

Capítulo – I	1
1. INTRODUÇÃO	2
Capítulo – II	5
2. OBJETIVOS.....	6
2.1. OBJETIVOS GERAIS	6
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
Capítulo – III	7
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
3.1. NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS (NPMs).....	8
3.2. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS NANOPARTÍCULAS.....	9
3.3. FERRO E ÓXIDO DE FERRO	11
3.3.1. Magnetita – (Fe₃O₄).....	12
3.3.2. Hematita – (α - Fe₂O₃).....	13
3.3.3. Maghemita (γ – Fe₂O₃).....	14
3.3.4. Goetita (α -FeOOH)	15
3.4. FERROFLUIDOS	15
3.5. MECANISMOS DE ATUAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS COMO ADITIVOS DE LUBRIFICANTES	18
3.6. PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA DAS NANOPARTÍCULAS NAS PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS	21
3.7. LUBRIFICAÇÃO	25
3.7.1. Regimes de Lubrificação.....	25
3.7.2. Lubrificantes.....	31
3.8. MECANISMOS DE DESGASTES	32
3.8.1. Desgaste por deslizamento	33
3.8.2. Desgaste por partícula dura	33

Capítulo – IV	35
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	36
4.1. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO (SPIONs) VIA MICRO-ONDAS	36
4.2. RECOBRIMENTO DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO (SPIONs) 37	
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO.....	38
4.3.1. Difractometria de Raio X (DRX).....	38
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	39
4.3.3. Sistema de Medidas das Propriedades Físicas (PPMS)	39
4.4. DISPERSÃO E ADITIVAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS NO ÓLEO MINERAL 40	
4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES ADITIVADOS COM AS SPIONs	41
4.6. ENSAIOS TRIBOLÓGICOS NO TRIBÔMETRO SRV-4.....	41
4.6.1. Identificação e Caracterização dos Corpos de Prova	43
4.6.2. Pressão de Contato de Hertz.....	48
4.7. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO DISCO E DA ESFERA	50
4.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	50
4.7.2. Interferometria Óptica 3D	51
4.7.3. Espectroscopia Raman	51
 Capítulo – V	 52
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1. CARACTERIZAÇÕES DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO	53
5.1.1. Difractometria de Raio X (DRX).....	53
5.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	57
5.1.3. Sistema de Medidas das Propriedades Físicas (PPMS)	59
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES ADITIVADOS COM AS SPIONs	61

5.3. ENSAIOS TRIBOLÓGICOS: INFLUÊNCIA DA RUGOSIDADE E CARGA APLICADA EM LUBRIFICANTES ADITIVADOS COM AS SPIONS	64
5.3.1. Efeito das SPIONS no Coeficiente de Atrito Variando a Carga em Superfície Retificada	65
5.1.4. Efeito das SPIONS no Coeficiente de Atrito Variando a Carga em Superfície Lixada	68
5.1.5. Efeito das SPIONS no Coeficiente de Atrito Variando a Carga em Superfície Polida	69
5.1.6. Efeito das SPIONS no Desgaste em Superfície Retificada.....	71
5.1.7. Efeito das SPIONS no Desgaste em superfície lixada.....	79
5.1.8. Efeito das SPIONS no Desgaste em superfície polida.....	85
5.1.9. Influência da rugosidade no efeito das SPIONS.....	91
Capítulo – VI	93
6. CONCLUSÃO	94
REFERÊNCIAS	96
ANEXOS	107



Capítulo – I

Introdução

1. INTRODUÇÃO

O rápido progresso da pesquisa e desenvolvimento em nanociências, nanotecnologia e nanomateriais é uma das características globais do moderno progresso científico e tecnológico. A Nanociência e nanotecnologia tornou-se uma área muito ativa e vital de pesquisa, que vem se desenvolvendo e se espalhando para quase todos os campos de domínios da tecnologia, conduzindo a grandes avanços científicos. A nanotecnologia é considerada uma tecnologia multidisciplinar, se tornando uma tecnologia presente em quase todos os setores tecnológicos devido à sua capacidade de criar propriedades multi-funcionais de materiais em nanoescala. Isso envolve não só o aumento da indústria de nanotecnologia, mas também mudanças generalizadas no setor de serviços, bem como as áreas de saúde, meio ambiente, desenvolvimento sustentável e segurança nacional (ZIBAREVA, 2015; ISLAM e MIYAZAKI, 2009).

Uma subárea de constante crescimento é a de materiais nanoestruturados. Como exemplo tem-se o estudo da síntese e propriedades de nanopartículas magnéticas (NPM), propriedades estas bastante distintas das destes materiais em escala macroscópica. As principais características das NPMs, responsáveis por torná-las potencialmente importantes na aplicação tecnológica são: a formação de monodomínios magnéticos; a existência de grande área superficial em relação ao volume; e a possibilidade de recobri-las com diversos tipos de ligantes específicos. (CULLITY e GRAHAM, 2009).

Ao inserir essas nanopartículas de óxidos de ferro em meios líquidos obtem-se os ferrofluidos, segundo Odenbach (2013) definidos como suspensões de nanopartículas magnéticas em fluidos transportadores apropriados. Esses fluidos podem ser líquido refrigerante, lubrificante, fluido hidráulico, fluido de corte, entre outros, a fim de avaliar o comportamento das nanopartículas quando adicionadas a esses líquidos.

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

Os aditivos mais utilizados em lubrificantes são os antioxidantes e os agentes de extrema pressão, porém eles são muito agressivos ao meio ambiente, surgindo assim, a

necessidade de utilização de aditivos que sejam menos agressivos, como o caso das nanopartículas (MELLO, 2017).

Diversas variáveis influenciam diretamente na atuação das nanopartículas como um bom aditivo para lubrificantes, por exemplo morfologia (GAO *et al.*, 2013), tamanho (THAKRE E THAKUR, 2015) concentração (SIA *et al.*, 2014; RAHMATI *et al.*, 2014), carga (ZHOU *et al.*, 2013), óleo base (MALIAR *et al.*, 2015; ALVES *et al.*, 2013), material das nanopartículas (PADGURSKAS *et al.*, 2012), temperatura (ZUIN *et al.*, 2017; DEMAS *et al.*, 2012) entre outros parâmetros.

No entanto, outro parâmetro que com certeza deve influenciar também no efeito das NPMs nas propriedades tribológicas, é a rugosidade da superfície. Porém, não tem se explorado essa variável no campo de pesquisa com nanopartículas, e por isso essa dissertação visa estudar o efeito da rugosidade da superfície no comportamento das NPMs na lubrificação. Alguns dos mecanismos de atuação descritos na literatura para explicar o desempenho de nanopartículas magnéticas na lubrificação são: o efeito de rolamento das nanoesferas, formação de um tribofilme através de reações tribo-químicas geradas a partir da interação do substrato com as NPMs, "*mending effect*" e o efeito de polimento.

Portanto, visando alcançar essas melhorias aos óleos lubrificantes, a finalidade desta dissertação é estudar o comportamento de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro aditivadas a um óleo mineral puro, para avaliar o coeficiente de atrito e o desgaste obtidos em um ensaio lubrificado, variando parâmetros como tamanho, rugosidade da superfície e carga aplicada.

Partindo de pesquisas sobre métodos de síntese, foi adotada a rota de síntese estabelecida por Guedes (2017), através do método hidrotermal auxiliado por micro-ondas, variando a potência em 100W, 200W e 300W para a obtenção de diferentes tamanhos de nanopartículas de óxido de ferro, que influencia diretamente no seu desempenho como aditivo no óleo.

Sabendo dos possíveis mecanismos de atuação das nanopartículas magnéticas como nanoaditivos de lubrificantes, é notório que a rugosidade da superfície a ser desgastada interfira na performance das NPMs. Visando analisar esse possível efeito, serão avaliadas 3 rugosidades de superfícies, polida, lixada e retificada, a fim de estudar o quanto a influência desse parâmetro reflete no coeficiente de atrito e desgaste do tribossistema.

O regime de lubrificação atuante no tribossistema, é uma condição de operação que influencia na ativação dos aditivos, como é o caso das NPMs, que no regime limítrofe tem

apresentado bons resultados referentes ao campo da tribologia (ZUIN *et al.*, 2017; RABASO *et al.*, 2014; MANU *et al.*, 2014; ALVES *et al.*, 2013; WU *et al.*, 2007). Logo, o regime de lubrificação adotado foi o limítrofe, variando a carga ao longo do ensaio, no estilo rampa, a fim de estudar a influência da carga no comportamento das nanopartículas magnéticas como aditivo.



Capítulo – II

Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1.OBJETIVOS GERAIS

Avaliar a influência da carga, rugosidade das superfícies e tamanho das nanopartículas sobre o desempenho tribológico de um óleo mineral parafínico aditivado com nanopartículas de óxido de ferro, considerando o regime de lubrificação limítrofe.

2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Avaliar a influência do tamanho das nanopartículas de óxido de ferro, na formação do filme lubrificante;
- II. Identificar os mecanismos de atuação desempenhado pelas SPIONs na lubrificação em função da carga aplicada;
- III. Estudar se a rugosidade da superfície exerce efeito sobre os mecanismos de formação da camada lubrificante.



Capítulo – III

Fundamentação Teórica

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Essa dissertação propôs o desenvolvimento de um lubrificante aditivado por nanopartículas superparamagnéticas, com o intuito de melhorar as propriedades tribológicas, logo a revisão teórica versará sobre as nanopartículas magnéticas, as propriedades magnéticas do óxido de ferro, os nanofluidos, os regimes de lubrificação, as aplicações e os tipos de aditivos.

3.1. NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS (NPMs)

Nanopartículas magnéticas (NPMs) são sistemas formados por grãos da ordem de nanômetros e possuem propriedades físicas e químicas, bastante diferentes das observadas em materiais macroscópicos. Essas propriedades dependem fortemente do tamanho, morfologia e estrutura cristalina. As principais características das NPMs responsáveis por torná-las potencialmente importantes na aplicação tecnológica são: a formação de monodomínios magnéticos; a existência de grande área superficial em relação ao volume; e a possibilidade de recobri-las com diversos tipos de ligantes específicos. As propriedades magnéticas das nanopartículas são dominadas por duas características de grande importância: efeitos de tamanho finito e efeitos de superfície (CULLITY E GRAHAM, 2009).

As NPMs são materiais de escala nanométrica, podendo ser ligas, óxidos ou estruturas compósitas de elementos ferromagnéticos a base de ferro, cobre e níquel, que de acordo com as diferentes propriedades magnéticas, podem ser do tipo paramagnético, antimagnético ou ferromagnético (XIAO *et al.*, 2016).

Exemplos desses materiais utilizados como nanopartículas incluem o Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , CoPt_3 e FePt que apresentam características magnéticas interessantes. Entre as quais pode-se destacar o Fe_3O_4 (óxido de ferro), que é a nanopartícula mais comumente selecionada devido a sua fácil disponibilidade e a propriedade de superparamagnetismo (XIAO *et al.*, 2016).

Atualmente, o estudo das nanopartículas magnéticas atrai vários estudiosos a pesquisarem sobre sua síntese, propriedades e possíveis aplicações nas áreas tecnológicas, industrial e até biomédica. Na maioria das aplicações previstas, o melhor desempenho das nanopartículas é quando o tamanho destas se encontram abaixo de um valor crítico, que depende do material, mas tipicamente por volta de 10-20 nm (LU *et al.*, 2007).

Materiais sintetizados com tamanhos nanométricos exibem propriedades magnéticas específicas, e as nanopartículas devido suas dimensões reduzidas apresentam um comportamento magnético que se encontra em um estado superparamagnético quando a temperatura está acima da chamada temperatura de bloqueio. Cada uma dessas nanopartículas acabam se tornando um único domínio magnético, região em que predomina o alinhamento magnético como visto na Figura 1. Possuem grande momento magnético constante, e se comportam como um átomo paramagnético gigante, com uma resposta rápida aos campos magnéticos aplicados com remanência insignificante (magnetismo residual) e coercividade (o campo necessário para trazer a magnetização a zero) (LU *et al.*, 2007).

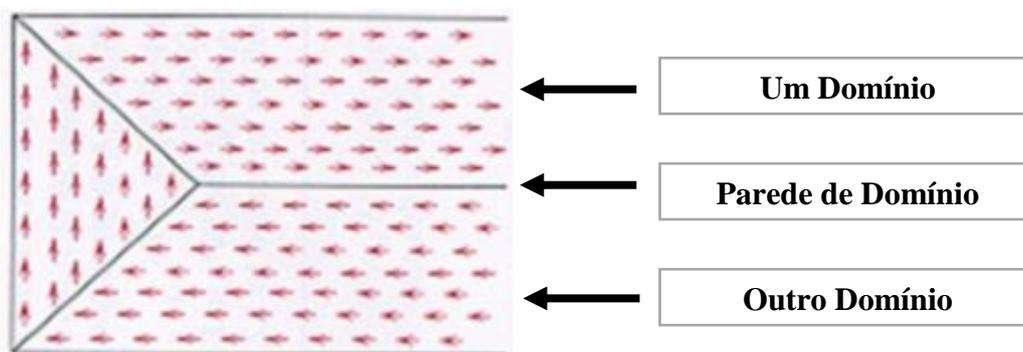


Figura 1: Imagem ilustrativa dos domínios magnéticos.

Fonte: Adaptada do CALLISTER (2008).

No entanto, o estudo com NPMs ainda é um desafio, devido a sua tendência de formar aglomerados e, se não recobertas com uma camada protetora, apresentam disposição a oxidação (MACEDO, 2012; SOCOLIUC *et al.*, 2003). Sendo assim, esses são alguns dos obstáculos que a academia procura superar, através da criação de novos métodos de síntese ou aperfeiçoamento das técnicas já existentes.

3.2.PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS NANOPARTÍCULAS

As propriedades físicas e químicas dessas nanopartículas dependem fortemente do método de síntese, como de co-precipitação, precipitação, eletroquímico, hidrotérmico, decomposição térmica, entre outros, e da estrutura química. Os tamanhos geralmente estão entre 1 e 100 nm, e podem apresentar superparamagnetismo quando o diâmetro estiver nessa faixa (LU *et al.*, 2007).

Partículas com volume reduzido (com um único domínio) estão magnetizadas uniformemente com todos os *spins* alinhados na mesma direção. Nesse caso a magnetização só pode ser modificada pela rotação simultânea de todos os *spins* da partícula. No caso em que as partículas são tão pequenas que a energia térmica é comparável à energia necessária para mudar a orientação dos *spins*, o momento magnético da partícula como um todo passa a sofrer os efeitos da agitação térmica. Este fenômeno é conhecido como superparamagnetismo (CARDOSO, 2008).

A superfície desempenha um importante papel no comportamento magnético das nanopartículas. Os efeitos de tamanho dominam as propriedades magnéticas destes materiais, tornando-se mais significativos quando as partículas são muito pequenas. Com a diminuição do tamanho da partícula, aumenta-se a concentração de átomos na superfície e, estes por terem o número de coordenação (número de átomos vizinhos próximos) incompleto, contribuem para um momento de dipolo magnético devido à não compensação dos spins na superfície do material (LIMA, 2010).

Tal comportamento pode ser compreendido em termos de um modelo denominado de spin gigante, que assume que todos os spins participam de um único domínio, e que a energia magnética é determinada pelo volume e forma das partículas (KODAMA; BERKOWITZ, 2005; LIMA, 2010).

Como o mecanismo de atuação das nanopartículas está ligado diretamente à grande área superficial, uma aglomeração das mesmas inibe este mecanismo. As aglomerações acontecem devido à presença das forças de Van der Waals e da energia de superfície. Estas forças existentes no aglomerado podem ser rompidas através de processos físicos como o cisalhamento, que possibilita o rompimento desses, ou químicos, que envolvem adição de surfactantes ou funcionalização da superfície. A tensão interfacial age como força motriz reduzindo espontaneamente a área de superfície, crescendo durante os passos iniciais de precipitação (nucleação e crescimento) e durante o envelhecimento (*Ostwald ripening*) (TARTAJ, 2005; MAITY, 2007).

Além da tendência a aglomerar, outro problema comum às nanopartículas magnéticas, é sua instabilidade com relação à oxidação durante a síntese. Para superar estes problemas, muitos autores estão fazendo a síntese em condições inertes, como por exemplo, em atmosfera de argônio e nitrogênio e as revestindo com surfactantes e polímeros (CHASTELLAIN *et al.*, 2004).

As propriedades desses materiais nanoparticulados, no caso desta pesquisa, dos óxidos de ferro, são diretamente relacionadas com as dimensões e morfologias de suas estruturas. As pesquisas relacionadas a esta área de nanomateriais são extensas, porém como a base desta pesquisa é o óxido de ferro, será abordado mais adiante sobre as principais fases desse tipo de óxido, a hematita, magnetita, goetita e maghemita (SILVA *et al.*, 2015).

3.3.FERRO E ÓXIDO DE FERRO

Sendo o quarto elemento mais abundante da terra, o ferro compõe 35% da massa total do planeta. Ele está presente em quase todos os tipos de solos e rochas, na crosta terrestre é encontrado na forma de Fe^{2+} e rapidamente se oxida à Fe^{3+} na superfície. A hematita, goethita e magnetita são os principais minérios de ferro de ocorrência natural e as diversas propriedades desses óxidos representam grande interesse na química, sendo que as características magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas os tornam muito importantes para a ciência e tecnologia (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). A Tabela 1 mostra os principais minerais formados por ferro.

Tabela 1: Principais minerais de ferro, sua composição e teor de ferro.

Mineral	Fórmula química	Teor de ferro (%)
Magnetita	Fe_3O_4	72,4
Hematita	Fe_2O_3	69,9
Goethita	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	62,9
Limonita	$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$	59,8
Ilmenita	$FeTiO_3$	36,8
Siderita	$FeCO_3$	48,2
Pirita	FeS_2	46,5
Pirrotita	$Fe_{(1-x)}S$	61,0

Fonte: GÓIS (2016).

As ferritas são uma mistura de óxido de ferro combinado com óxidos de outros metais e apresentam um comportamento magnético ferrimagnético, sendo classificadas de acordo com sua estrutura cristalina. Elas são divididas cristalograficamente em quatro sub-grupos:

cúbica ou espinélio, magnetoplumbita, granadas e perovskita (RIBEIRO, 2008; OLIVEIRA, 2016).

Sua representação química é a $MOFe_2O_3$ onde M é geralmente um cátion metálico divalente tais como Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} . Quando o M é um íon ferroso, o material $FeOFe_2O_3$ é chamado de magnetita ou ferrita de ferro. A ferrita é um sólido cristalino insolúvel em meio alcalino e facilmente removido da solução por separação magnética. O caráter fortemente magnético da ferrita a distingue de muitos outros tipos de compostos (OLIVEIRA, 2016).

As ferritas se destacam não apenas pelos altos valores de resistividade e permeabilidade magnética inicial que apresentam, como também, pelos baixos valores de perdas por histerese, altas densidades de fluxo de saturação e baixa coercividade.

As propriedades magnéticas extrínsecas das ferritas, tais como a permeabilidade, coercividade, perdas por histerese e corrente parasita (é o nome dado a corrente induzida em um condutor quando o fluxo magnético através de uma amostra razoavelmente grande de material condutor varia), dependem fortemente de sua microestrutura, ou seja, do contorno de grão, do seu tamanho médio e de sua porosidade. A microestrutura pode ser controlada pela variação no processamento, isto é, preparação do pó (RIBEIRO, 2016).

3.3.1. Magnetita – (Fe_3O_4)

É um óxido que possui a fórmula química Fe_3O_4 e de maneira geral $A^{2+}B_2^{3+}C_4^{2-}$ formado por dois estados de oxidação do ferro, divalente (Fe^{2+}) e trivalente (Fe^{3+}). A magnetita possui uma cela unitária cúbica de face centrada (CFC) com grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e parâmetro de rede da ordem de 0,839 nm. Apresenta uma estrutura cristalina de espinélio inverso, caracterizada por dois tipos de sítios: tetraédrico (sítio A) ocupados pelo íon metálico Fe^{3+} localizado no centro do tetraedro compartilhando os vértices com os íons de oxigênio O^{2-} e o sítio B é octaédrico onde o centro é ocupado por íons Fe^{2+} e Fe^{3+} cujos vértices são formados por íons de O^{2-} . A Figura 2 apresenta uma a estrutura cristalina da magnetita (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; GÓIS, 2016).

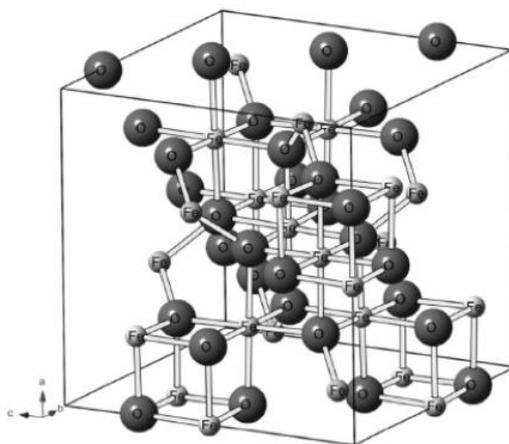


Figura 2: Estrutura cristalina da magnetita.

Fonte: OLIVEIRA (2013).

Como no sítio B existe uma presença maior de íons metálicos a resultante dos momentos é diferente de zero, o que se observa é uma estrutura do tipo ferrimagnética. A magnetita quando aquecida na presença de O_2 a uma temperatura superior a aproximadamente $580^\circ C$, apresenta uma desordem no arranjo atômico, passando a adquirir a estrutura da hematita (Fe_2O_3), sofrendo uma transição magnética tipo ferri-paramagnética (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003; GÓIS, 2016).

3.3.2. Hematita – ($\alpha - Fe_2O_3$)

O óxido de ferro com fórmula química ($\alpha - Fe_2O_3$) mais comum é o mais explorado no Brasil e denominado hematita. Sua grande valorização está no fato de conter em torno de 70% de ferro, superado apenas pela magnetita. Possuindo uma característica interessante como semicondutor prevalecendo sua aplicação em catálise, dispositivos e sensores magnéticos. A Figura 3 mostra a estrutura da cela unitária da hematita como sendo trigonal ou romboédrica e possuindo parâmetros de rede: $a = 0,5034 \text{ nm}$ e $c = 1,375 \text{ nm}$ com pares de octaedros de FeO_6 , onde cada octaedro FeO_6 compartilha seus vértices com três octaedros vizinhos no mesmo plano e uma face com um octaedro em um plano adjacente, formando anéis hexagonais de octaedros (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003; GÓIS, 2016).

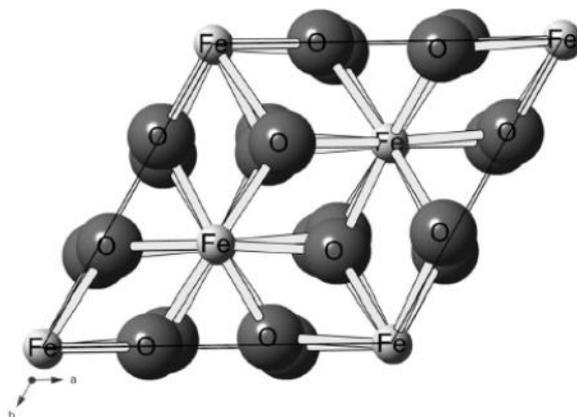


Figura 3: Estrutura cristalina da Hematita com os octaedros FeO_6 .

Fonte: OLIVEIRA (2013)

3.3.3. Maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$)

A maghemita é o segundo óxido de ferro mais estável e apresenta cor cinza escura. É um mineral ferrimagnético à temperatura ambiente e suas propriedades magnéticas dependem do tamanho das partículas e dos efeitos de superfície. Partículas maiores que 10 nm são magnéticas à temperatura ambiente, enquanto partículas menores são superparamagnéticas. Quanto a sua estrutura, é similar à da magnetita (estrutura espinélio), representada na Figura 4, entretanto a principal diferença é a presença de Fe^{3+} como o único cátion na $\gamma-Fe_2O_3$ (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; KARUNAKARAN; SENTHILVELAN, 2006).

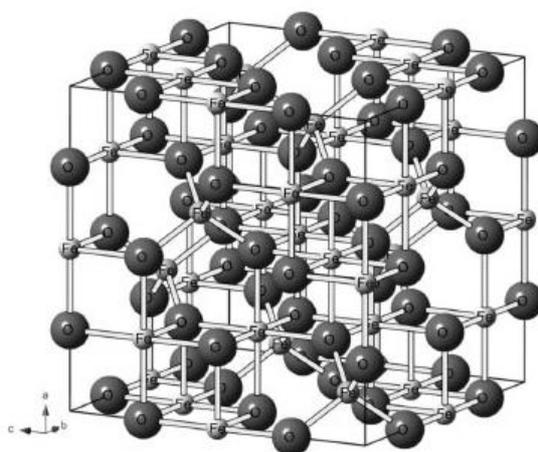


Figura 4: Estrutura cristalina da Maghemita.

Fonte: OLIVEIRA (2013).

3.3.4. Goetita (α -FeOOH)

A goetita é um mineral do grupo dos oxidróxidos. Este óxido é normalmente encontrado na natureza em partículas de tamanho pequeno e por isso os óxidos derivados dela são bons desenvolvedores de nanopartículas. Ela possui uma estrutura ortorrômbica com cada íon Fe^{3+} coordenado com três O^{2-} e três OH, formando octaédricos, conforme Figura 5. É antiferromagnética e termicamente estável, mas quando aquecida a temperaturas superiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$ sofre desidroxilação formando hematita (α - Fe_2O_3) (LIU; GAO, 2006; CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; CORRÊA, 2016).

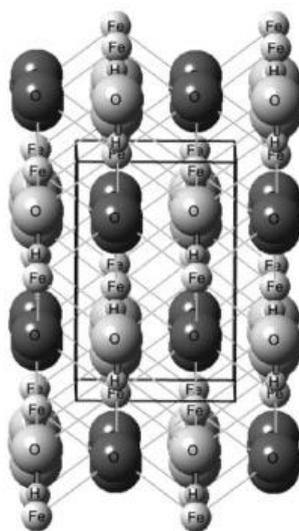


Figura 5: Estrutura cristalina da Goetita.

Fonte: OLIVEIRA (2013).

3.4.FERROFLUIDOS

Antes de definir ferrofluidos, é interessante saber o que são os nanofluidos, que segundo Yu e Xie (2012) são uma nova classe de fluidos projetados pela dispersão de materiais nanométricos (nanopartículas, nanofibras, nanotubos, nanofios ou gotículas) em fluidos base. Esses novos fluidos engenheirados possuem propriedades termofísicas melhoradas, tais como a condutividade térmica, a difusividade térmica, a viscosidade e melhores coeficientes de transferência de calor convectivo em comparação com os de fluidos base, como óleo ou água. E por isso, vem demonstrando grande potencial em diversas aplicações.

Já os ferrofluidos, também conhecidos como fluidos magnéticos, de acordo com Fannin *et al.* (2007) são sistemas coloidais constituídos por nanopartículas magnéticas com

um único domínio dispersas em um fluido base. Quando essas NPMs são de óxido de ferro, normalmente são partículas de magnetita e têm um diâmetro médio cerca de 10 a 20 nm (SHEN *et al.*, 2009). Logo, esse fluido aditivado com as nanopartículas caracterizam um exemplo de nanofluido.

Os ferrofluidos possuem um vasto campo de aplicabilidade, e a primeira a ser implementada foi em 1965 por uma agência espacial americana, quando dispersou pó de partículas magnéticas no combustível, a fim de direcioná-lo por meio da aplicação de um campo magnético (JACINTHO, 2007). A partir de então, várias técnicas de sínteses desses fluidos foram criadas e aperfeiçoadas ao longo dos anos, e hoje se tem, fluidos refrigerantes, óleos lubrificantes, graxas e entre outros sendo aditivados com nanopartículas magnéticas e chegando até a serem comercializados.

As nanopartículas, antes de serem aditivadas ao óleo base, necessitam de um recobrimento superficial com um material apropriado, a fim de evitar a aglomeração das partículas magnéticas. De acordo com o tipo desse revestimento, os ferrofluidos são classificados em dois grupos: os surfactados, se o revestimento é uma molécula de surfactante, e iônicos, se for uma espécie de camada elétrica (SCHERER e FIGUEIREDO NETO, 2005).

Os ferrofluidos surfactados são formados por partículas magnéticas (exemplo a magnetita, Fe_3O_4) revestidas com agentes tensoativos (moléculas anfifílicas, como ácido oleico) para evitar a sua agregação. A repulsão estérica entre as partículas age como uma barreira física que mantém os grãos na solução e estabiliza o colóide. Se as partículas são dispersas num meio apolar, como óleo, é necessária uma camada de tensoativo para formar uma camada hidrofóbica externa. A cabeça polar do tensoativo é ligada à superfície das partículas e a cadeia carbônica fica em contato com o meio do fluido. Por outro lado, se as partículas são dispersas num meio polar, como água, é necessária uma dupla superfície das partículas para formar uma camada hidrofílica à volta delas. As cabeças polares das moléculas tensoativas podem ser catiônicas, aniônicas ou não iônicas. Na Figura 6, os esboços de um ferrofluido à base de óleo (Figura 6a) e à base de água (Figura 6b) (SCHERER e FIGUEIREDO NETO, 2005).

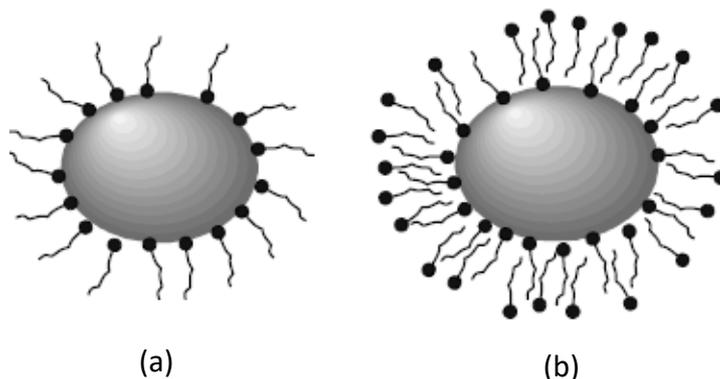


Figura 6: Esboço das partículas magnéticas recobertas em ferrofluidos à base (a) de óleo e (b) de água.

Fonte: SCHERER E FIGUEIREDO NETO (2005).

Os fluidos homogêneos podem ser magnetizados aplicando um campo magnético externo e ao mesmo tempo o fluido possui fluidez. Portanto, devido a essa facilidade de manipulação com a aplicação de um campo magnético externo, estes fluidos apresentam propriedades incomuns, e acabam sendo explorados em diversas aplicações importantes na engenharia, como vedação, lubrificação e moagem (FANNIN *et al.*, 2007).

Quando utilizados como lubrificantes, os fluidos magnéticos possuem as seguintes vantagens:

- Com a aplicação de um campo magnético apropriado, o lubrificante pode ser retido na zona de atrito, aumentando o efeito de lubrificação e reduzindo a quantidade de lubrificante necessária (PRAJAPATI, 1995; SHEN *et al.*, 2009);
- Através da exposição ao campo magnético externo, é possível evitar vazamentos de lubrificantes e consequentes poluições ao meio ambiente (SHEN *et al.*, 2009);
- Aumento da viscosidade do lubrificante na presença de um campo magnético, proporcionando uma melhor capacidade de carga a película de óleo (UHLMANN *et al.*, 2002; SHEN *et al.*, 2009);
- A aditivação de nanopartículas em óleo, melhoram as propriedades tribológicas (HUANG *et al.*, 2009; SHEN *et al.*, 2009).

3.5. MECANISMOS DE ATUAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS COMO ADITIVOS DE LUBRIFICANTES

Diversos mecanismos de atuação das nanopartículas magnéticas na lubrificação são discutidas e comprovadas na academia. Dai *et al.*, (2016) cita em seu artigo de revisão alguns desses principais efeitos, que podem ser visualizados esquematicamente na Figura 7:

- Efeito de rolamento das nanoesferas;
- Formação de um tribofilme como resultado de reações tribo-químicas das NPMs com o substrato;
- Aderência das NPMs sobre a superfície atritada, também conhecido como “*Mending Effect*”;
- Efeito de polimento.

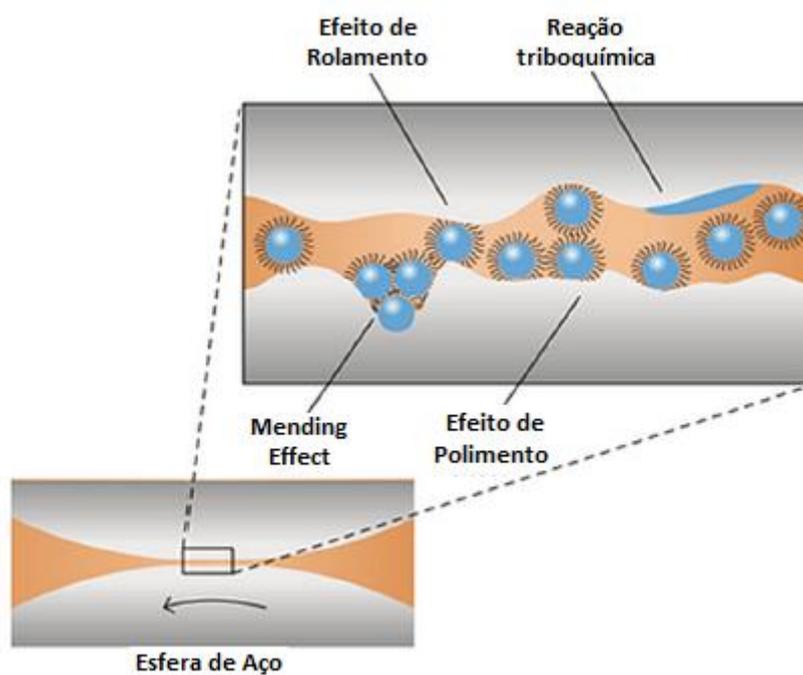


Figura 7: Esquema representativo dos mecanismos de atuação das NPMs na lubrificação.

Fonte: Adaptado de SUI *et al.*, 2015.

Um dos primeiros efeitos a serem detectados e interpretados pelos pesquisadores, para as respostas positivas das nanopartículas como aditivos de lubrificantes do ponto de vista tribológico, foi o efeito de rolamento das nanoesferas (Figura 8), evidenciado principalmente

em partículas com morfologias esféricas. Rapoport *et al.*, (2002) chegou à conclusão nos seus estudos com nanopartículas de fulereno que em condições de baixa carga o mecanismo de rolamento é dominante, visto que seu formato se mantém inalterado. Wu *et al.*, (2007) analisando nanopartículas de óxido de cobre (CuO) e dióxido de titânio (TiO₂) explicou a redução de coeficiente de atrito obtido para o óleo aditivado com os nano-óxidos em relação ao óleo sem o aditivo, através do efeito de rolamento destas entre as superfícies atritadas em regime limítrofe.

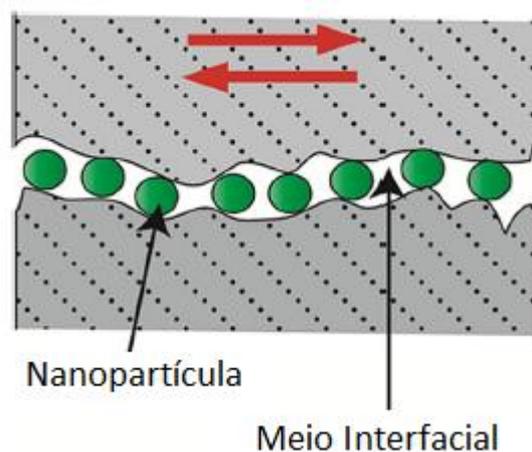


Figura 8: Efeito de rolamento das nanopartículas.

Fonte: Adaptada de KHEIREDDIN (2013).

O segundo efeito citado trata-se da formação de uma película protetora, conforme esquema representativo da Figura 9, também considerada como um tribofilme, oriunda das reações químicas entre o material do par tribológico e os nanoaditivos (GULZAR *et al.*, 2016). Esse tribofilme pode ser gerado pelas condições de operação, como o tipo de contato conforme ou não-conforme (GULZAR *et al.*, 2015b) ou tribo-sinterizado (CHOU *et al.* 2010; VIESCA *et al.*, 2011b). Verma *et al.*, (2008) identificou em suas análises a formação de um tribofilme com os elementos químicos Mo, S e P, reduzindo a possibilidade de um desgaste severo e atrito elevado. Estudiosos como Rapoport *et al.*, (2003) e Demas *et al.*, (2012), apresentaram resultados satisfatórios com redução tanto do coeficiente de atrito como de desgaste, justificando através do mecanismo de película protetora (GULZAR *et al.*, 2016).

Zhang *et al.*, (2010), Li *et al.*, (2006) e Gao *et al.*, (2013) comprovaram em seus estudos, que as nanopartículas de Fe₃O₄ aditivadas aos óleos bases, se aderiram às superfícies de atrito e preencheram as lacunas e fissuras, devido a força magnética e ao efeito de tamanho do particulado. No tribossistema, a temperatura e o esforço de cisalhamento ao serem

elevados, acelerou as possíveis reações tribo-químicas entre a superfície de fricção e as NPMs aderidas, formando um tribofilme, que proporcionou melhores propriedades tribológicas ao óleo lubrificante.

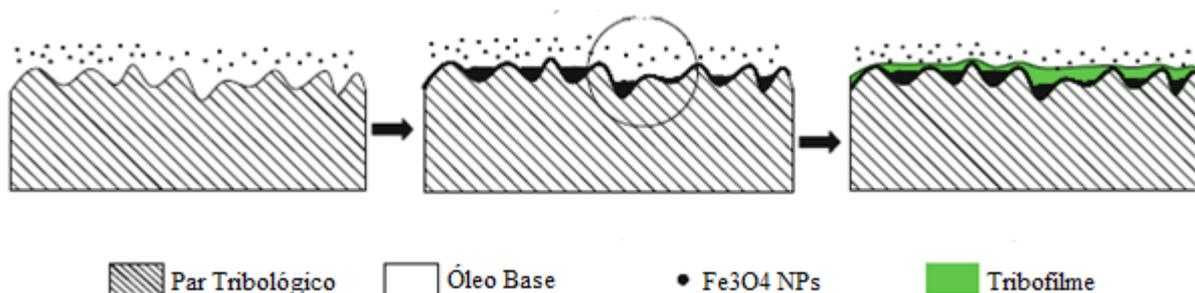


Figura 9: Esquema representativo do mecanismo de formação de tribofilme.

Fonte: Adaptada de GAO *et al.*, 2013.

Já o fenômeno conhecido por “*mending effect*” (Figura 10), consiste na aderência das nanopartículas sobre a superfície de desgaste, a fim de formar um filme de depósitos (nanopartículas), que diminui o contato metal-metal, minimizando o efeito abrasivo e compensando também a perda de massa (SONG *et al.*, 2012; GULZAR *et al.*, 2016, LIU *et al.*, 2004). Liu *et al.*, (2004) em experimentos na configuração pino-disco observou através de imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e no Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), o mecanismo de “*mending effect*”, resultando em melhores propriedades tribológicas para o óleo aditivado com NP de cobre. Qiu *et al.*, (2001) relatou em suas pesquisas a formação de um filme de depósitos, que contribuiu para evitar o contato direto entre as asperezas, reduzindo a força de atrito entre as superfícies de contato.

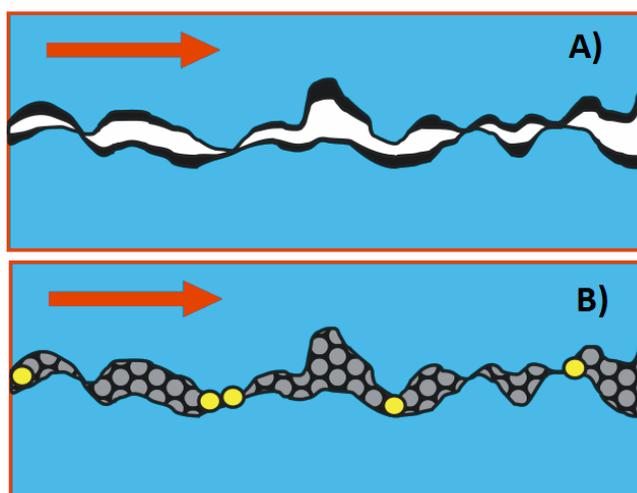


Figura 10: Esquema representativo do “*mending effect*”.

Fonte: GUEDES (2017).

E por fim, o efeito de polimento é compreendido pelo preenchimento dos vales da rugosidade pelas nanopartículas, que acabam atuando como reservatórios de lubrificantes sólidos, como mostra a Figura 11 (KALIN *et al.*, 2012; GULZAR *et al.*, 2016). Este preenchimento proporciona uma maior uniformidade a superfície, caracterizando uma superfície de menor rugosidade. Logo, esse "alisamento artificial" ou mecanismo de polimento leva a um melhor desempenho tribológico (KHEIREDDIN, 2013).



Figura 11: Esquema representativo do efeito de polimento.

Fonte: KALIN *et al.*, 2012.

3.6. PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA DAS NANOPARTÍCULAS NAS PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS

Um vasto campo de pesquisas vem sendo expandido com nanoaditivos adicionados à lubrificantes. Pelo fato da lubrificação ser um dos artifícios mais eficazes na redução do atrito e do desgaste dos elementos mecânicos, diversos autores estudam o comportamento das nanopartículas aditivados a óleos base, a fim de avaliar seu desempenho tribológico. Para isso, algumas variáveis são analisadas, como concentração, tamanho, morfologia, material, temperatura, entre outros, na intenção de estudar até que ponto esses parâmetros influenciam nas propriedades tribológicas das NPMs. A Tabela 2 descreve alguns desses estudiosos.

Tabela 2: Tipos de nanopartículas estudadas com seus respectivos pesquisadores.

<i>Nanopartícula</i>	<i>Óleo</i>	<i>Tamanho</i>	<i>Ensaio Tribológico</i>	<i>Parâmetros Avaliados</i>	<i>Autor</i>
Óxido de Ferro (Fe₃O₄)	SAE 40	40 – 50 nm	Four-Ball	Morfologia Concentração	Gao <i>et al.</i> , 2013
Óxido de Ferro (Fe₃O₄)	PAO4	13 nm	Four Ball	Concentração de NPMs	Huang <i>et al.</i> , 2009
Óxido de Ferro (Fe₃O₄)	PAO8	10 nm	Esfera – Disco (Movimento Alternativo)	Temperatura Carga	Zuin <i>et al.</i> , 2017
Óxido de Ferro (Fe₃O₄)	Óleo base	10 nm	Esfera – Disco (Movimento Alternativo)	Carga Concentração	Zhou <i>et al.</i> , 2013
Óxido de Zinco (ZnO) Óxido de Cobre (CuO)	Óleo Mineral Óleo Sintético Óleo Girassol Óleo de Soja	11,71 nm 4,35 nm	Esfera – Disco (Movimento Alternativo)	Material Óleo base	Alves <i>et al.</i> , 2013
Óxido de Cobre (CuO) Dióxido de Titânio (TiO₂) Nano-Diamante	SAE30 LB51153 SAE30 LB51163- 11	5 nm 80 nm 10 nm	Esfera – Disco (Movimento Alternativo)	Material Óleo base	Wu <i>et al.</i> , 2007
Ferro (Fe)	SAE 10 Óleo de Colza	50 – 340 nm	Four-Ball	Óleo base	Maliar <i>et al.</i> , 2015
Cobre (Cu)	Óleo cru	25 nm 60 nm	Disco – Disco (Movimento Rotacional)	Tamanho	Choi <i>et al.</i> , 2009
Fulereo (C₆₀)	Óleo Mineral	10 nm	Disco – Disco (Movimento Rotacional)	Concentração Carga	Lee <i>et al.</i> , 2007
Óxido de Cobre (CuO) Óxido de Zinco (ZnO) Zircônia (ZrO₂)	PAO6	30 – 50 nm 20 nm 20 – 30 nm	Four Ball	Concentração Material	Hernández <i>et al.</i> , 2008
Ferro (Fe) Cobre (Cu) Cobalto (Co)	SAE 10	50 – 80 nm	Four Ball	Mistura dos materiais	Padgurskas <i>et al.</i> , 2012

Zuin *et al.*, (2017) evidenciaram em seus estudos que a aditivação de magnetita ao PAO8 conferiu maior estabilidade térmica. Observou-se nos testes tribológicos a 230 ° C, que a presença de nanopartículas, reduziu a degradação do óleo, levando à formação de menos resíduos durante os ensaios de *reciprocating* e evitando a deposição de *debris* na superfície do disco após os ensaios. A influência da carga foi estudada no modo rampa, concluindo que para a carga de 50N a redução do COF foi em torno de 6%, já para as cargas mais elevadas de 150N e 250N obteve-se uma redução superior a 20%. Quanto ao desgaste, foram medidos uma redução do volume em 68% e 85%, nas temperaturas de 80°C e 230°C, respectivamente, afirmando ser a magnetita um bom nanoaditivo antidesgaste e antifricção.

Zhou *et al.*, (2013) observaram que as NPMs de Fe₃O₄ recobertas com ácido oleico reduzem de forma eficiente o coeficiente de atrito e desgaste, com os resultados mais significativos para a carga de 10 N e menos expressivos para as cargas de 30 N e 50 N. Similarmente, a redução no volume de desgaste também foi obtida para a carga de 10N, com 41,8%, 51,5%, e 64,7% para as concentrações de 0,5g/L, 1g/L e 2g/L, respectivamente.

Alves *et al.*, (2013) analisaram o efeito das nanopartículas de CuO e ZnO em diferentes óleos bases, e verificaram que o comportamento das NPMs em óleos vegetais (óleo de soja e girassol) não é satisfatório, atuando como terceiro corpo e aumentando o coeficiente de atrito. Em contrapartida, em óleos minerais e sintético os nanoaditivos melhoraram as propriedades tribológicas do lubrificante, atribuindo tal benefício ao mecanismo de deposição das NPMs sobre a superfície, formando uma camada física, que minimizou o contato metal-metal.

Hernández Battez *et al.*, (2008) provaram com seus experimentos que nanopartículas de ZrO₂ e ZnO apresentaram os maiores valores de redução do coeficiente de atrito e de desgaste para a mesma concentração de 0,5%. No entanto, já o CuO para uma concentração de 2%, obteve a maior porcentagem de redução de desgaste e a menor porcentagem de redução do coeficiente de atrito. Ou seja, nem sempre uma diminuição significativa na taxa de desgaste representa baixos valores de coeficiente de atrito. A concentração dessas nanopartículas no fluido base é um parâmetro de grande influência nos aspectos tribológicos, variando de material para material. Este foi o caso do CuO, que melhorou o comportamento tribológico com o aumento da concentração, enquanto que o ZrO₂ e ZnO piorou seus resultados.

Choi *et al.*, (2009), estudaram a influência do tamanho das nanopartículas de cobre (Cu) nos efeitos tribológicos. Eles utilizaram nanopartículas de 25 nm e 60 nm, e por

intermédio do ensaio de disco sobre disco, variando o parâmetro de carga, concluíram que o óleo aditivado reduz o coeficiente de atrito quando comparado ao óleo puro. Porém, quanto ao tamanho não resultou em uma diferença muito significativa no resultado e ambos os fluidos desenvolveram comportamento semelhante.

Já Huang *et al.*, (2009), observaram em seus experimentos, melhores propriedades tribológicas nos lubrificantes aditivados com nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4), quando comparados ao óleo sem aditivos. Outro ponto relevante em seus estudos, foi o fato de que a concentração de nanopartículas a 4% apresentaram resultados superiores aos ensaios realizados com amostras de 2% e 7% de concentração de nanopartículas, tanto para a redução do COF como desgaste. Por meio da caracterização da superfície desgastada por EDS, detectou-se um aumento na porcentagem de oxigênio com o aumento da concentração de nanopartículas, indicando que estas se aderiram a superfície, caracterizando o mecanismo de "mending effect".

Um outro importante parâmetro, bastante influenciador nas propriedades tribológicas dos lubrificantes aditivados, é a morfologia das nanopartículas. Gao *et al.*, (2013) analisaram as propriedades do Fe_3O_4 variando sua morfologia e concentração, os autores trabalharam com concentrações de 0,5%, 1%, 1,5% e 2%, nos formatos hexagonal, octaédrico e irregular, obtendo o tamanho da partícula de 45,8 nm, 49,2 nm e 50,1 nm, respectivamente. Baseado nos ensaios desenvolvidos, foi observado que as nanopartículas com morfologia hexagonal foram as que obtiveram melhores resultados para a redução de desgaste e do coeficiente de atrito, isso se deu ao fato destas possuírem maior quantidade de faces planas, facilitando sua adesão à superfície de atrito.

Lee *et al.*, (2007) avaliaram os parâmetros de concentração de nanopartículas de fulereno (C_{60}) em um óleo mineral bruto, em 0,01%, 0,05%, 0,1% e 0,5% e com carga normal, variando de 0 a 1000N. Com os experimentos, chegou-se à conclusão que os melhores resultados para a redução de coeficiente de atrito e de desgaste foram obtidos com a concentração de 0,5%, não demonstrando uma linearidade nos resultados. Quanto à variação da carga, foi observado que o coeficiente de atrito diminuiu drasticamente com o aumento da força. Apenas para a concentração de 0,5% que essa redução não teve tanta expressividade. Outro dado interessante, foi a medição da rugosidade das superfícies em atrito durante o ensaio, com uma redução de aproximadamente 120% para as superfícies lubrificadas com óleo aditivado com as nanos em comparação com o valor medido para a superfície lubrificada com o óleo bruto.

Partindo do que já foi exposto, viu-se que a conclusão em comum de todos os pesquisadores citados são o bom desempenho das nanopartículas como aditivos de óleo lubrificantes. E como cada um dos mecanismos de atuação das nanopartículas na lubrificação são caracterizados. Por este motivo, neste trabalho escolheu-se estudar o comportamento desses materiais nanoestruturados de óxido de ferro quando aditivadas a um óleo mineral parafínico, variando parâmetros de tamanho, carga aplicada e rugosidade da superfície do disco, sendo os ensaios realizados no tribômetro SRV-4 de movimento *reciprocating*.

3.7. LUBRIFICAÇÃO

O princípio de suportar uma carga deslizante sobre uma película redutora de fricção é conhecido como lubrificação (LUDEMA, 1996). Essa película redutora de fricção, quando inserida entre duas superfícies sob movimento relativo, corresponde a um filme de óleo, chamado de lubrificante, responsável pelo suporte total ou parcial da carga. Quando os esforços são muito altos ou a velocidade relativa é baixa, ou ainda, a viscosidade do lubrificante é diminuída, pode ocorrer um contato maior entre as superfícies. Nestas condições, eventuais filmes formado entre as superfícies podem ser o responsáveis pela redução do atrito e do desgaste (OLIVEIRA, 2009).

3.7.1. Regimes de Lubrificação

Quando duas superfícies estão em contato, os carregamentos externos que atuam sobre as mesmas são suportados pela interação das diversas asperezas presentes na interface de contato. Nestas condições, o movimento relativo entre as superfícies é impulsionado por uma força tangencial excessivamente elevada, provocando altos índices de atrito, desgaste e comprometimento da vida útil do elemento mecânico. A fim de reduzir a magnitude desta força, lubrificantes (líquidos ou sólidos) são introduzidos na região do contato com o intuito de evitar parcial ou completamente o contato das asperezas.

Para se definir as condições de lubrificação para um dado tribossistema, alguns parâmetros devem ser considerados primordiais, como o carregamento, a velocidade, as propriedades do lubrificante, a geometria global do contato e a rugosidade das superfícies. De acordo com a combinação destas propriedades, quatro regimes de lubrificação são

conhecidos: o hidrodinâmico, o elastohidrodinâmico, o misto e o limítrofe (HAMROCK *et al.*, 2004). No tópicos a seguir será detalhado cada um dos regimes citados.

Para melhor entender cada um dos regimes de lubrificação é interessante conhecer a curva de Stribeck, um exemplo ilustrativo pode ser visto na Figura 12. Essa curva relaciona o coeficiente de atrito em condições de regime permanente com a espessura específica do filme lubrificante (λ), representados pelo eixo da ordenada e abscissa, respectivamente. A espessura específica do filme lubrificante é um parâmetro adimensional que pode ser calculado pela equação 3.7.

$$\lambda = \frac{h_{min}}{\sigma} \quad Eq. (3.7)$$

A espessura específica de lubrificante (λ) pode ser medida através de diversos métodos, principalmente por interferometria (MORINA *et al.*, 2005; NEVILLE *et al.*, 2007). No entanto, existem alguns modelos teóricos que permitem estimar o valor λ . Uma das equações mais conhecidas para calcular λ é a equação de Hamrock-Downson dada por:

$$\lambda = \frac{h_{min}}{\sigma} = R_x \cdot 3,63 \cdot \left(\frac{V\eta_o}{Er}\right)^{0,68} \cdot (\alpha E)^{0,49} \cdot \left(\frac{F_n}{Er^2}\right)^{-0,073} \cdot (1 - e^{-0,68k}) \quad Eq. (3.8)$$

Onde,

h_{min} → Espessura mínima do filme lubrificante entre as superfícies sob movimento relativo;

$\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ → Rugosidade média quadrática combinada das duas superfícies em contato

σ_1 e σ_2 → Fator de rugosidade de cada superfície

R_x → Raio equivalente entre as duas superfícies em contato

V → Velocidade relativa entre as superfícies, igual à média da velocidade dos dois corpos

η_o → Viscosidade dinâmica do fluido a pressão atmosférica;

E → Módulo de Young reduzido

r → Raio de curvatura reduzido;

α → Coeficiente de pressão – viscosidade;

F_n → Carga de contato

$k = a/b \rightarrow$ Parâmetro de elipticidade, definido como $k=a/b$, onde a é corresponde ao semieixo de contato na direção transversal e b é o semieixo na direção do movimento.

A equação de Hamrock-Downson, mesmo sendo desenvolvida para lubrificação elasto-hidrodinâmica pode ser usada para determinar o regime desenvolvido em condição permanente dado que permite calcular as faixas de valores de Λ (HAMROCK; SCHMID; JACOBSON, 2004).

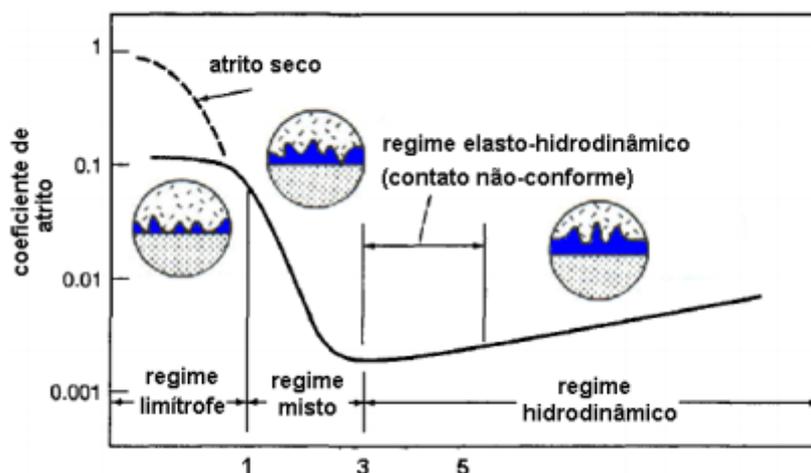


Figura 12: Curva de Stribeck.

Fonte: HAMROCK *et al.*, 2004.

Através da curva de Stribeck, sabe-se que para uma espessura específica do filme menor que 1 ($\lambda < 1$), o regime de lubrificação estabelecido é o limítrofe. Isso se dá devido as condições de operação do sistema serem de baixa velocidade e/ou elevados carregamentos, pois nesses casos praticamente não se forma película de óleo, possibilitando o contato entre as asperezas das superfícies e transmitindo para estas suportar todo o carregamento externo, gerando altos coeficientes de atrito e altas taxas de desgaste.

Aumentando a espessura específica do filme ($1 < \lambda < 3$), seja provocado pelo aumento da velocidade ou diminuição do carregamento, percebe-se na curva de Stribeck que o coeficiente de atrito é reduzido. Tal comportamento é percebido pelo fato dos efeitos hidrodinâmicos começarem a atuar, propiciando a formação de um filme lubrificante na interface de contato. Portanto, o regime misto possui uma separação maior entre as superfícies de contato, com menores valores de atrito e desgaste se comparados ao regime limítrofe.

Já com espessuras específicas maiores que 5 ($\lambda > 5$), os efeitos hidrodinâmicos são intensificados, produzindo uma espessura do filme lubrificante suficiente para a completa

separação das superfícies. Nestas circunstâncias, o desgaste e os efeitos do atrito são minimizados de forma notável devido não ocorrer nenhum contato entre as superfícies deslizantes. Uma vez atingido o regime hidrodinâmico, o comportamento do atrito apresenta uma tendência de aumento à medida que a espessura específica do filme (λ) é elevada. Isto ocorre uma vez que o atrito viscoso, predominante neste regime, é diretamente proporcional à velocidade relativa das superfícies lubrificadas (PROFITO, 2010).

Outro modelo de curva de Stribeck, relaciona o coeficiente de atrito em regime estável na ordenada com $\eta \cdot V / F_n$ na abscissa, como se pode observar no gráfico ilustrado da Figura 13.

Onde,

η → viscosidade dinâmica do lubrificante

V → velocidade de deslocamento

F_n → força normal aplicada.

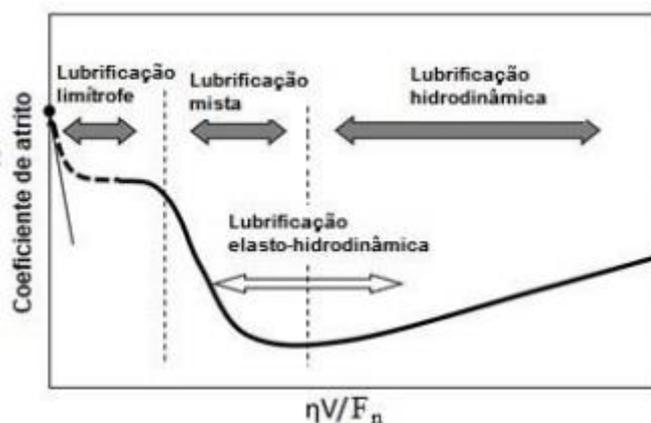


Figura 13: Curva de Stribeck relacionando viscosidade, velocidade e carga.

Fonte: ACERO (2015).

3.7.1.1. Regime de Lubrificação Limítrofe

Este tipo de regime é caracterizado pela espessura do filme de fluido lubrificante entre as superfícies deslizantes ser menor que a rugosidade combinada das duas superfícies (ver Figura 14), fazendo com que todo o carregamento externo atuante no sistema seja suportado pelo contato direto das asperezas e também pela interação das moléculas que compõe o filme lubrificante (PROFITO, 2010). Portanto, é importante que o lubrificante possua aditivos antidesgaste e de extrema pressão, pois são capazes de reagir com as superfícies sob contato e

formam compostos de baixa tensão cisalhante, o que provoca a redução do atrito e do desgaste (ALVES e MELLO, 2015).

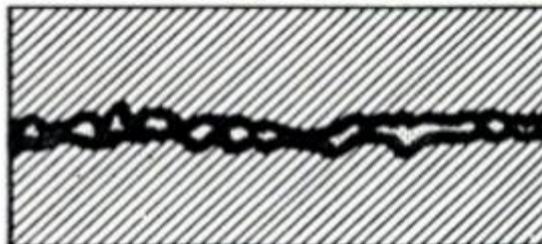


Figura 14: Esquema representativo do Regime de Lubrificação Limítrofe.

Fonte: <https://pt.slideshare.net/brunovilasboas73/cap1-introducao-a-lubrificacao-e-mancais>

3.7.1.2. Regime de Lubrificação Hidrodinâmica

Este tipo de lubrificação caracteriza-se pela completa separação das superfícies deslizantes pelo filme de óleo (ver Figura 15), que acaba suportando toda a carga solicitada. Nestas condições, o desgaste pode ser considerado nulo, já que não há contato metálico algum. O atrito por sua vez é muito baixo, pois a energia para provocar o deslizamento das camadas adjacentes de lubrificante é mínima, o que torna a propriedade da viscosidade ser a mais relevante neste tipo de regime (OLIVEIRA,2009).

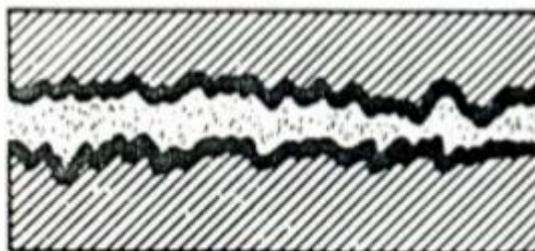


Figura 15: Esquema representativo do Regime de Lubrificação Hidrodinâmica.

Fonte: <https://pt.slideshare.net/brunovilasboas73/cap1-introducao-a-lubrificacao-e-mancais>

O regime de lubrificação hidrodinâmica ocorre geralmente em sistemas envolvendo superfícies conformes (Figura 16) e a magnitude das pressões geradas neste tipo de regime é inferior a 5 MPa, geralmente insuficiente para causar deformações elásticas significativas nas superfícies (HAMROCK *et al.*, 2004).

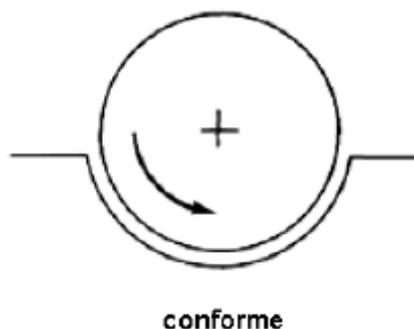


Figura 16: Geometria de contato conforme.

Fonte: ASM Handbook – Vol. 18 (1992).

3.7.1.3. Regime de Lubrificação Elastohidrodinâmica

Este regime ocorre usualmente em situações de contatos não-conformes (Figura 17), e é caracterizado por deformações elásticas significativas das superfícies. Tais deformações tendem a aumentar localmente as espessuras de filme lubrificante, contribuindo desta forma para o não contato das asperezas. É importante destacar que no regime elastohidrodinâmico não existe nenhuma forma de contato de asperezas, ou seja, as superfícies permanecem completamente separadas assim como ocorre no regime hidrodinâmico. Neste sentido, o regime elastohidrodinâmico pode ser interpretado como sendo um caso limite do regime hidrodinâmico (PROFITO, 2010).

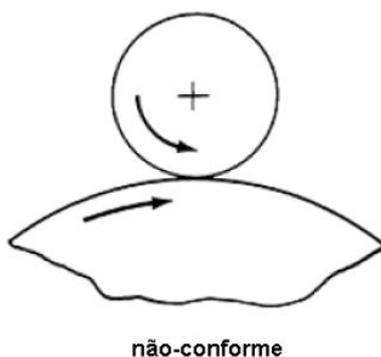


Figura 17: Geometria de contato não-conforme.

Fonte: ASM Handbook – Vol. 18 (1992).

3.7.1.4. Regime de Lubrificação Mista ou Parcial

Trata-se de um regime que oscila entre os regimes hidrodinâmico e limítrofe. Ou seja, a espessura do filme lubrificante apresenta dimensões insuficientes para a completa separação das superfícies envolvidas (ver Figura 18). Consequentemente, o carregamento externo atuante no sistema é suportado concomitantemente pelo campo de pressões hidrodinâmicas e pelo contato das asperezas. Os níveis de atrito e resistência ao desgaste serão intermediários àqueles relacionados com os dois regimes extremos (hidrodinâmico e limítrofe) (ALVES e MELLO, 2015; PROFITO, 2010).

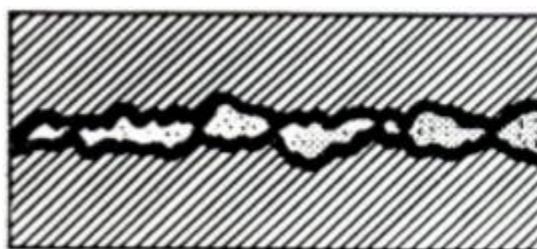


Figura 18: Esquema representativo do Regime de Lubrificação Mista.

Fonte: <https://pt.slideshare.net/brunovilasboas73/cap1-introducao-a-lubrificacao-e-mancais>

3.7.2. Lubrificantes

Os líquidos responsáveis pela lubrificação são os lubrificantes, formados por um óleo base e um pacote de aditivos, utilizados para reduzir o atrito e o desgaste entre duas superfícies sólidas em movimento relativo, separando-as parcialmente ou completamente, a fim de prolongar a vida útil dos elementos mecânicos. Além desta função primária de lubrificar, os lubrificantes também auxiliam em outros pontos fundamentais, como:

- Proporciona menor dissipação de energia na forma de calor;
- Reduz da temperatura, pois o lubrificante também refrigera a superfície;
- Controla e reduz a corrosão e oxidação;
- Reduz vibrações e ruídos;
- Proporciona vedação entre partes móveis;
- Limpeza de superfícies e remoção de contaminantes;
- Diminui o desgaste, com base na redução do atrito.

Já os aditivos são compostos químicos adicionados aos óleos lubrificantes para conferir propriedades específicas aos óleos acabados, e têm como função aumentar uma propriedade já existente do fluido base ou adicionar uma nova propriedade. Os exemplos de propriedades já existentes incluem viscosidade, índice de viscosidade, ponto de fluidez e resistência à oxidação. Os exemplos de novas propriedades incluem capacidade de limpeza e suspensão, desempenho anti-desgaste e controle de corrosão (AHMED e NASSAR, 2011).

Os aditivos para óleos lubrificantes foram usados pela primeira vez na década de 20, desde de então seu uso só se intensificou. Hoje, praticamente todos os tipos de óleos lubrificantes contêm pelo menos um aditivo, e sua quantidade varia de alguns centésimos de por cento a 30% ou mais (AHMED e NASSAR, 2011).

3.8.MECANISMOS DE DESGASTES

O desgaste pode ser classificado em diversos tipos, Hutchings (1992) indica que os dois principais são desgaste por deslizamento, que inclui o desgaste por rolamento e fretting, e o desgaste por partícula dura, incluindo a abrasão e a erosão.

O desgaste por deslizamento, cujo esquema ilustrativo dos componentes está apresentado na Figura 19, é caracterizado pela deformação plástica, causado pelo sulcamento da superfície, através do mecanismo de abrasão, em que partículas ou asperezas duras removem material da superfície mais macia. Outro mecanismo representativo do desgaste por deslizamento é a adesão, transferência de material de um corpo para o outro durante o contato. A formação de camadas de óxidos e aumento da rugosidade da superfície são meios de minimizar o desgaste adesivo (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2014).

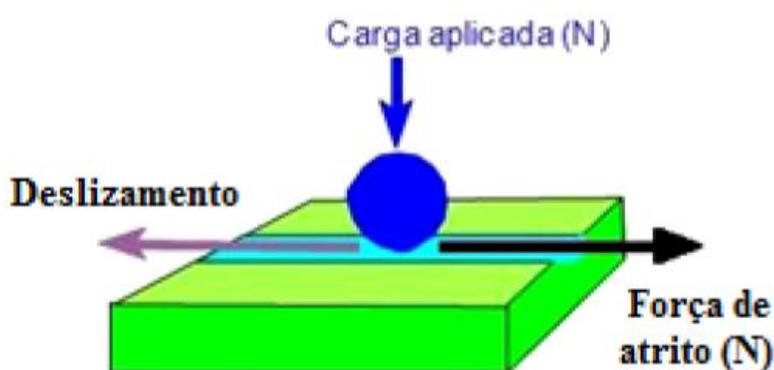


Figura 19: Esquema ilustrativo dos componentes atuantes no desgaste por deslizamento.

Fonte: DURANGO (2016).

Os regimes de desgaste são conhecidos como severo, por configurar altas taxas de desgaste e coeficiente de atrito, e moderado, por apresentar taxas de desgastes e coeficiente atrito de magnitudes menores, variando de acordo com a intensidade de atuação dos mecanismos descritos acima.

3.8.1. Desgaste por deslizamento

Existem basicamente dois tipos de regime de desgaste, o severo e o moderado. Este último é normalmente caracterizado pela presença de *debris* (partícula formada e/ou desprendida durante o contato entre as superfícies), com dimensões entre 0,01 μm e 1 μm , sendo predominantemente óxido e a superfície desgastada expõe marcas suaves. Em contrapartida, já o desgaste severo resulta em *debris* com tamanhos de 20 μm a 200 μm , que podem ser vistos até a olho nu, com uma superfície desgastada de aparência rugosa, apresentando uma taxa de desgaste de valores com até uma ordem de grandeza a mais quando comparado ao moderado (HUTCHINGS, 1992). É no tipo de desgaste mais agressivo que se tem o maior contato metal-metal, e por isso os menores valores de resistência do contato elétrico. O contrário acontece com o moderado, que devido a formação da película de óxido exhibe altos valores de resistência do contato elétrico (HUTCHINGS, 1992).

Algumas variáveis influenciam diretamente nas taxas de desgaste por deslizamento, como a carga aplicada, velocidade e distância de deslizamento, além de condições ambientais como temperatura e umidade. Em geral, o aumento da carga normal, pode levar a uma transição de desgaste de moderado a severo devido à ruptura da película de óxido formada na primeira etapa. Acima dessa transição, o desgaste aumenta linearmente com a carga até que ocorra uma segunda transição, na qual o desgaste muda novamente de severo para moderado. Nessa nova transição, uma nova película de óxido é formada pela presença das altas temperaturas de contato, e cuja estrutura difere da estrutura do óxido formado nas baixas temperaturas (DURANGO, 2016).

3.8.2. Desgaste por partícula dura

Este tipo de desgaste é evidenciado pelo desgaste abrasivo e erosão. O desgaste abrasivo é caracterizado pela remoção e/ou deslocamento de material por uma partícula dura. Na literatura são abordados dois modos de desgaste abrasivo: segundo-corpo e terceiro-corpo. No modo por segundo-corpo, rígidas asperezas e/ou grãos aderidos a superfície atuam como

ferramenta de corte. visto na Figura 20a. Já no modo por terceiro corpo, partículas livres rolam e/ou deslizam sobre a superfície, provocando o desgaste abrasivo, como na Figura 20b..

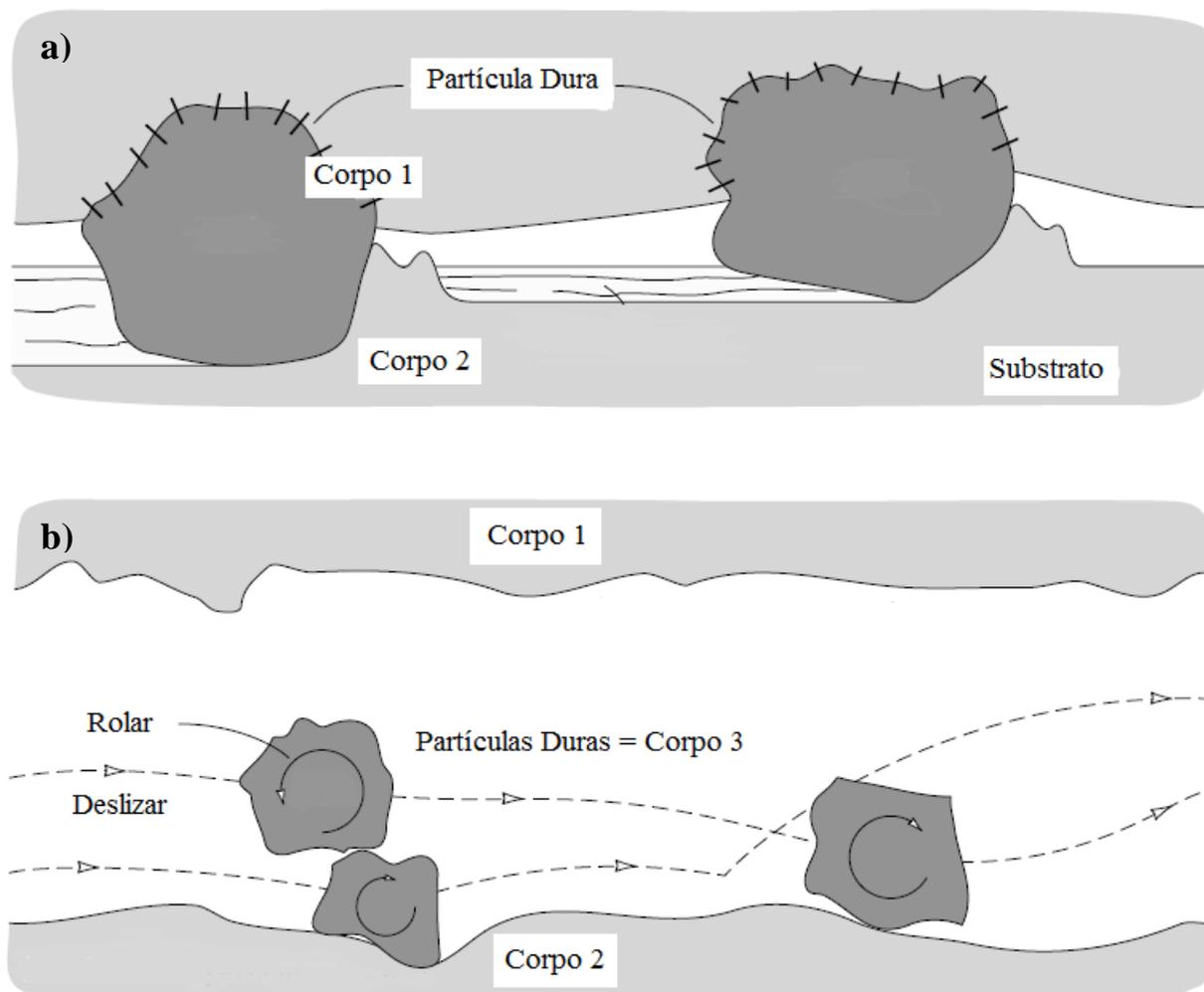


Figura 20: Ilustração do desgaste abrasivo pelas a) partículas duras aderidas na superfície e b) partículas duras livres

Fonte: STACHOWIAK E BATCHELOR (2014).



Capítulo – IV

Procedimento Experimental

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O trabalho proposto segue a sequência de etapas desenvolvidas, representada na Tabela 3:

Tabela 3: Descrição das etapas do trabalho desenvolvido.

<i>Etapas</i>	<i>Descrição</i>
1ª Etapa	Síntese e recobrimento das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro
2ª Etapa	Dispersão e aditivação das NPMs ao óleo mineral base
3ª Etapa	Ensaio tribológicos no tribômetro SRV-4
4ª Etapa	Caracterização das marcas de desgaste através da técnica do Raman, MEV e interferometria de luz branca.

Logo, a partir da tabela acima serão detalhadas a seguir, cada uma das etapas para traçar a metodologia alvo dessa dissertação.

4.1. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO (SPIONs) VIA MICRO-ONDAS

O método de síntese escolhido para a fabricação das nanopartículas de óxido de ferro, foi o hidrotérmico auxiliado por micro-ondas com os parâmetros adotados na tese de Guedes (2017), descrito na Tabela 4. Tanto a síntese, como o recobrimento, a dispersão e aditivação das nanopartículas no óleo mineral foram realizadas no Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica– LAMMEN, situado na Escola de Ciência e Tecnologia- ECT da UFRN. Os reagentes utilizados foram o Cloreto de Ferro III Hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e o Hidróxido de Amônio (NH_4OH).

Existem várias possibilidades de rotas para a produção das nanopartículas, porém baseando-se no trabalho de Guedes, 2017, foram escolhidas as rotas que obtiveram os melhores resultados nos ensaios tribológicos. Portanto, tem-se três amostras de nanopartículas, obtidas com diferentes valores de potência no micro-ondas, em 100W, 200W e 300W, e tempos de síntese de 3 minutos, 2 minutos e 2 minutos, respectivamente.

Tabela 4: Etapas da síntese das nanopartículas magnética de óxido de ferro.

Etapas	Obtenção das Nanopartículas de Óxido de Ferro
Pesagem e Homogeneização	3,38 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, disperso em 15 ml de NH_4OH . Os reagentes pesados, são colocados sob agitação magnética até completa homogeneização, cerca de 30 minutos, mantendo o $\text{pH} = 10$.
Reação no micro-ondas	A mistura foi vertida num reator de teflon e introduzido no forno micro-ondas nas potências de 100W, 200W e 300W. Variando também o tempo das sínteses, e conseqüentemente temperatura e energia;
Arrefecimento	Após a amostra ser aquecida no micro-ondas, foi refrigerada por pelo menos 20 minutos em geladeira;
Centrifugação	Após o tratamento térmico, as SPIONs foram centrifugadas e lavadas com água destilada e álcool etílico absoluto por pelo menos 5 vezes em uma centrífuga até alcançar $\text{pH} = 7$;
Secagem	Todas as amostras foram secas em placa petri a 80°C durante 5h e mantido a seco. A desaglomeração do pó realizada em almofariz e peneiramento a 200 mesh quando necessário.

Fonte: GUEDES (2017).

O nome de referência dado as amostras de nanopartículas para as potências de 100W, 200W e 300W, são A100, B200 e C300, respectivamente.

4.2.RECOBRIMENTO DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO (SPIONs)

É de suma importância realizar um recobrimento químico da superfície das nanopartículas com um elemento surfactante adsorvente, pois ao adicionar essa camada superficial, confere-se uma maior estabilização física e química ao lubrificante. Os elementos metálicos têm grande facilidade de oxidação, e esse recobrimento evita também a formação de outras fases de óxidos. E principalmente, impede a aglomeração das NPMs, devido as forças de repulsão e atração existentes entre elas.

No recobrimento utilizou-se 0,01 g de ácido oleico, aproximadamente uma gota, 0,25 g de nanopartículas de óxido de ferro e 20 ml de álcool etílico. Assim, o ácido oleico e as

SPIONs são pesados em uma balança digital, misturado em um becker com 20 ml de etanol e então colocados no agitador magnético por 2h a 60°C, após esse tempo, o pó recoberto é levado até a capela para a evaporação natural do etanol.

Ao finalizar toda a evaporação, obteve-se as nanopartículas prontas para serem dispersas e aditivadas ao óleo mineral parafínico.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO

4.3.1. Difractometria de Raio X (DRX)

A caracterização por DRX das amostras de nanopartículas de óxido de ferro foram todas processadas no Laboratório de Difração de Raio X, situado no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), realizadas pelo técnico responsável do laboratório. O equipamento utilizado foi um difratômetro Shimatzu modelo 6000 equipado com o alvo de $\text{CuK}\alpha$ (1,5408 Å), corrente de 30mA e tensão de 40kV. A varredura foi realizada de 10 a 80 graus, com o passo de 0,04 grau e o tempo de 3 segundos por passo.

Esta técnica foi utilizada sobre o nanoparticulado sem recobrimento, a fim de detectar as fases de óxido de ferro formadas durante a síntese. E também para calcular através das equações de Scherrer, definidas abaixo, o tamanho do cristalito das nanopartículas sintetizadas.

$$DC = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta} \quad \text{Equação (4.1)}$$

$$B^2 \equiv Ba^2 - Bp^2 \quad \text{Equação (4.2)}$$

Onde:

DC = diâmetro do cristalito

λ = comprimento de onda

θ = ângulo de difração

B = largura a meia altura corrigido

Ba = largura a meia altura da amostra

Bp = largura a meia altura do Padrão

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O Microscópio Eletrônico de Transmissão consegue visualizar materiais em escalas nanométricas. Esta técnica foi utilizada para determinar tamanho, morfologia e aglomeração das SPIONs. As análises de MET foram realizadas na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica, utilizando o grid de cobre. O microscópio utilizado possui uma voltagem de aceleração máxima: 200 kV, magnificação: 2000X a 1.200.000X, resolução de ponto de 0,23 nm, resolução de linha de 0,14 nm e estágio goniométrico com módulo de inclinação duplo de $\pm 30^\circ$ com análise de raios X, sistema de espectrometria por dispersão de energia (EDS), difração de elétrons e difração de feixe convergente (CBD). Os cálculos dos tamanhos das nanopartículas foram feitos através do software “*Digital Image Processing*”, já instalado no próprio equipamento.

4.3.3. Sistema de Medidas das Propriedades Físicas (PPMS)

Para caracterizar as SPIONs quanto as suas propriedades magnéticas, foi realizado o ensaio no equipamento PPMS (*Physical Property Measurements System*) DynaCool, instalado no Laboratório de Caracterização Elétrica e Magnética do Departamento de Física Teórica e Experimental (DFTE) da UFRN. Este equipamento consegue efetivar diversas medições de propriedades elétricas, magnéticas e térmicas, essenciais na caracterização de novos materiais e dispositivos.

Para fins da caracterização magnética das nanopartículas, o ensaio em questão foi utilizado para produzir a curva de histerese, medindo a magnetização da partícula aplicando um campo que variou de -100000 Oe a 100000 Oe, mantendo a temperatura constante para 5 K e 300 K. A quantidade de massa utilizada para as medições foi na faixa de 10 a 100 mg, dependendo do sinal emitido.

As nanopartículas também foram submetidas aos processos de FC (Field Cooled) e ZFC (Zero Field Cooled) para a obtenção das curvas de magnetização em função da temperatura. No processo FC a amostra, inicialmente à temperatura ambiente, é submetida a um campo magnético e em seguida congelada. Mede-se então a magnetização da amostra com o aumento progressivo da temperatura. No caso do processo ZFC a amostra é congelada na ausência de campo magnético; depois de congelada, aplica-se um campo à amostra e obtêm-

se as medidas da magnetização com o aumento progressivo da temperatura (LEITE, 2011; MACHALA *et al.*, 2007).

4.4. DISPERSÃO E ADITIVAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS NO ÓLEO MINERAL

A fim de garantir uma melhor dispersão das nanopartículas no óleo mineral, estas são inseridas em um fluido dispersante, e só então aditivadas ao óleo. Guedes, 2017 trabalhou com dois tipos de líquidos dispersantes, o tolueno e o etileno glicol, como os melhores resultados alcançados para fins tribológicos foram obtidos com o tolueno, neste trabalho adotou-se as mesmas condições de dispersão.

As informações técnicas fornecidas pelo fabricante do óleo mineral parafínico estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5: Caracterização do óleo mineral parafínico.

Óleo/ Parâmetros	Densidade (g/cm³)	Viscosidade (cSt) (40-100°C)	Ponto de Fulgor (°C)	Ponto de Fluidez (°C)
Óleo Mineral Parafínico	0,8705	52,55/7,22	242	-6

A formulação utilizada para a dispersão é de 2 ml de tolueno para cada 8 ml de óleo, utilizando em todas as amostras a concentração de 0,1% de SPIONs, pois baseando-se na pesquisa de Guedes (2017), esta concentração foi a que teve melhores resultados para fins tribológicos. Primeiro, adiciona-se as nanopartículas ao tolueno e deixa no agitador magnético por uns 20 minutos, em seguida mistura-se o óleo, permanecendo na agitação por 3 horas a 20 °C.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES ADITIVADOS COM AS SPIONs

Com o óleo lubrificante já formulado, é importante verificar alguns parâmetros fundamentais. Logo, este tópico irá abordar a caracterização do lubrificante aditivado com as nanopartículas, através do FTIR (Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier).

A caracterização por FTIR foi realizada para avaliar a presença dos grupos funcionais no óleo mineral aditivado com as SPIONs., e também para verificar se houve a completa ou parcial evaporação do tolueno. Todas as foram feitas no Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica – LAMMEN/UFRN, situado na Escola de Ciência e Tecnologia- ECT da UFRN, no espectrômetro BRUKER, modelo: FT-IR VERTEX 70. Os parâmetros de operação foram: Faixa: 400 - 4400 cm^{-1} ; Resolução: 4 cm^{-1} ; Número de scans: 16.

4.6. ENSAIOS TRIBOLÓGICOS NO TRIBÔMETRO SRV-4

Os tribotestes deste trabalho, realizados para analisar a resposta tribológica em termos de atrito e desgaste dos lubrificantes avaliados, foram feitos usando o tribômetro SRV-4 do modelo *Optimol Instruments Prüftechnik GmbH* (ver Figura 21), instalado no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), com configuração esfera/disco, onde o disco é montado sobre uma placa de aquecimento com um sistema de controle de temperatura.

A máquina de movimento alternado SRV – 4 possui uma alta taxa de aquisição de dados que permite analisar o coeficiente de atrito ao longo de cada ciclo de oscilação. No entanto, devido a otimização da memória do computador, a máquina faz um tratamento de todos os dados e entrega ao usuário o valor RMS (raiz quadrática média) por segundo. Portanto, foram esses dados usados para construir as curvas de COF discutidas na seção dos resultados.

Durante o ensaio, é utilizado um motor linear elétrico para oscilar a esfera em movimento alternado (*reciprocating*) sobre o disco lubrificado com a película de óleo. Os parâmetros de comprimento da pista de desgaste, frequência de curso, temperatura e carga, sendo esta passível de variação ao longo do ensaio pelo eixo principal da máquina, são

definidos pelo usuário. No caso desta dissertação, foi adotada a aplicação da carga em modo rampa, variando em intervalos de 15 minutos (900 segundos), com a seguinte configuração de valores: 30 N – 50 N – 150 N – 250 N – 150 N – 50 N – 30 N, representado na Figura 22.

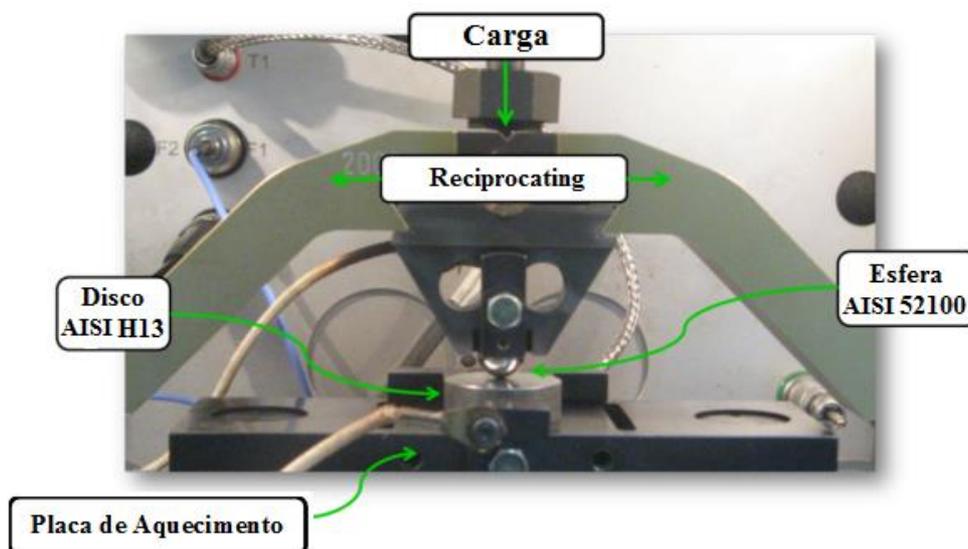


Figura 21: Câmara de teste da SRV-4.

Fonte: Adaptada de ZUIN *et al.*, 2017.

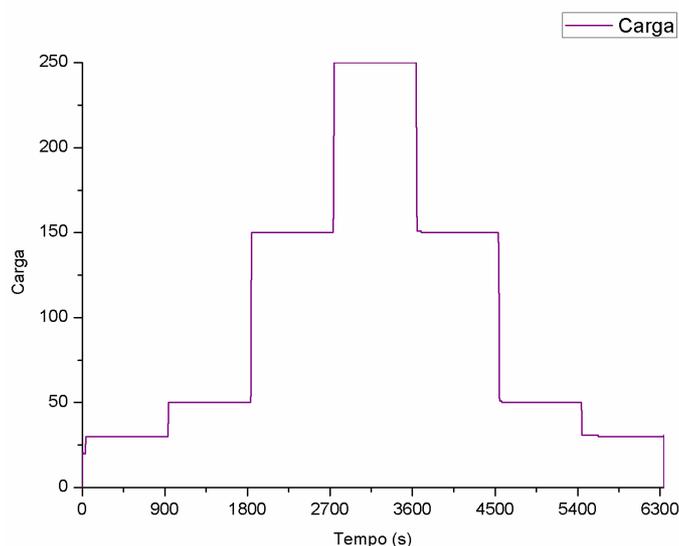


Figura 22: Configuração de carga aplicada adotada no ensaio tribológico.

Durante o ensaio foi possível realizar as medidas do coeficiente de atrito (COF) durante o tempo estabelecido, variando a carga normal. Os parâmetros pré-determinados para a realização do ensaio no SRV-4 estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6: Lista de parâmetros pré-determinados para a realização do ensaio no SRV-4.

Óleo Lubrificante (Amostras)	Carga (N)	Frequência (Hz)	Comprimento da pista de desgaste (mm)	Temperatura (°C)	Tempo de duração do ensaio	Rugosidade da superfície do disco
Óleo Mineral Parafínico	30 – 250 250 – 30	50	2,0	80	1h45min	Retificada
						Lixada
						Polida
Óleo Mineral Parafínico + 0,1%SPIONS a 100W	30 – 250 250 – 30	50	2,0	80	1h45min	Retificada
						Lixada
						Polido
Óleo Mineral Parafínico + 0,1%SPIONS a 200W	30 – 250 250 – 30	50	2,0	80	1h45min	Retificada
						Lixada
						Polida
Óleo Mineral Parafínico + 0,1%SPIONS a 300W	30 – 250 250 – 30	50	2,0	80	1h45min	Retificada
						Lixada
						Polida

4.6.1. Identificação e Caracterização dos Corpos de Prova

Os corpos de provas utilizados durante os ensaios foram a esfera de aço AISI 52100 de 10 mm de diâmetro e o disco do aço AISI H13 de 24 mm de diâmetro com 7,9 mm de espessura, ilustrados na Figura 23. Todos os ensaios foram realizados em triplicata, com o movimento deslizante perpendicular aos riscos topográficos, como simbolizada nas Figuras 34, 35 e 36. A seguir, segue a Tabela 7 constando informações sobre dureza, dimensões e acabamento dos materiais citados.



Figura 23: Par tribológico (Esfera-Disco) com a película de óleo na interface.

Tabela 7: Propriedades dos materiais do par Esfera-Disco.

Material	Dureza (HV₃₀)	Acabamento	Dimensões (mm)
AISI 52100	772 ± 10	-	Ø 10
AISI H13	610 ± 10	Retificado	Ø 24 x 7,9
AISI H13	610 ± 10	Lixado	Ø 24 x 7,9
AISI H13	610 ± 10	Polido	Ø 24 x 7,9

Fonte: Adaptada de DURANGO (2016).

Conforme a Tabela 7, foram utilizados três tipos de acabamentos superficiais para o disco. Para a obtenção dos discos de aço AISI H13 de superfície retificada, é realizado o corte destes através do processo de eletro erosão, em seguida são retificados em uma retifica plana de modelo RPT 2 da marca Mello S/A – Máquinas e Equipamentos, com o Rebolo Reto 254,0 x 19,0 x 76,2 mm (10” x ¾” x 3”) FE ART 38A60 K Norton, atingindo uma rugosidade média quadrática (S_q) de $0,84 \pm 0,02 \mu\text{m}$. A imagem de sua topografia pode ser observada na Figura 24.

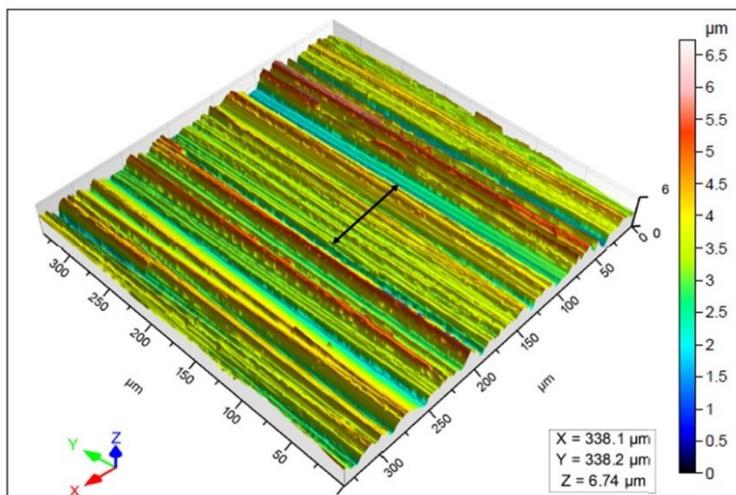


Figura 24: Topografia do disco com superfície retificada.

Para os discos polidos de aço AISI H13, partindo de uma superfície já retificada, é iniciado o processo de acabamento superficial por lixamento, com as lixas #180 #220 #320 #400 #600 #1200, e depois feito o polimento da superfície nos panos de 9 μm , 6 μm , 3 μm e 1 μm , atingindo uma rugosidade média quadrática (S_q) de $0,0074 \pm 0,0005 \mu\text{m}$. A imagem de sua topografia pode ser observada na Figura 25.

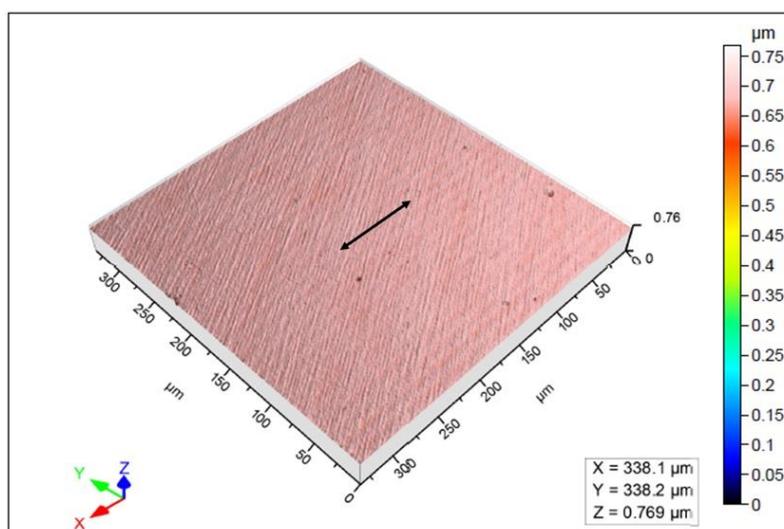


Figura 25: Topografia do disco com superfície polida.

Já os discos de acabamento superficial obtido por lixamento, foram todos polidos no mesmo passo-a-passo descrito acima, e por fim lixados com a lixa #180, mantendo o disco em contato com a lixa por 10 segundos e depois por mais 10 segundos, procurando estabelecer um padrão entre as amostras preparadas e evitar possíveis riscos deixados por lixas anteriores,

atingindo uma rugosidade média quadrática (S_q) de $0,58 \pm 0,04 \mu\text{m}$. A imagem de sua topografia pode ser observada na Figura 26.

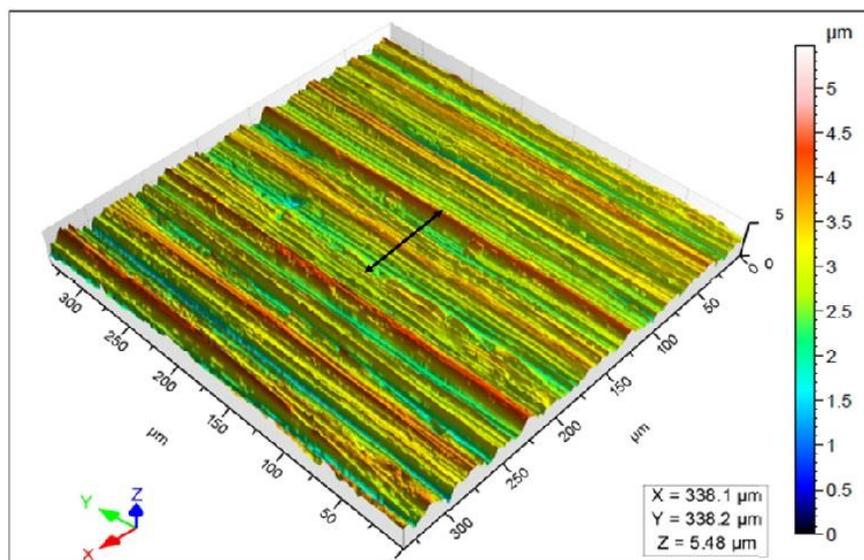


Figura 26: Topografia do disco de superfície com lixada.

Após toda a fase de preparação, os corpos de prova (esfera e disco) foram limpos através de banho ultrassônico em álcool etílico durante 10 minutos, sendo secos com ar comprimido. As esferas de aço AISI 52100 adquiridas comercialmente, apresentaram superfície polida.

O par esfera-disco são montados nos seus respectivos suportes, e ajustados os parâmetros de carga normal, frequência, temperatura e distância percorrida, valores estes já mencionados na Tabela 8.

Ao fim dos ensaios, realizou-se a limpeza dos corpos de prova e em seguida levados para o ultrassom com álcool etílico por 10 minutos, e assim analisada as marcas de desgastes pelas técnicas de caracterização de superfície descritas adiante.

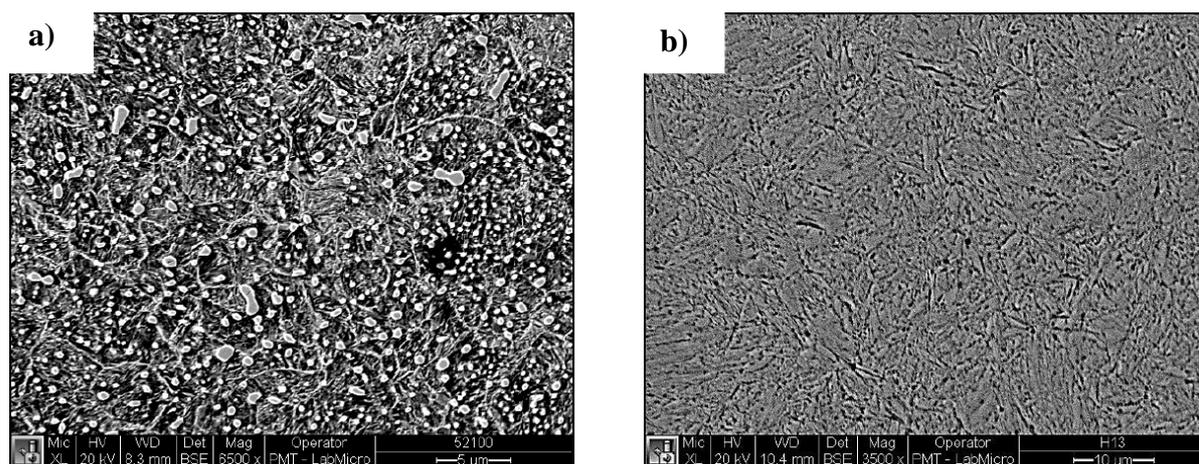
A composição química dos materiais, está descrita na Tabela 8, de acordo com o fabricante. As imagens das microestruturas estão destacadas nas Figuras 27a para a esfera e Figura 27b para o disco.

Tabela 8: Composição química (% em peso) dos materiais do par tribológico.

Elemento	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
AISI 52100 (Esfera)	1,00	0,25	0,35	1,45	-	-
AISI H13 (Disco)	0,40	1,00	0,35	5,20	1,50	0,90

Fonte: Villares Metals (2016).

Através das imagens da Figura 27, é possível observar que a esfera de aço AISI 52100 apresenta uma microestrutura constituída por uma matriz de martensita revenida com precipitados dispersos, possivelmente carbonetos de cromo. O aço AISI H13 exibe uma microestrutura composta por martensita revenida.

**Figura 27:** Microestrutura a) da esfera AISI 52100 e b) do disco AISI H13

Fonte: DURANGO (2016).

Todos os discos antes e depois dos ensaios foram submetidos a uma caracterização topográfica por interferometria, a fim de medir sua rugosidade superficial e fazer um comparativo entre os valores. As medições foram todas feitas com a lente de aumento de 50x, realizando 5 medidas, abrangendo uma área de 0,34 x 0,34 mm. Fora da marca de desgaste as medidas foram equidistantes na provável região a ser ensaiada, ou seja, no meio do disco. Já dentro da trilha, também foram feitas 5 medidas, de forma linear, no centro e ao longo do comprimento da marca. Os parâmetros considerados foram a rugosidade média da superfície (S_a) e a rugosidade média quadrática (S_q), sendo este último um parâmetro mais sensível aos

picos e vales, pois seu valor é elevado ao quadrado. A Tabela 9 apresenta os valores médios de rugosidade com o desvio padrão para cada amostra analisada.

Tabela 9: Medidas de rugosidade fora da marca de desgaste.

		Sa (μm)	Sq (μm)
Superfície Retificada	Óleo Mineral Puro	$0,64 \pm 0,06$	$0,82 \pm 0,06$
	Óleo Aditivado – Amostra A100	$0,69 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,04$
	Óleo Aditivado – Amostra B200	$0,64 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,02$
	Óleo Aditivado – Amostra C300	$0,64 \pm 0,03$	$0,84 \pm 0,04$
Superfície Lixada	Óleo Mineral Puro	$0,48 \pm 0,03$	$0,62 \pm 0,03$
	Óleo Aditivado – Amostra A100	$0,44 \pm 0,02$	$0,58 \pm 0,02$
	Óleo Aditivado – Amostra B200	$0,42 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,02$
	Óleo Aditivado – Amostra C300	$0,49 \pm 0,04$	$0,62 \pm 0,04$
Superfície Polida	Óleo Mineral Puro	$0,0056 \pm 0,0002$	$0,0071 \pm 0,0003$
	Óleo Aditivado – Amostra A100	$0,0054 \pm 0,0003$	$0,0069 \pm 0,0003$
	Óleo Aditivado – Amostra B200	$0,0061 \pm 0,0004$	$0,0078 \pm 0,0005$
	Óleo Aditivado – Amostra C300	$0,0062 \pm 0,0001$	$0,0079 \pm 0,0001$

4.6.2. Pressão de Contato de Hertz

A teoria de Hertz se aplica a materiais homogêneos e as tensões do contato, geradas a partir da força aplicada perpendicular ao plano, não devem exceder a de escoamento. Uma consideração importante da teoria, é que os sólidos em contato estão em equilíbrio e o efeito da rugosidade superficial é desconsiderada (JOHNSON, 1985).

Quando uma esfera de material elástico é pressionado contra um plano por uma força normal (W), conforme representação na Figura 28, é produzida uma área de contato com formato circular, em que o raio (a) dessa área é dado pela Equação 4.3 abaixo descrita (HUTCHINGS, 1992).

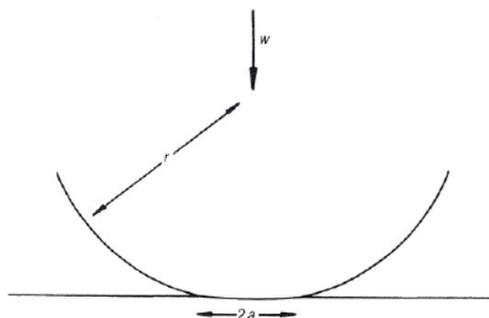


Figura 28: Configuração contato entre esfera-plano.

$$a = \left(\frac{3Wr}{4E} \right)^{1/3} \quad Eq. (4.3)$$

Na equação acima, r representa o raio da esfera e E o módulo de elasticidade que depende do módulo de Young (E_1 e E_2) e do coeficiente de Poisson (ν_1 e ν_2), dos materiais da esfera e do plano, de acordo com a Equação 4.4.

$$\frac{1}{E} = \frac{(1 - \nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1 - \nu_2^2)}{E_2} \quad Eq. (4.4)$$

A pressão de contato média (P_m) é estabelecida pela razão da carga aplicada com a área de contato, como apresentada na Equação 4.5.

$$P_m \approx \frac{W}{\pi a^2} \quad Eq. (4.5)$$

Para o cálculo das equações 4.3, 4.4 e 4.5, são necessárias algumas informações das propriedades mecânicas e geométricas dos materiais do par tribológico. Logo, segue abaixo a Tabela 10 contendo as características da esfera e do disco, segundo o fabricante.

Tabela 10: Propriedades mecânicas e geométricas do par esfera-disco.

	<i>Esfera</i>	<i>Disco</i>
Módulo de Elasticidade E_1 e E_2, [GPa]	206	206
Coefficiente de Poisson ν_1 e ν_2, [-]	0,29	0,29
Raio r, [mm]	5	∞

O ensaio tribológico realizado para esta pesquisa, como dito anteriormente, irá variar a carga normal aplicada ao longo do ensaio, estabelecendo assim diferentes pressões de contato. Portanto, na Tabela 11 segue analiticamente as pressões de contato estimadas para cada patamar de carga.

Tabela 11: Parâmetros da Mecânica do Contato.

Carga (N)	Pressão Média do Contato (GPa)
30	1,51
50	1,8
150	2,59
250	3,07

4.7. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO DISCO E DA ESFERA

Após os ensaios no tribômetro SRV-4, foram analisados os mecanismos de desgaste do par tribológico esfera-disco, através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), Perfilometria Óptica 3D e Espectroscopia RAMAN nas marcas de desgaste.

4.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

A caracterização por MEV é utilizada para análises morfológicas e químicas. A técnica oferece, também, uma avaliação do tamanho de partículas. No entanto, como as NPMs apresentam dimensões nanométricas, não foi possível obter dados favoráveis, sendo necessário o uso de uma técnica com maior resolução, como o caso da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

O sistema de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) é um acessório que acompanha o MEV, capaz de elaborar uma microanálise que fornece composição química qualitativa ou semi-quantitativa de regiões ou fases da amostra observada.

As análises superficiais das amostras serão realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) do modelo

da PHILIPS XL30 & JEOL JSM-6010 LA, situado no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). Tal técnica será aplicada nas escaras dos discos e esferas, a fim de detectar os mecanismos de desgaste atuantes, formação de possíveis tribofilmes e apontar aspectos de topografias e/ou composição química dos possíveis efeitos das nanopartículas na lubrificação.

4.7.2. Interferometria Óptica 3D

A interferometria óptica 3D é um método sem contato, óptico e rápido para medir os parâmetros de topografia. Todas as análises foram feitas no Interferômetro Non-contact Surface Profiler System – Talysurf CCI de fabricação Taylor Hobson, utilizando os softwares Talysurf e Talymap próprios da marca, instalado no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

Esta técnica foi aplicada para medir a rugosidade e avaliar topograficamente dentro e fora da trilha de desgaste, medir as dimensões (comprimento e largura) das marcas de desgaste do disco, e através de uma ferramenta do software quantificar o volume removido de material.

4.7.3. Espectroscopia Raman

O equipamento utilizado foi o Espectrômetro RAMAN do modelo Xplora – Horiba Scientific localizado no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). A Espectroscopia Raman oferece uma caracterização química do material analisado, visando essa sua funcionalidade, a técnica foi empregada com a finalidade de identificar as fases das camadas de óxidos formadas sobre a superfície desgastada. O comprimento de onda utilizado foi de 532 nm em uma faixa espectral de 100 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} . O tempo de aquisição de 5 segundos com 5 acumulações médias mostraram boa razão sinal/ruído. Na grade de difração utilizou-se 2400 linhas/mm com aberturas “slit” de 200 μm e a “hole” de 500 μm . Um filtro óptico de densidade neutra foi utilizado para limitar a potência do laser em 10% do máximo disponível, suficiente para não gerar danos no filme a ser analisado.



Capítulo – V

Resultados e Discussões

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão abordados todos os resultados obtidos ao longo desta pesquisa. Compreendendo as caracterizações das nanopartículas, do ferrofluido e da superfície desgastada, e toda a discussão abrangendo os ensaios tribológicos e seus resultados obtidos para coeficiente de atrito e desgaste.

5.1. CARACTERIZAÇÕES DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO

Com as nanopartículas sintetizadas e recobertas, realizou-se sua caracterização por Difratomia de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Sistema de Medidas das Propriedades Físicas (PPMS).

5.1.1. Difratomia de Raio X (DRX)

Analisando os gráficos das Figuras 29, 30 e 31, pode-se afirmar que todos os difratogramas apresentaram um perfil típico de material nanoestruturado, pois apontaram picos largos em intensidades relativamente baixas (HU et al., 2002).

Para conhecer as possíveis fases existentes de óxido de ferro, foi feita uma comparação com as cartas padrões JCPDS 33-664 (hematita), JCPDS: 19-629 (magnetita) e JCPDS: 73-365 (cloreto de amônia), inseridas na seção de anexos desta dissertação. E baseando-se nas equações de Scherrer, calculou-se o tamanho médio dos cristalitos, como descrito na Tabela 12.

Tabela 12: Tamanho de cristalito e fases detectadas por DRX

Potência (W)	Amostra	Tamanho do Cristalito (nm)	Energia (KJ)*	Tempo (min)	Temperatura (°C)	N° de fases	Fases Identificadas
100	A100	2	18	3	67	1	Magnetita
200	B200	15	27	2,0	78	2	Magnetita/Hematita
300	C300	7	36	2,0	95	2	Magnetita/Cloreto de Amônia

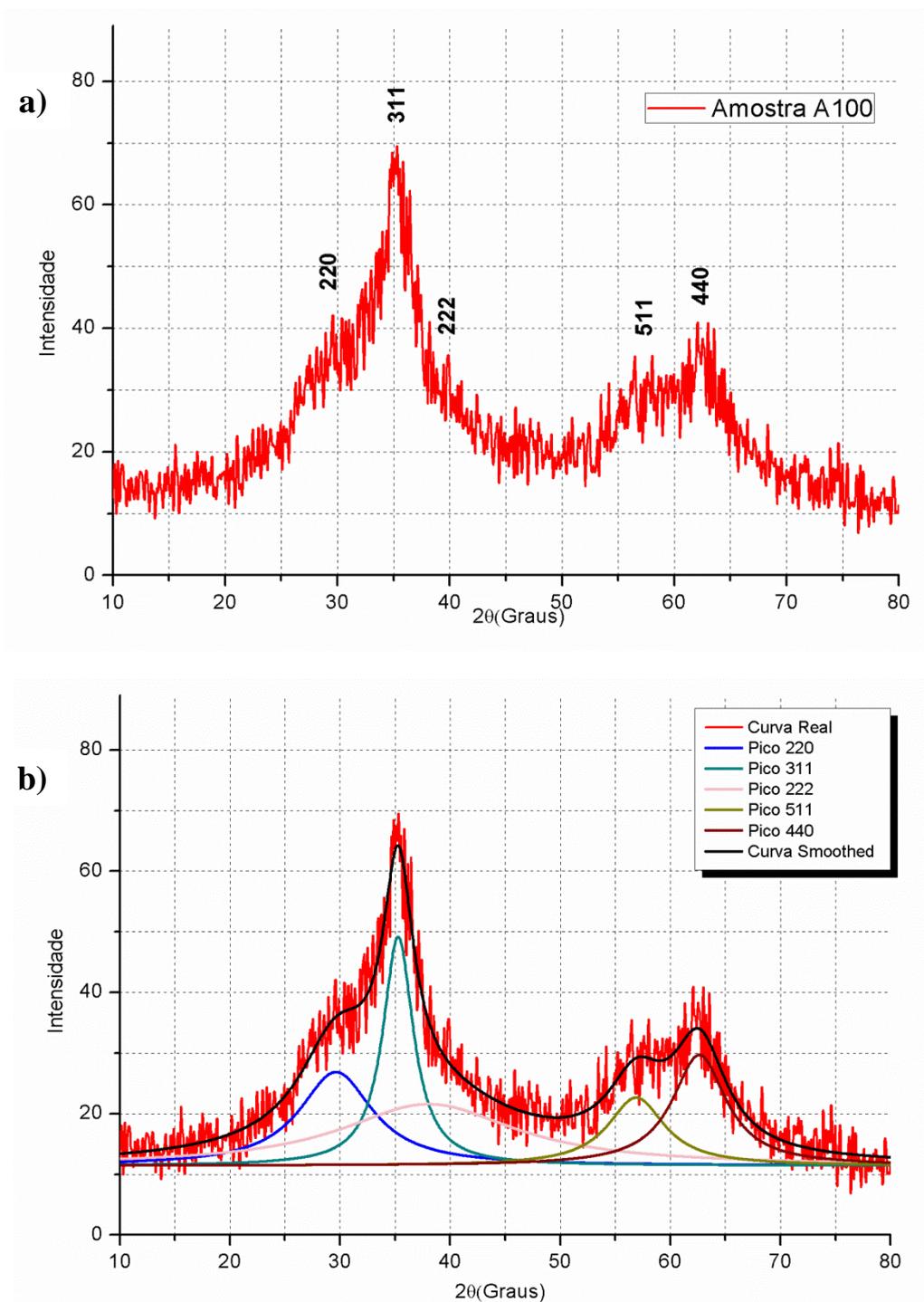


Figura 29: Difratoograma da amostra A100: a) curva real e b) deconvolução da curva.

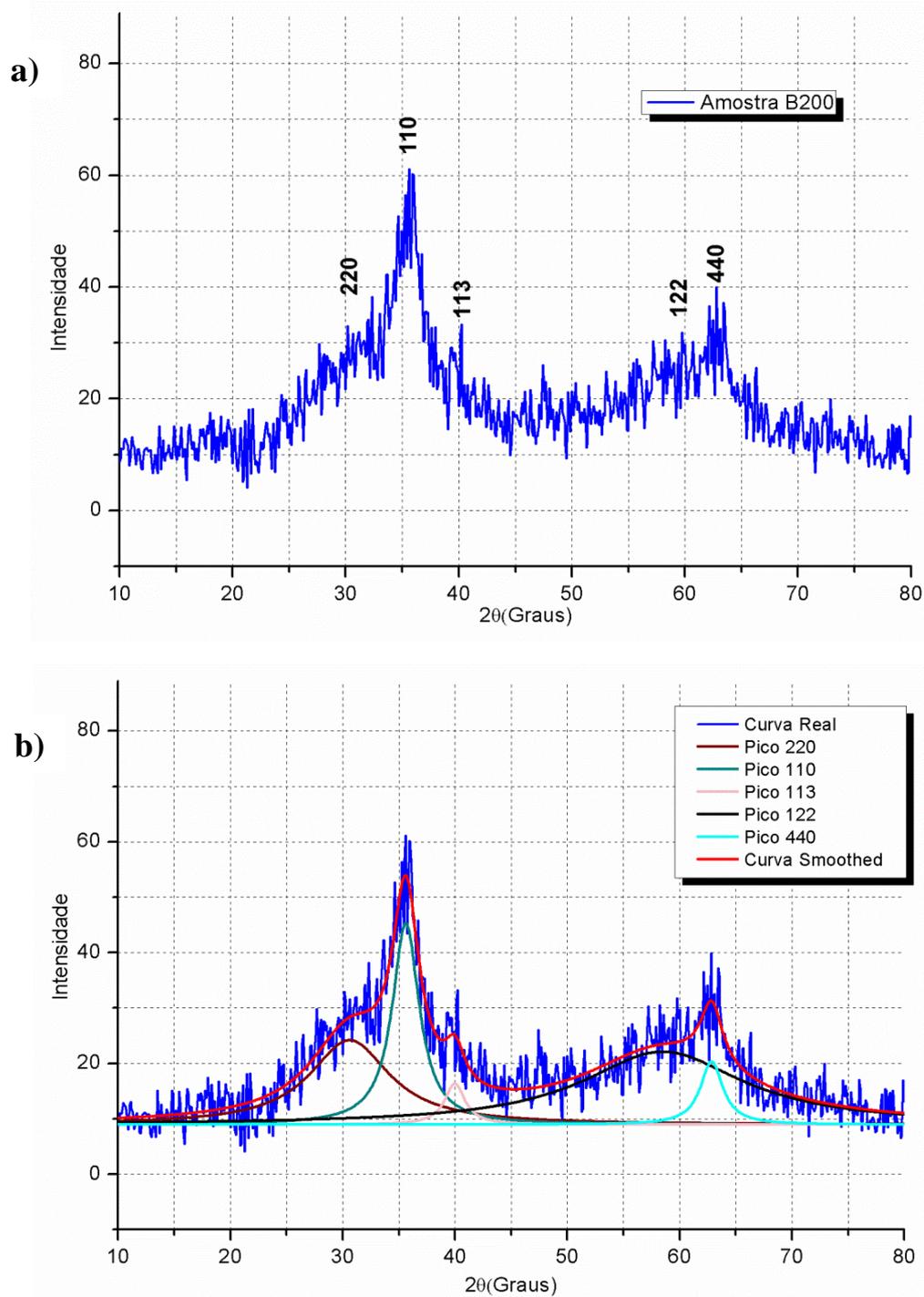


Figura 30: Difratoograma da amostra A100: a) curva real e b) deconvolução da curva.

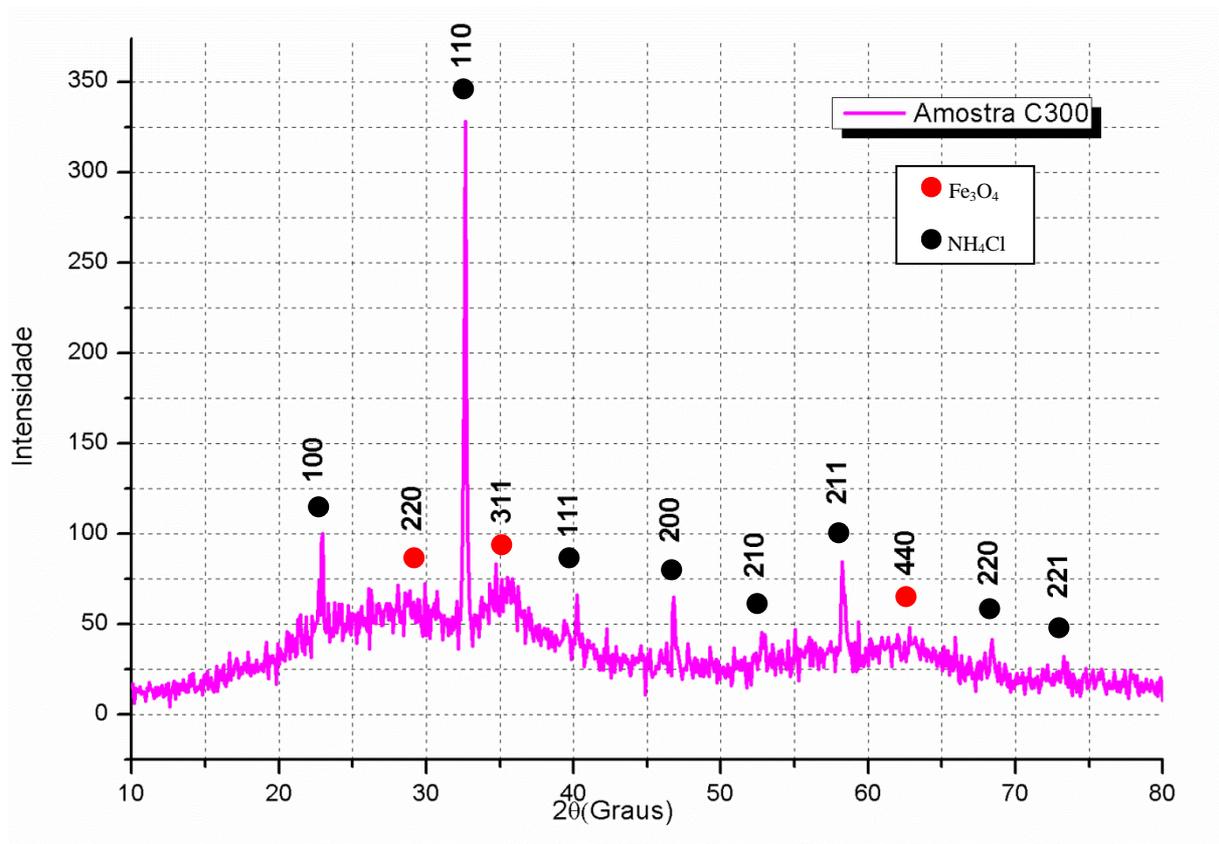


Figura 31: Difratograma da amostra C300.

Os difratogramas obtidos pelas amostras A100 e B200 demonstraram comportamento semelhante, como observado nas figuras 29a e 30a, respectivamente, apresentando picos não muito definidos e com bastante ruído. Visando uma melhor interpretação dos dados e visualização dos possíveis picos foi implementada a deconvolução das curvas, como mostrado nas figuras 29b e 30b. Mediante o processo de deconvolução foi identificada para a amostra A100 a presença da fase magnetita por comparação com a carta JCPDS: 19-629, através dos ângulos $29,7^\circ$, $35,3^\circ$, $37,7^\circ$, 57° , $62,6^\circ$, que por aproximações corresponde aos planos cristalográficos (220), (311), (222), (511) e (440).

Já para o difratograma das SPIONs B200 apesar da curva real ter grande semelhança, os picos encontrados por deconvolução foram diferentes, sendo identificada a formação de duas fases, a da hematita e magnetita. Representando a hematita através dos ângulos $35,7^\circ$, 40° , $58,4^\circ$, para os seguintes planos correspondentes (311), (222), (511), e para a magnetita, os ângulos $30,6^\circ$ e $62,8^\circ$, com os planos (220) e (440).

No caso da amostra C300, ocorreu a formação de uma fase diferente das outras amostras, o cloreto de amônia, como é possível perceber comparando o difratograma exibido

na Figura 31 com a carta JCPDS: 73-365. Os ângulos identificados são: 22,9°, 32,6°, 40,2°, 46,8°, 52,8°, 58,2°, 68,4°, 73,2°, correspondente aos planos cristalográficos (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (221). Apesar dos picos característicos desta fase terem sido de grande intensidade, é possível notar picos mais largos e de menor intensidade nos ângulos aproximadamente de 30°, 35° e 62,5°, correspondentes a fase da magnetita reconhecida por comparação com a carta JCPDS: 19-629.

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A caracterização por MET das SPIONs realizadas por Guedes (2017), apresenta uma análise em campo escuro e em campo claro. Nas imagens de campo escuro, identifica-se pontos de luz intensa, enumerados como 1 e 2 na Figura 32, chamado de *spots*. Através dessas imagens é possível afirmar que as amostras B200 e C300 são materiais policristalinos, pois apresentam círculos concêntricos em torno dos *spots*, referentes aos planos cristalográficos (CHALLA e KUMAR, 2009). Já a amostra A100 por ser aquela de menor tamanho, tende a ser menos cristalina do que as SPIONs maiores e por isso não se tem a presença dos círculos concêntricos.

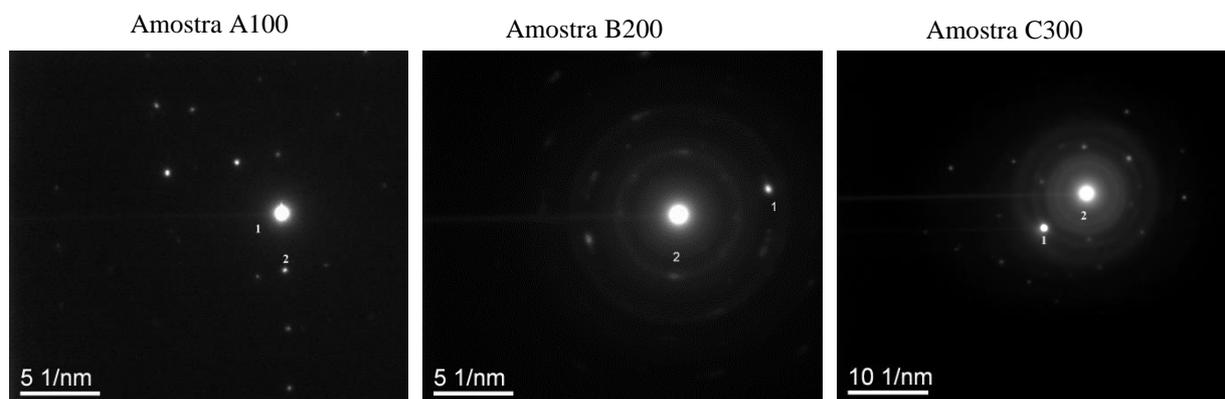


Figura 32: Imagens de MET das SPIONs em campo escuro.

Fonte: GUEDES (2017).

Pelas imagens de campo claro, observou-se que as SPIONs A100, são as nanopartículas de menores tamanhos, por volta de 4 a 5 nm conforme o software *Digital Image Processing*. A partir das imagens 33a e 33b, é possível verificar uma morfologia circular com uma estreita distribuição de tamanho.

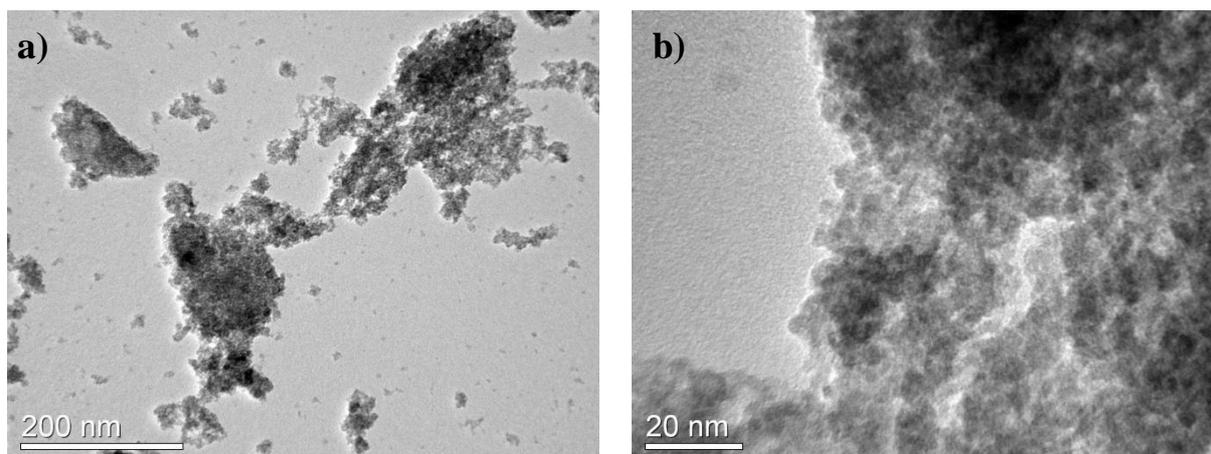


Figura 33: Imagens de MET da amostra A100 na escala de a) 200 nm e b) 20 nm.

Fonte: GUEDES (2017).

Já as imagens 34a e 34b, forneceram informações semelhantes as SPIONs A100, com morfologia também circular e estreita distribuição de tamanho, por volta de 7,5 a 10 nm, confirmando os valores obtidos por DRX, que mostra ter uma boa aproximação do real.

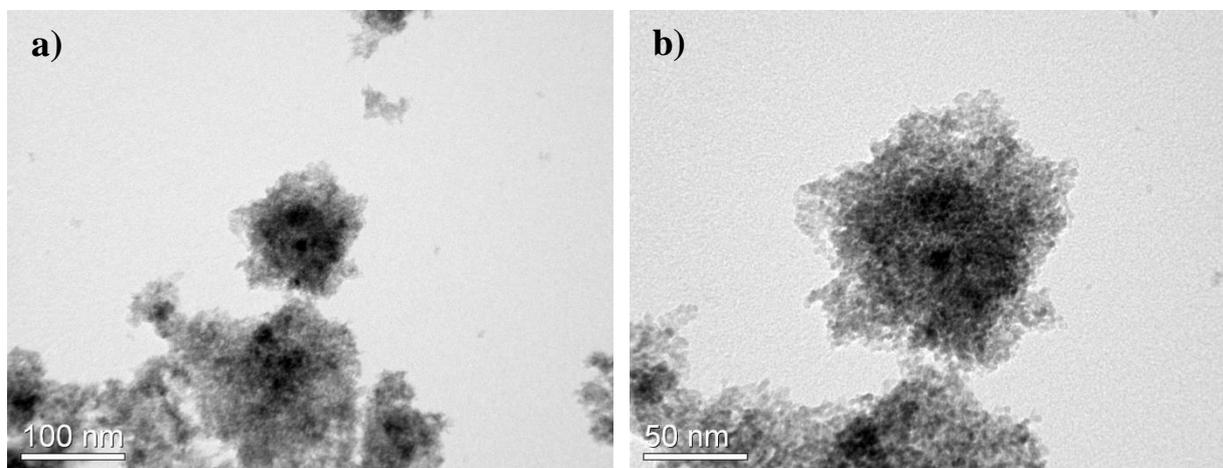


Figura 34: Imagens de MET referentes a amostra B200 na escala de a) 100 nm e b) 50 nm.

Fonte: GUEDES (2017).

Por fim, pelas imagens 35a é visivelmente perceptível a formação de nanopartículas maiores da ordem de 50 nm e em torno a presença de SPIONs menores. Na imagem 35b é feito um foco em uma das nanopartículas maiores, e observou-se ter uma morfologia retangular com SPIONs menores ao redor de formato circular com tamanhos de 8 a 15 nm, caracterizando ter uma larga distribuição de tamanho.

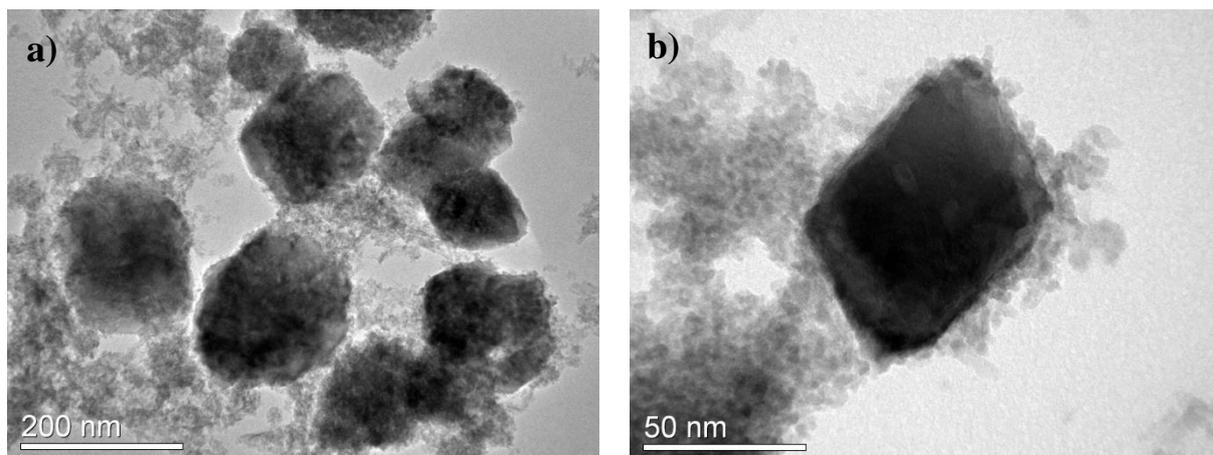


Figura 35: Imagens de MET para as amostras C300 na escala de a) 200 nm e b) 50 nm.

Fonte: GUEDES (2017).

5.1.3. Sistema de Medidas das Propriedades Físicas (PPMS)

Para a análise das propriedades magnéticas das nanopartículas de óxido de ferro foi utilizado o equipamento PPMS, através da geração das curvas M (magnetização) \times H (campo magnético aplicado) e M (magnetização) \times T (temperatura).

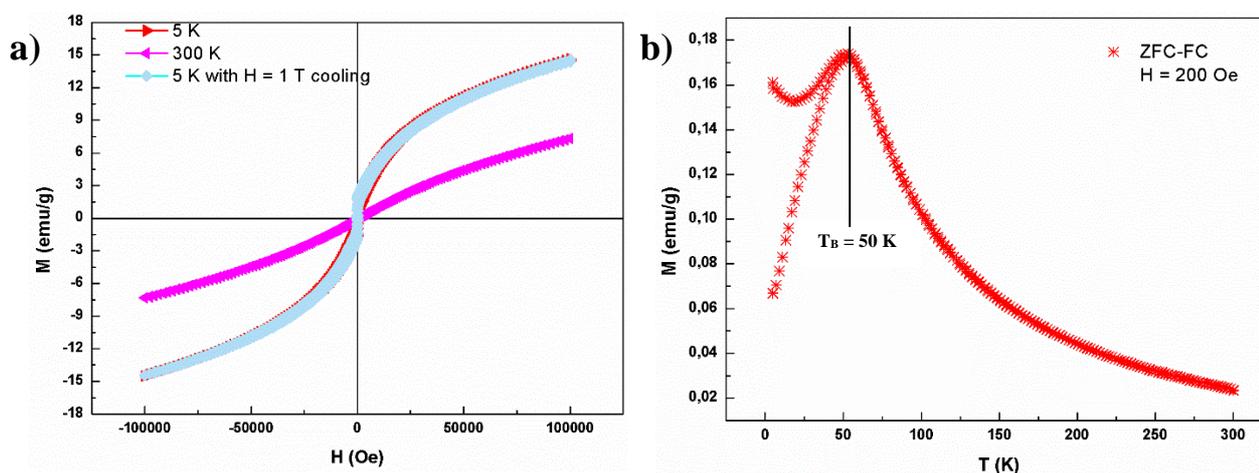


Figura 36: Caracterização magnética da amostra A100 a) Curva de Histerese e b) Curvas ZFC – FC.

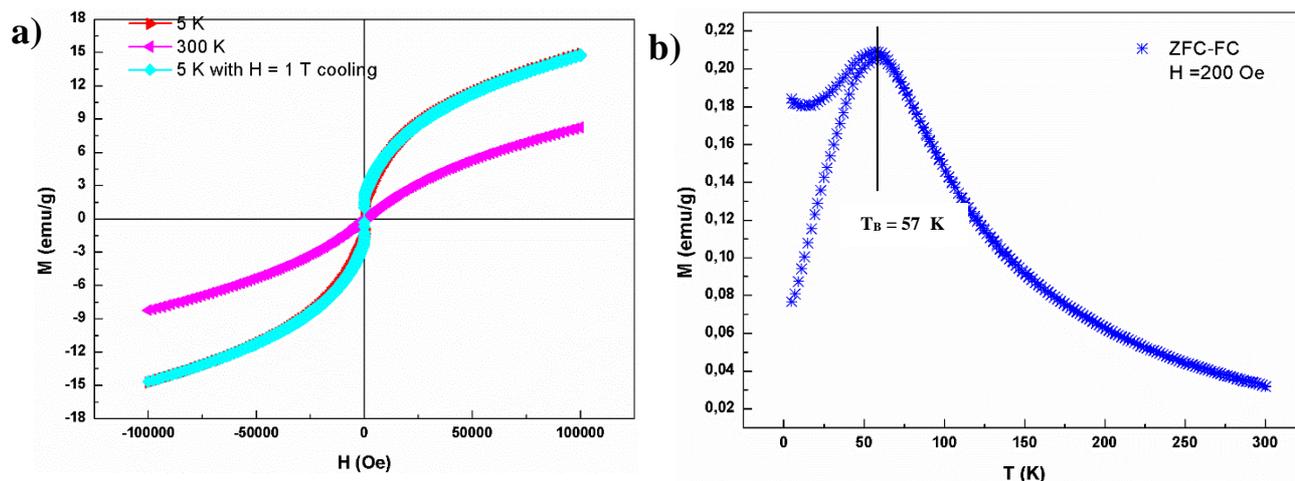


Figura 37: Caracterização magnética da amostra B200 a) Curva de Histerese e b) Curvas ZFC – FC.

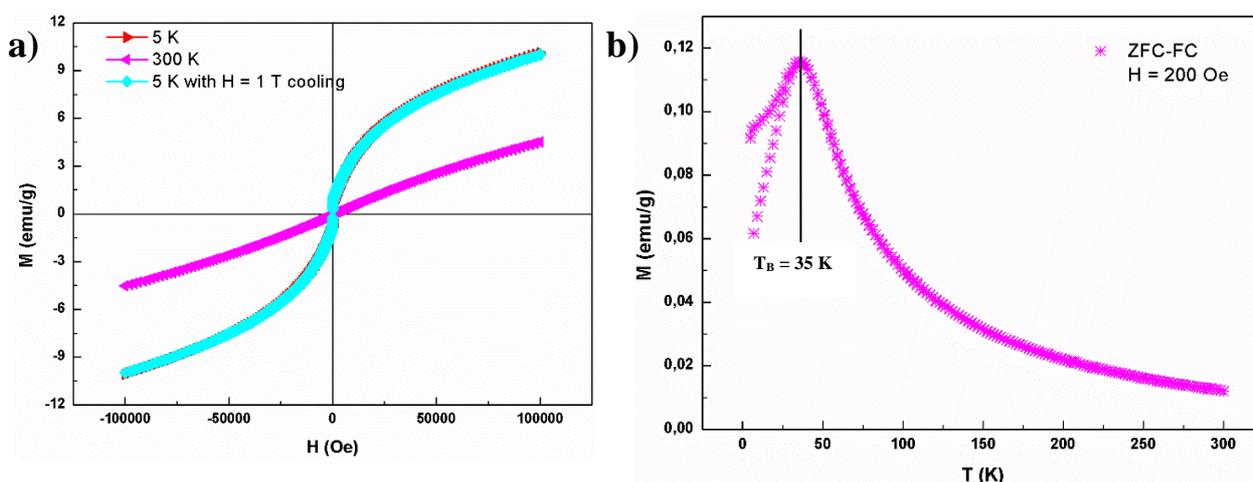


Figura 38: Caracterização magnética da amostra C300 a) Curva de Histerese e b) Curvas ZFC – FC.

As medidas magnéticas ZFC e FC são ferramentas importantes para estudo de todas as classes de materiais magnéticos e são sensíveis à morfologia, interações entre partículas e influência do tamanho da partícula (MACHALA *et al.*, 2007), utilizadas principalmente na estimativa da temperatura de bloqueio (T_B) do material analisado. Na literatura encontra-se basicamente duas linhas teóricas para a definição da temperatura de bloqueio da amostra. Uma está associada ao pico máximo da curva ZFC da amostra (DUTTA *et al.*, 2004; YOON *et al.*, 2005; VERMA; JOY, 2005), enquanto a outra considera que T_B é onde as curvas ZFC e FC coincidem (PROZOROV *et al.*, 1998; CANNAS *et al.*, 2002).

Interpretando as curvas ZFC – FC das figuras 36b, 37b e 38b obtidas para cada uma das amostras trabalhadas, percebe-se a existência de um pico de magnetização a medida que a temperatura aumentou, esse ponto máximo representa a temperatura de bloqueio característico em materiais que apresentam o superparamagnetismo (ZHANG *et al.*, 1998). Quanto as

curvas de magnetização das figuras 36a, 37a e 38a são vistas que para a temperatura de 5 K se tem uma pequena histerese, o que implica as nanopartículas estarem em um estado bloqueado, confirmado pelas curvas ZFC – FC, pois a temperatura de transição entre o estado de bloqueio e superparamagnético é bem maior, representadas nos gráficos como T_B . Quando a curva de magnetização foi gerada a uma temperatura de 300 K, aproximadamente temperatura ambiente, não é observada histerese na curva, implicando em uma coercividade igual a zero, e permitindo concluir que os três tamanhos de SPIONs trabalhados apresentam um comportamento superparamagnético a temperaturas ambientes. Outro ponto relevante a essa conclusão é que de fato as nanopartículas possuem tamanhos da ordem de nanômetros, visto que este tipo de estado magnético só ocorre em materiais nanométricos.

Levando em consideração a linha teórica que admite a temperatura de bloqueio ser no ponto máximo da curva, observa-se valores distintos para cada uma das amostras, sendo a amostra C300 aquela de menor valor ($T_B = 35$ K) em relação as amostras A100 (com $T_B = 50$ K) e B200 (com $T_B = 57$ K), tal diferença provavelmente está relacionada a distribuição de tamanhos das nanopartículas, ou seja, pode-se dizer que a amostra C300 apresentou uma distribuição de tamanho mais uniforme do que as demais.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES ADITIVADOS COM AS SPIONs

Segundo Barbosa (2007), a radiação infravermelha, ao incidir sobre um determinado composto orgânico, causa alterações nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas. Essas alterações dão origem a absorções de energia características para cada tipo de ligação presente nos grupos funcionais da molécula.

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada nessa pesquisa para verificar possíveis alterações espectrais do óleo, influenciadas pela a aditivação das SPIONs e para confirmar a evaporação do dispersante tolueno. O espectro de FTIR da amostra de óleo mineral puro está indicada na Figura 39.

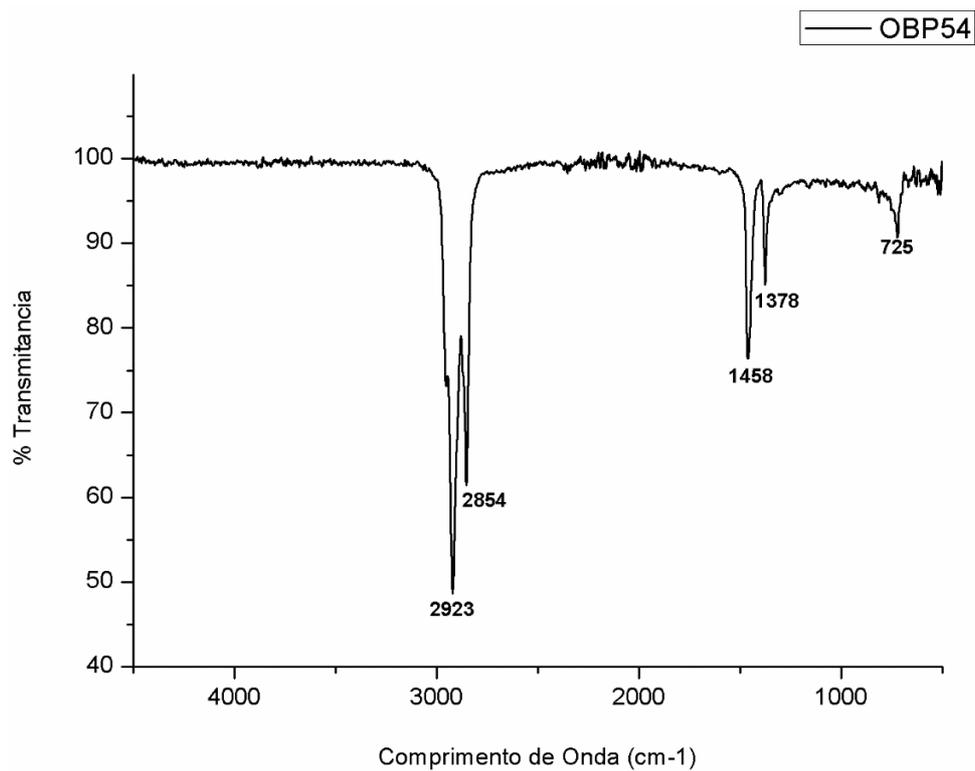
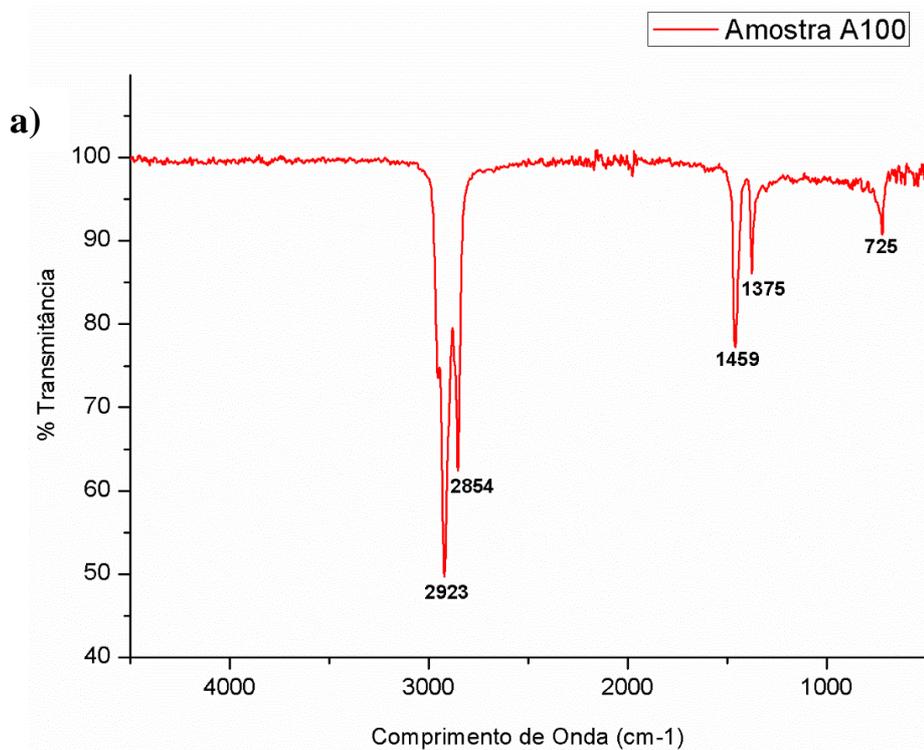


Figura 39: Espectro da região do infravermelho do óleo mineral puro.



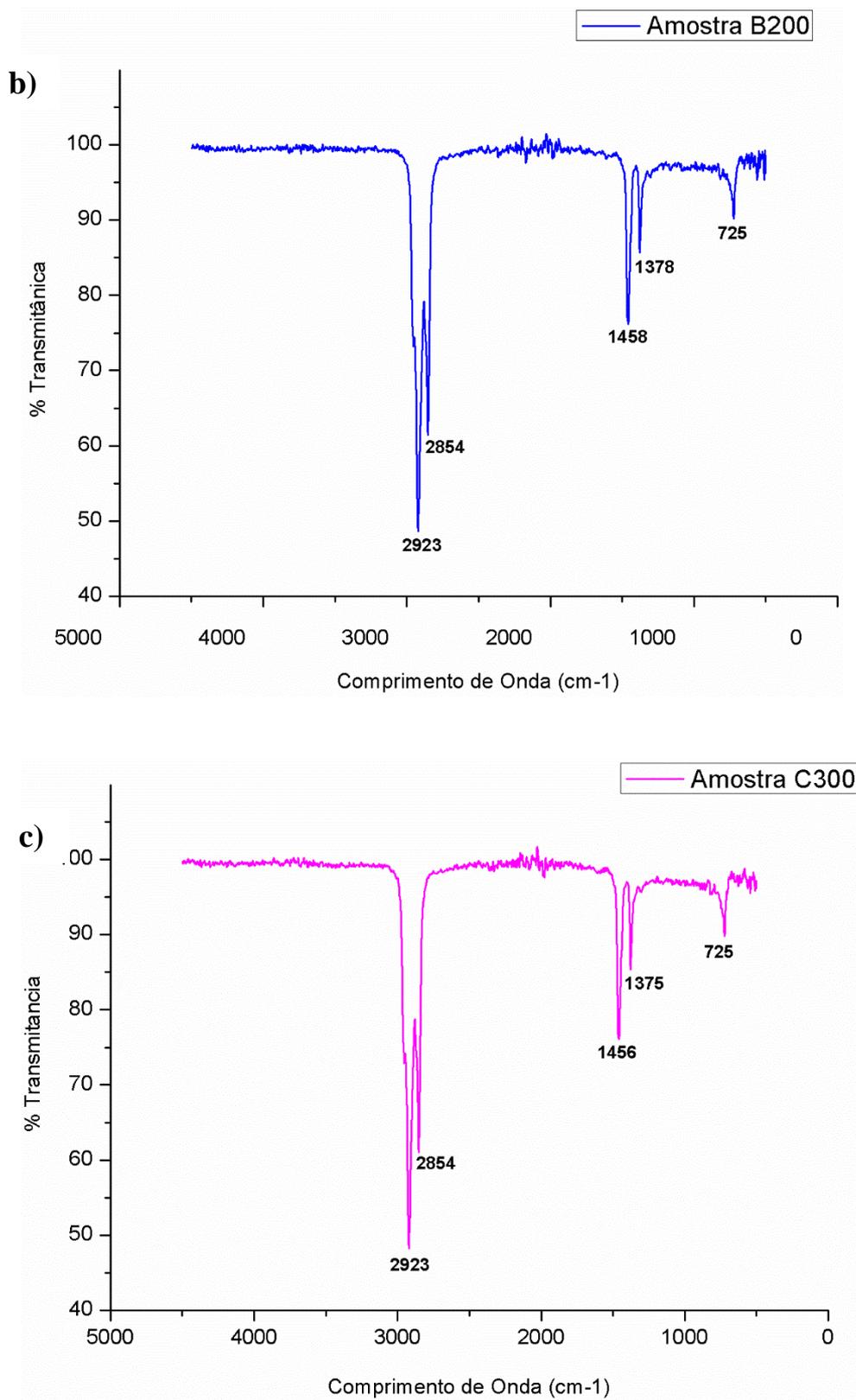


Figura 40: Espectro da região do infravermelho do óleo aditivado a) A100 b) B200 e c) C300.

As Figuras 40a, 40b e 40c apresentam os espectros na região do infravermelho dos óleos aditivados com os três tamanhos de nanopartículas estudados, 2 nm, 7 nm e 15 nm, para as amostras A100, B200 e C300, respectivamente. A partir dos espectros gerados, observa-se uma composição química semelhante em todas as amostras, pois o óleo foi aditivado com o mesmo óxido, embora em fases diferentes. Em comparação com o óleo puro, espectro representado na Figura 39, também não é perceptível nenhuma variação dos grupos funcionais orgânicos, nos permitindo concluir que a aditivação das SPIONs não altera as propriedades químicas do óleo. E como não houve a presença de grupos funcionais diferentes dos característicos ao óleo mineral, é possível afirmar que houve a total evaporação do dispersante tolueno. O espectro representativo do tolueno pode ser visto na parte dos anexos, confirmando a ausência do dispersante no ferrofluido.

Em todos os espectros analisados, foram encontrados o grupo funcional metil (CH_3) na banda de absorção entre $3100\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$, referente ao modo de vibração por estiramento do hidrogênio ligado ao carbono. Já a banda de intensidade intermediária de $1500\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, também são pertinentes ao grupo metil (CH_3), porém relacionadas às vibrações simétricas (YAMAURA *et al.*, 2004).

5.3. ENSAIOS TRIBOLÓGICOS: INFLUÊNCIA DA RUGOSIDADE E CARGA APLICADA EM LUBRIFICANTES ADITIVADOS COM AS SPIONS

Os ensaios tribológicos foram realizados em regime de lubrificação limítrofe no óleo mineral puro (OBP54) e em 3 óleos aditivados, com concentração constante de 0,1%, e três tamanhos de SPIONs (2 nm, 7 nm e 15 nm). Outro parâmetro avaliado, foi a rugosidade da superfície do disco, sendo estas retificada, lixada e polida, variando ao longo do ensaio a carga normal. O regime de lubrificação identificado foi o limítrofe, mediante o cálculo da espessura específica de filme que deu menor que 1 para todas as situações estudadas. Os ensaios foram realizados em triplicatas, e, portanto, para montar um gráfico comparativo entre os óleos manipulados e o óleo sem aditivos, foi plotado uma curva média entre os três ensaios feitos para cada condição.

Os valores de rugosidade medidos para cada superfície trabalhada são baseados na média de vários perfis de rugosidade, em que o conjunto desses perfis formam uma superfície de determinada área. Por isso, optou-se pelos valores de S_a e S_q ao invés de R_a e R_q , que só

representa a medida de um único perfil. A Figura 41 faz uma comparação entre os três perfis de rugosidade das superfícies trabalhadas, a fim de visualizar como de forma aproximada estão distribuídos os picos e vales.

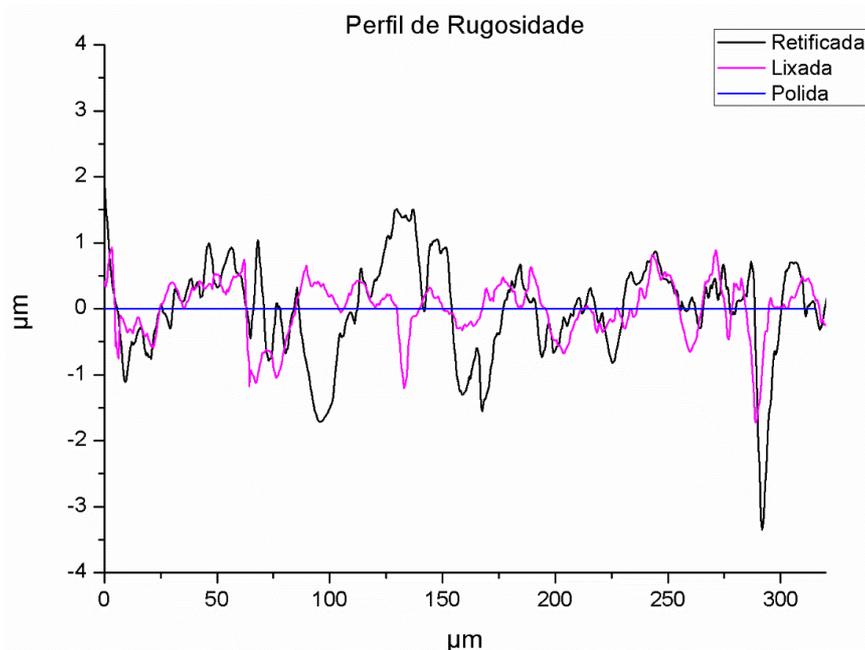


Figura 41: Perfis de rugosidade das três condições de superfície trabalhadas.

5.3.1. Efeito das SPIONS no Coeficiente de Atrito Variando a Carga em Superfície Retificada

A Figura 42 apresenta um gráfico com as curvas de COF obtidas para a superfície retificada entre o óleo mineral puro e aditivados (A100, B200 e C300).

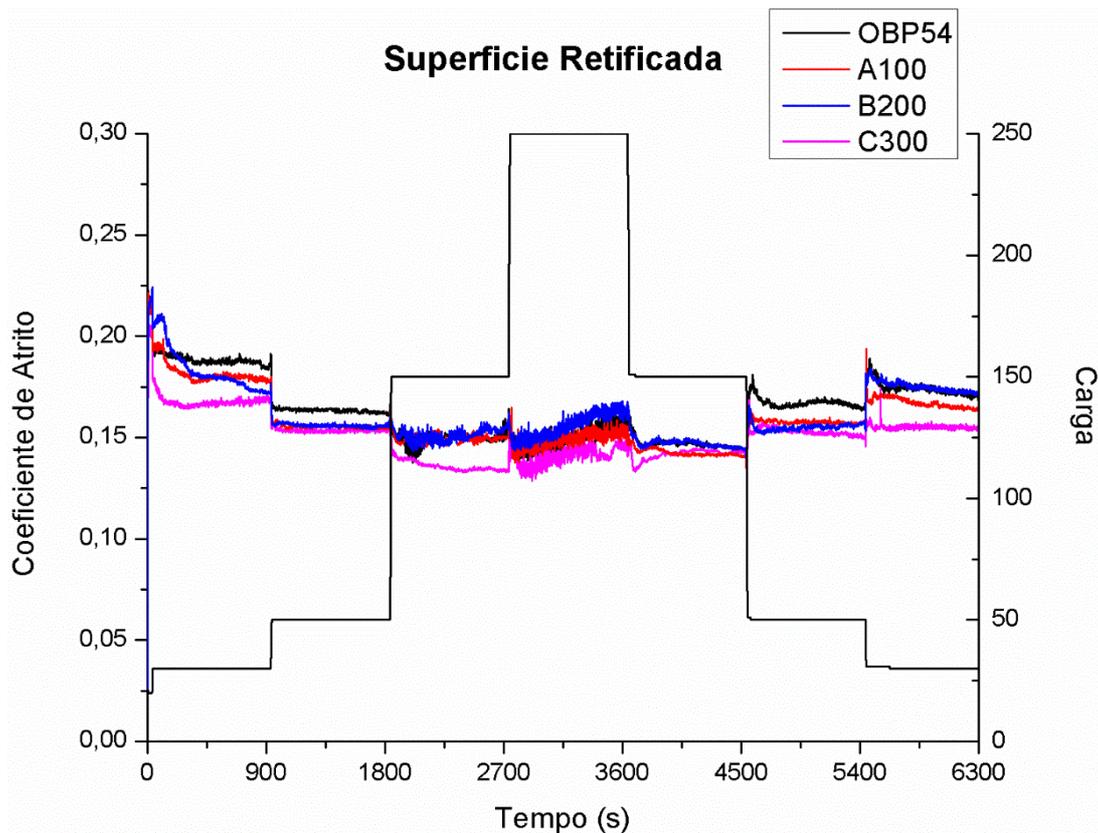


Figura 42: Gráfico Coeficiente de atrito x Tempo obtido nos ensaios tribológicos com superfície retificada.

Analisando a Figura 42, é possível visualizar no gráfico, que o lubrificante C300 foi o que apresentou de modo geral, um melhor comportamento como aditivo. Seus melhores resultados foram nos patamares de carga de 30 N e 150 N, com 11% e 9% de redução do COF em relação ao óleo sem aditivos, respectivamente, havendo também redução nos demais patamares. O detalhe que mais chamou a atenção, é que o COF obtido com determinada carga na primeira vez aplicada, retorna para um valor igual ou até menor na segunda vez que a carga foi empregada, mesmo em condições de superfícies diferentes e desconhecidas. Tal fenômeno só pode ser justificado pela deposição das nanopartículas sobre os vales da superfície, conferindo uma maior uniformidade a área de contato e provocando uma redução aparente na rugosidade. Como resultado, a carga foi distribuída em uma área de contato maior e assim a pressão efetiva de contato diminuiu, refletindo na redução do coeficiente de atrito. Além disso, as SPIONs presas entre as asperezas evitam também o contato direto metal-metal das superfícies deslizantes. Kalin et al. (2012), perceberam também em seus estudos efeitos semelhantes nos mecanismos de atuação de nanopartículas de MoS_2 em regime de lubrificação limítrofe. Enquanto que, Rapoport et al. (2005) e (2003) observaram comportamento similar com WS_2 .

O lubrificante A100, de tamanho entre 4 e 5 nm, apresentou uma redução no COF no patamar de 30 N e 50 N, quando comparados ao óleo cru. Porém, seus valores ainda foram maiores que o do lubrificante C300 em 30 N, sendo justificado pelo seu menor tamanho, enquanto que as SPIONs C300 possuem diâmetro de 7 a 10 nm. Provavelmente, por se tratar de uma superfície com rugosidade alta e de vales profundos, como observa-se na Figura 41, a deposição destas principalmente nos vales, não conseguiu uniformizar a superfície o suficiente para conferir um bom “alisamento artificial”, permitindo ainda uma interação entre as asperezas e não sendo tão eficaz quanto a C300. Esse mesmo comportamento também foi observado por Chinas-Castillo and Spikes (2003), quando investigou o efeito do tamanho de nanopartículas de ouro de 5 nm e 20 nm, concluindo que as de 20 nm apresentaram maior redução de atrito e desgaste do que as de 5 nm. Nos patamares de cargas mais elevados (150 N e 250 N), não se tem influência do efeito das nanopartículas na lubrificação, pois seu COF é compatível ao óleo sem aditivos. Possivelmente, a deposição das SPIONs sobre a superfície não conseguiu diminuir a rugosidade de forma tão significativa, o que manteve uma topografia semelhante tanto para o óleo aditivado como sem aditivos, não verificando alterações no coeficiente de atrito para as cargas mais altas.

O lubrificante B200, que contém as SPIONs de tamanhos por volta de 8 a 15 nm, no primeiro patamar de carga (30 N) não mostrou uma estabilização eficaz do coeficiente de atrito durante o intervalo de 15 minutos, finalizando com um COF próximo ao do lubrificante C300, porém não demonstrando informações suficientes sobre o seu real desempenho. Provavelmente esse comportamento foi atribuído a uma larga distribuição de tamanho e/ou conglomerados que foram sendo quebrados durante o ensaio, não viabilizando um COF estável. Já no último patamar de carga, quando a carga aplicada retorna para 30 N, as SPIONs não surtem efeito na lubrificação e o óleo B200 atua de forma diferente, apresentando um COF praticamente igual ao óleo sem aditivos. Nos patamares de cargas mais elevados (150 N e 250 N), sua performance é até pior que o óleo sem aditivos, aumentando o COF em mais de 4%, supostamente as SPIONs funcionaram como um terceiro corpo e/ou se aderiram aos *debris*, favorecendo o processo de abrasão.

De maneira análoga aos trabalhos desenvolvidos por Zhou et al., (2013) que concluíram ser as NPMs de Fe_3O_4 um bom aditivo modificador de atrito em cargas menores para uma dada topografia, esta pesquisa também obteve resposta semelhante, visto que pelos resultados expostos está nítida a melhor influência das SPIONs em baixas cargas.

5.1.4. Efeito das SPIONS no Coeficiente de Atrito Variando a Carga em Superfície Lixada

A Figura 43 apresenta um gráfico comparativo entre as curvas de COF obtidas para a superfície lixada com o óleo puro e os óleos aditivados com as SPIONS A100, B200 e C300.

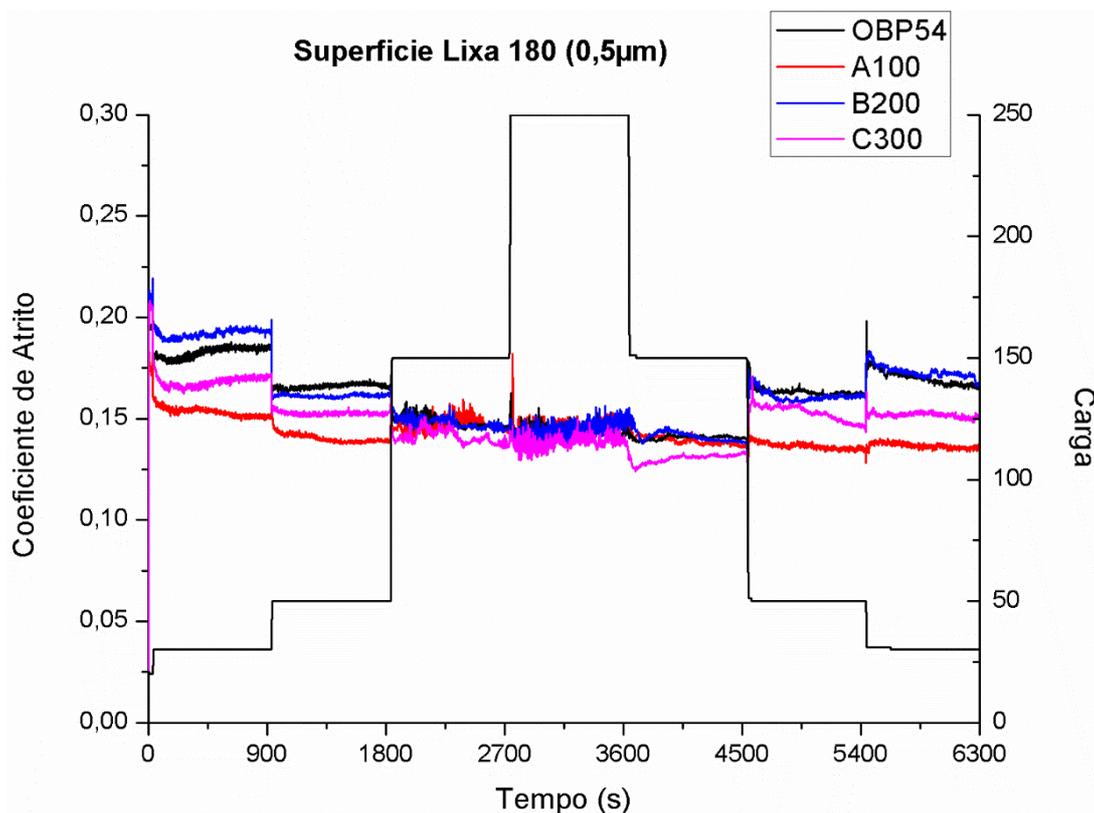


Figura 43: Gráfico Coeficiente de atrito x Tempo obtido nos ensaios tribológicos com superfície lixada.

Visualizando a Figura 43, para as cargas menores (30 N e 50 N) é clara o desempenho superior do lubrificante A100 em detrimento dos demais avaliados. Comparando apenas com o óleo sem aditivos, a redução do COF durante a carga de 30 N, chegou a cerca de 16% na primeira vez da carga aplicada e de 20% na segunda vez. Para o patamar de 50 N também houve redução do COF em torno de 16% para as duas aplicações da força. Tal atuação benéfica deve ser atribuída ao mesmo efeito que as SPIONS C300 provocaram na superfície retificada. No entanto, para as maiores cargas (150 N e 250 N), o comportamento do lubrificante aditivado foi igual ao sem aditivos.

Nas cargas de 30 N e 250 N, o COF do óleo sem aditivos apresentou valores de $0,183 \pm 0,003$ e $0,144 \pm 0,003$, respectivamente. Enquanto que, o óleo aditivado A100 obteve COFs de $0,153 \pm 0,002$ e $0,146 \pm 0,003$ para as mesmas cargas. A partir disso, pode-se inferir que

em cargas menores, o óleo sem aditivo apresentou um coeficiente de atrito maior por não ter as SPIONs como uma película física sobre a superfície. Já quando a carga é aumentada, a rugosidade diminuiu devido a deformação das asperezas, e conseqüentemente o COF é reduzido para ambos os casos. Porém, a diferença entre os coeficientes de atrito medidos é maior para o óleo puro, porque a deposição das SPIONs sobre a superfície diminuiu a rugosidade aparente desde do primeiro patamar de carga.

O lubrificante C300, obteve redução do COF em todos os patamares de carga. Nas mais baixas (30 N e 50 N), o coeficiente de atrito se manteve em um valor intermediário ao óleo sem aditivos e ao óleo A100. No caso da superfície lixada, a situação foi oposta ao que foi verificado para a superfície retificada. O lubrificante A100 foi mais eficaz nas cargas menores do que o C300, essa inversão dos fatos pode ter sido ocasionada pela redução da rugosidade da superfície, com vales de profundidades mais moderadas, podendo ser confirmada na Figura 43, fazendo com que aquelas SPIONs de tamanho menor (A100) se depositassem mais facilmente. Kalin *et al.*, 2012 em uma dada condição topográfica também teve como resposta as nanopartículas menores como melhores aditivos redutores de atrito.

Por fim, o lubrificante B200 para quase todos os patamares de carga teve desempenho igual ou pior que o óleo puro. Nesta condição de rugosidade, as SPIONs atuaram de modo contrário ao esperado, possivelmente como um corpo abrasivo, contribuindo ao desgaste por partícula dura e abrasão à superfície, causando um aumento no coeficiente de atrito.

5.1.5. Efeito das SPIONS no Coeficiente de Atrito Variando a Carga em Superfície Polida

A Figura 45 apresenta um gráfico com as curvas médias do COF obtidas para a superfície polida, comparando o óleo mineral puro e os óleos aditivados A100, B200 e C300.

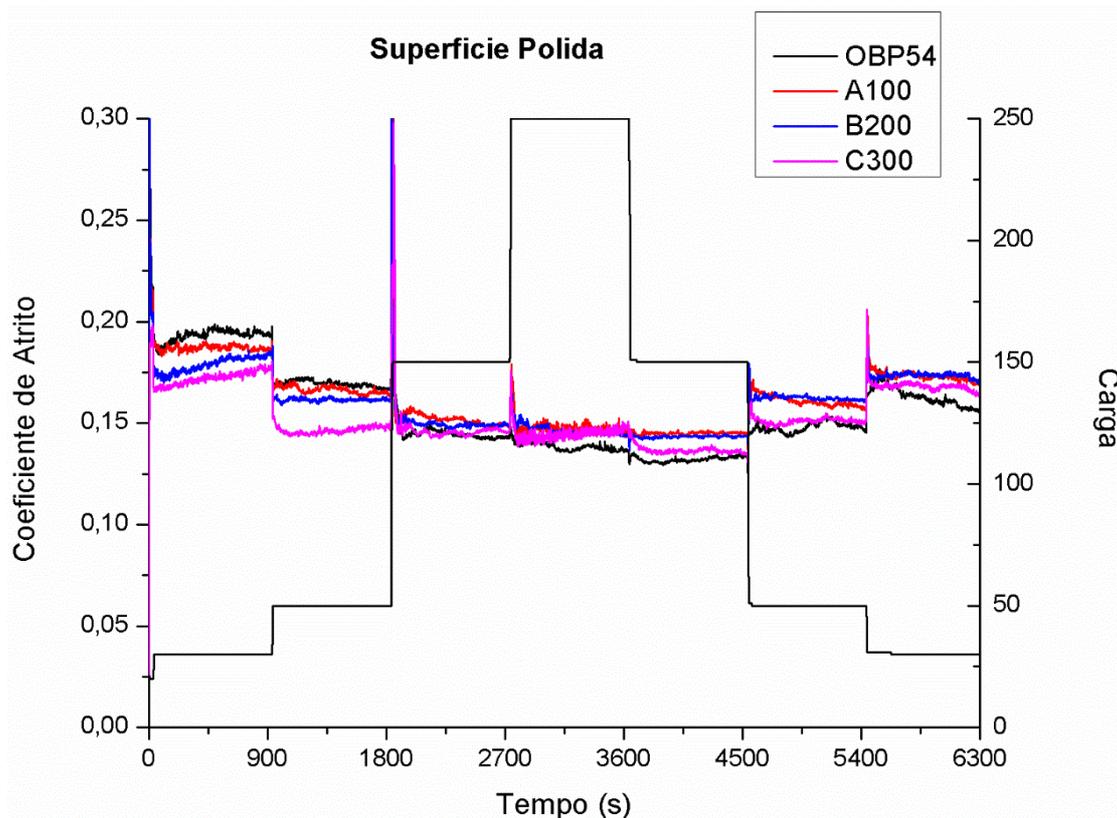


Figura 44: Gráfico Coeficiente de atrito x Tempo obtido nos ensaios tribológicos com superfície polida.

Ao observar a Figura 44, é possível perceber que o desempenho das SPIONs de modo geral, não foi satisfatório para a superfície polida. O lubrificante C300 nos primeiros patamares de carga, 30 N e 50 N, conferiu uma redução do COF de 11% e 13,5%, respectivamente. Ao retornar para estas cargas, o COF é mantido próximo ou igual ao obtido na primeira vez, mas o coeficiente de atrito do óleo sem aditivos diminuiu com relação a primeira vez da carga aplicada. Provavelmente, o óleo sem aditivos ao longo do ensaio deve ter levado a formação de um tribofilme, como óxido de ferro, que atuou favoravelmente para a redução do coeficiente de atrito quando retornou para as baixas cargas.

No caso da superfície polida, a rugosidade é muito baixa, com vales muito rasos, logo, nesta condição topográfica nas cargas iniciais o efeito que as SPIONs C300 podem ter desenvolvido foi o de rolamento, visto que estas apresentam um formato esférico e em baixas cargas sua geometria se mantém. Porém, quando as cargas maiores foram impostas, provavelmente as nanoesferas tiveram seu formato geométrico alterado, devido as altas pressões e temperaturas, provocando alguns mecanismos de desgaste que serão discutidos mais a frente com as imagens de MEV.

O mesmo acontece para o lubrificante B200, nas cargas iniciais (30 N e 50 N)

apresentam uma redução do COF quando comparados ao óleo sem aditivos. Mas, nas demais cargas, a eficácia dos óleos manipulados é inferior ao óleo sem aditivo, revelando um coeficiente de atrito mais elevado. Como é possível observar no gráfico da Figura 44, as SPIONs B200 apresentaram valores de COF levemente maiores do que as SPIONs C300, isso se deve ao fato daquelas terem uma maior distribuição de tamanho e assim o contato metal-metal em algumas regiões ter sido acentuado. O mecanismo de atuação das SPIONs B200 também é justificado pelo efeito de rolamento, como explicado para as SPIONs C300.

No caso, das SPIONs A100 por serem a de menor tamanho, sua resistência mecânica também é menor, e até mesmo nas cargas menores sua resposta tribológica não foi positiva, o que permite induzir já nestes patamares de carga ter ocorrido modificações no seu formato geométrico, não possibilitando desenvolver o efeito de rolamento, que refletiu em um COF elevado.

5.1.6. Efeito das SPIONs no Desgaste em Superfície Retificada

Baseando-se na caracterização da superfície desgastada por interferometria, foi possível medir o comprimento e largura das marcas de desgaste do disco e quantificar o volume removido de material. A Tabela 13 apresenta os valores médios medidos para o óleo puro e os aditivados de acordo com os três ensaios realizados na condição de superfície retificada.

Tabela 13: Medidas das marcas de desgaste obtidas por interferometria em ensaios de triplicata para a superfície retificada.

	Óleo Base	Desvio Padrão	A100	Desvio Padrão	% Redução	B200	Desvio Padrão	% Redução	C300	Desvio Padrão	% Redução
Lx (µm)	960,67	40,47	818,15	93,69	4,37	980,6	20,31	0,77	780,4	3,68	18,76
Ly (µm)	2909,67	150,54	2781,67	72,12	14,84	2886,33	17,36	-2,07	2640	0	9,24
Volume Removido (10⁶ µm)	8,88	0,97	4,22	0,71	52,47	9,85	0,36	-10,92	5,09	0,16	42,69

Interpretando os dados fornecidos pela Tabela 13, é nítido que na condição de superfície retificada, as SPIONs A100 e C300 são consideradas bons aditivos antidesgaste, com redução no volume de material removido em torno de 50% e 40%, respectivamente.

Enquanto que as SPIONs B200 tiveram um desempenho indesejável, aumentando o desgaste por volta de 10%. Isso pode ter acontecido possivelmente, ou pela a formação de *clusters* (conglomerados de nanopartículas), ou na aderência das SPIONs aos debris, que atuaram como partículas abrasivas, desenvolvendo o mecanismo de abrasão predominantemente por micro-corte, como observado nas imagens da Tabela 16, refletindo negativamente nas propriedades tribológicas. Esse mesmo efeito foi encontrado por Addullah et al., (2014) em nanopartículas de óxido de alumínio, denominado de “*ploughing effect*”.

Através das imagens por microscopia eletrônica de varredura (ver Figura 45) é visualmente perceptível que as marcas de desgaste do par tribológico obtidas para o óleo puro apresentam dimensões maiores em comparação com as dos óleos aditivados A100 e C300, confirmando os valores satisfatórios da Tabela 13. Apesar de pelas imagens as marcas obtidas com as SPIONs A100 serem de tamanhos maiores do que as de SPIONs C300, no quantitativo de redução do volume removido a informação é contrária, tal contradição é explicada pelo fato dos ensaios terem sido realizados em triplicata, e foi preferível comparar com as imagens de maiores dimensões.

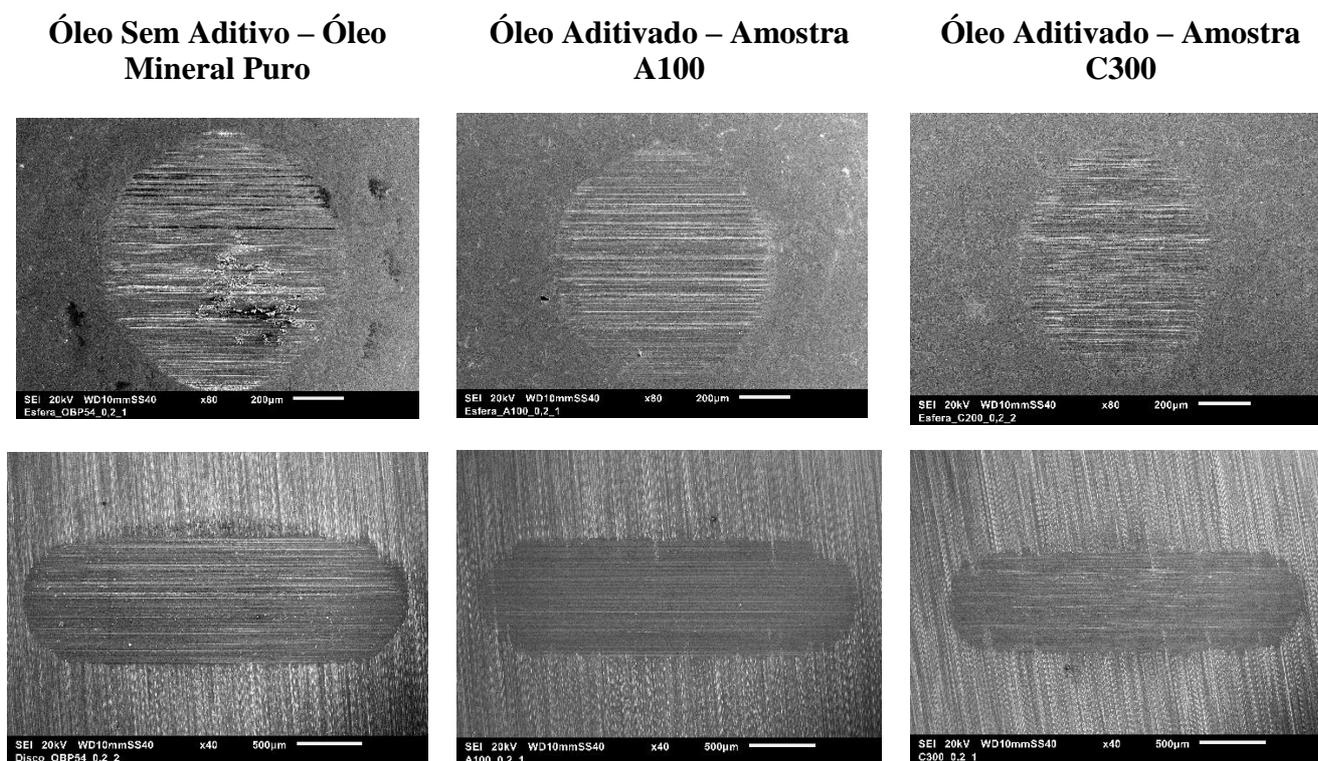
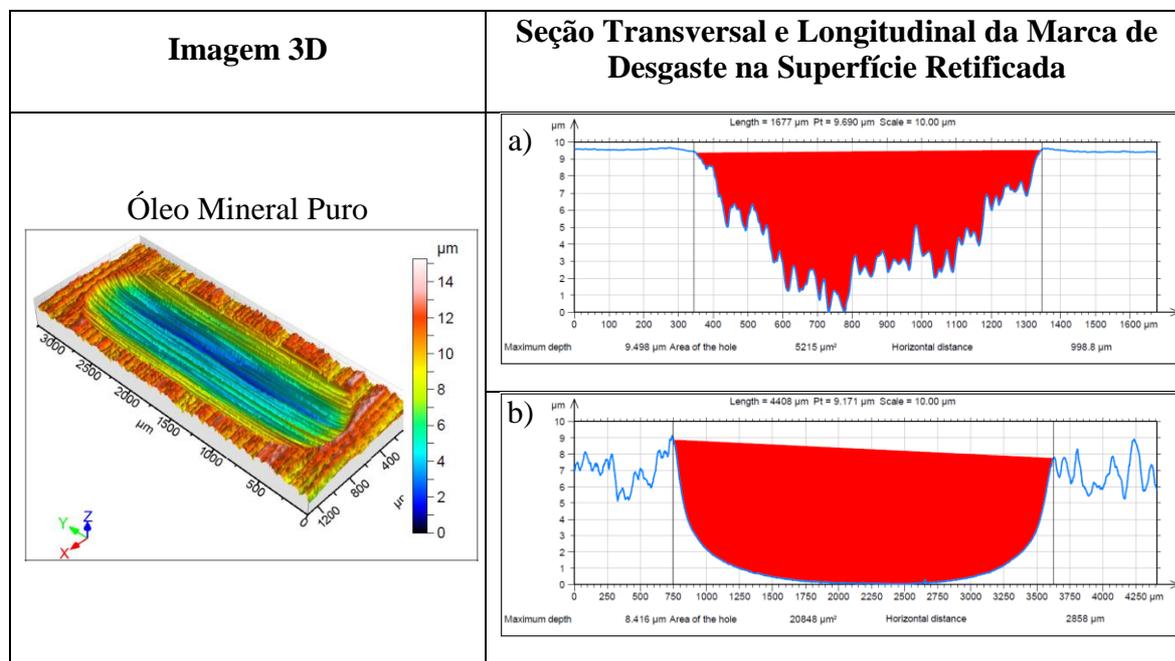
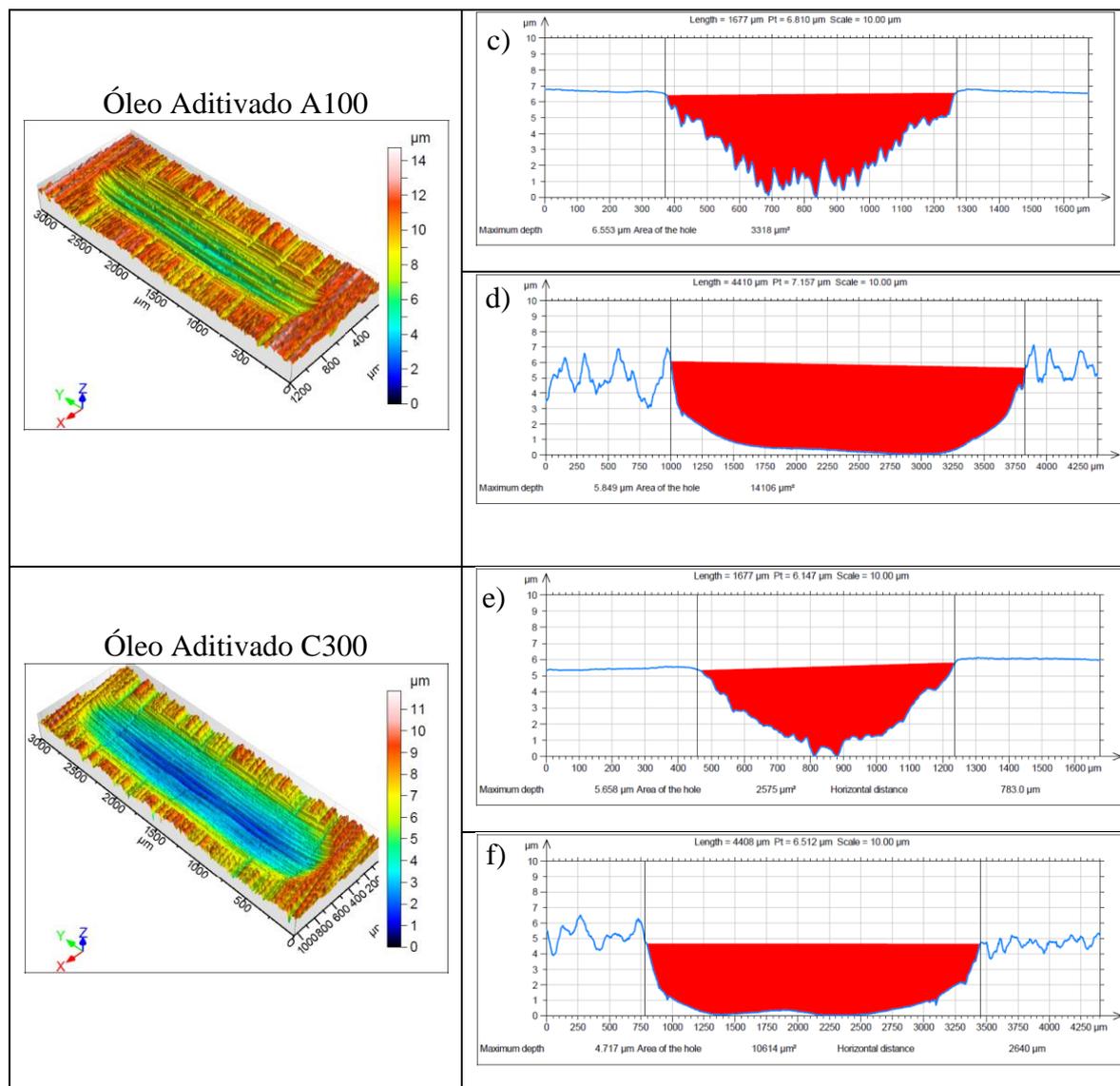


Figura 45: Comparação entre as imagens feitas no MEV das marcas de desgastes do par tribológico obtidas com os óleos aditivados A100 e C300 e o óleo puro na superfície retificada.

Nas imagens topográficas 3D feitas (ver Tabela 14) por interferometria e nas imagens de MEV da Tabela 16 é claramente visível a marca de desgaste do óleo sem aditivos mais profunda que as dos óleos aditivados A100 e C300, com riscos mais agressivos e fortes, como é evidenciado no perfil transversal a marca. Mostrando nitidamente uma irregularidade na superfície desgastada e um maior volume removido, comprovado pelos valores da Tabela 13, causado pelo mecanismo de abrasão, através do processo de micro-corte com algumas regiões de deformações plásticas. Em contrapartida, no perfil transversal a marca gerada pelo óleo com aditivos C300 é possível ver a atenuação desses riscos e uma menor quantidade de material removido, propondo realmente a idéia de polimento pela as SPIONs, que minimizaram o processo de abrasão e diminuíram o desgaste. No caso das SPIONs A100, o perfil da seção transversal se assemelha ao obtido com óleo sem aditivos, só que com menos volume de material removido e com sulcos menos profundos. Já comparando estas com o perfil das SPIONs C300, apresentaram riscos mais suaves na superfície interna da trilha devido a influência do tamanho da nanopartícula, discutida na seção anterior.

Tabela 14: Imagens da topografia e medições das seções transversais e longitudinais das marcas de desgaste, na condição de superfície retificada, para o a) e b) óleo puro e óleos aditivado c) e d) A100 e e) e f) C300.

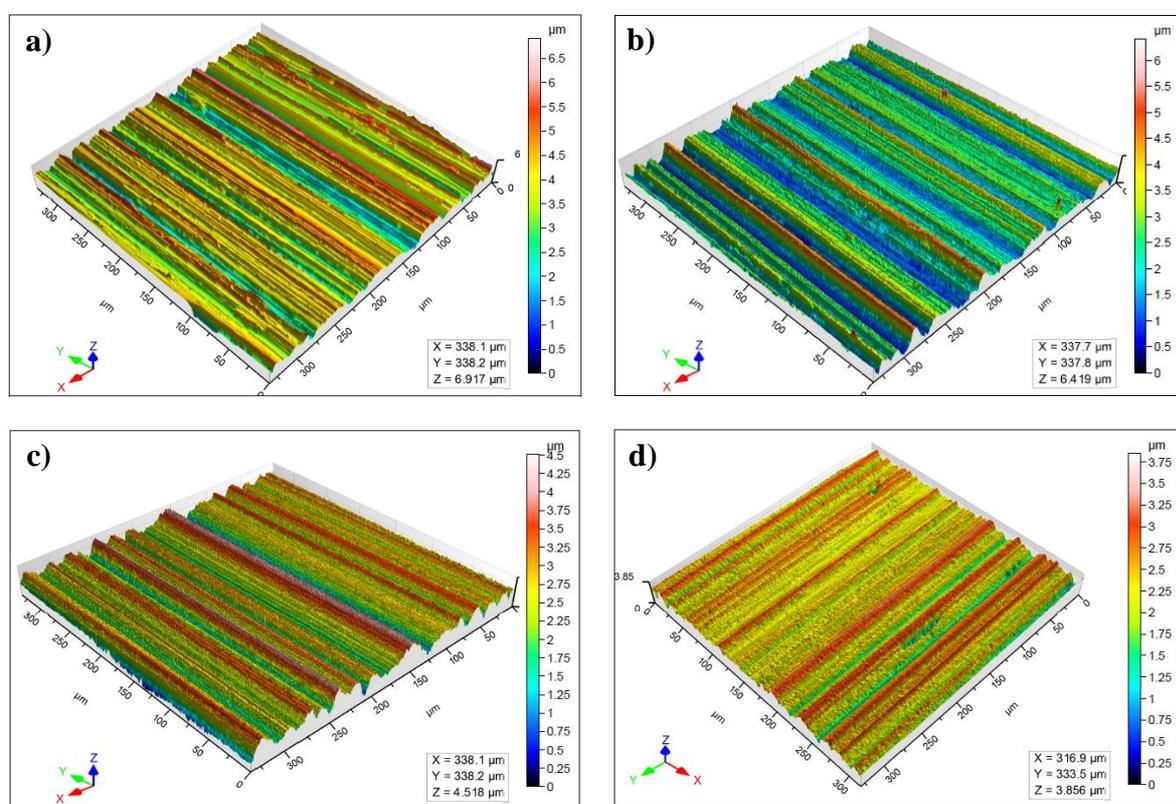




Logo, a fim de fazer uma análise da superfície interna à marca de desgaste, foram feitas medidas de rugosidade dentro da trilha, descritas na Tabela 15. A partir dos resultados encontrados, para o óleo puro a rugosidade da superfície aumenta após o ensaio, situação contrária aos óleos aditivados, que apresentam ΔS_q positivo, demonstrando ser uma superfície com riscos topográficos mais suaves e que de fato as SPIONs influenciam diretamente nas propriedades tribológicas, reduzindo o atrito e desgaste. Autores como Kao e Lin (2009) e Wu (2007) também chegaram a mesma conclusão com nanopartículas de óxido de titânio. Uma visão topográfica das superfícies medidas podem ser confrontadas na Figura 46.

Tabela 15: Rugosidade da superfície retificada do disco antes e depois do ensaio tribológico.

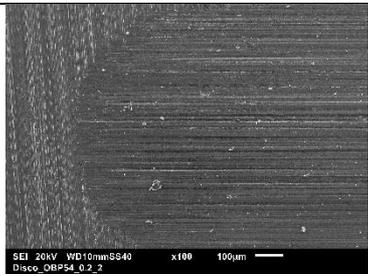
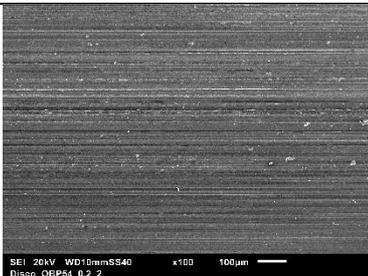
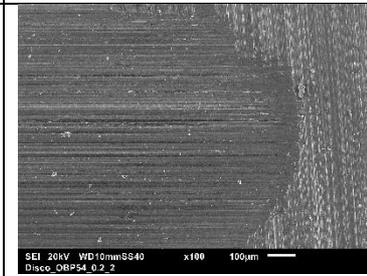
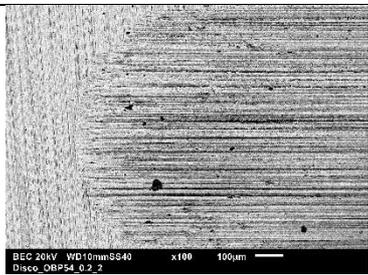
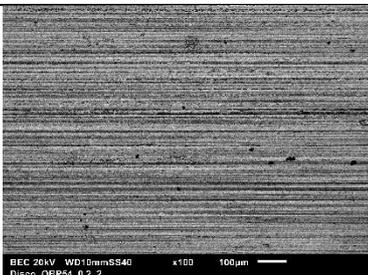
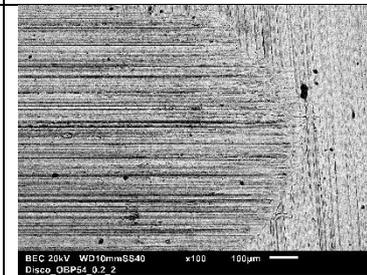
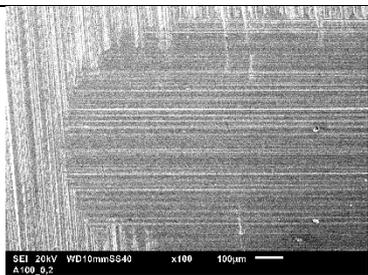
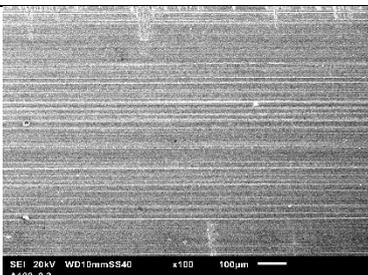
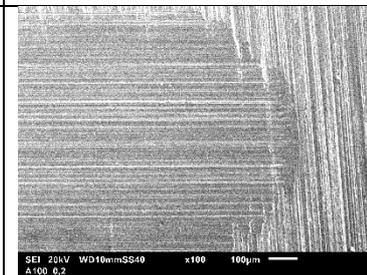
	Óleo Mineral Puro		Óleo Aditivado – Amostra A100		Óleo Aditivado – Amostra C300	
	<i>Antes do Ensaio</i>	<i>Depois do Ensaio</i>	<i>Antes do Ensaio</i>	<i>Depois do Ensaio</i>	<i>Antes do Ensaio</i>	<i>Depois do Ensaio</i>
S_q (μm)	0,82 ± 0,06	0,84 ± 0,01	0,88 ± 0,04	0,70 ± 0,03	0,83 ± 0,02	0,40 ± 0,01
ΔS_q (μm)	-0,02		0,18		0,43	

**Figura 46:** Imagens por interferometria das superfícies do disco a) antes do ensaio e após o ensaio com o b) óleo puro, c) aditivado com a amostra A100 e d) aditivado com a amostra C300.

Para a validação dos supostos mecanismos de atuação das SPIONs na lubrificação, foram feitos EDS nas marcas de desgaste dos discos, sendo detectados os elementos químicos presentes na liga do disco (Si, Mn, Cr, Mo e V), compatíveis com os valores estipulados pelo fabricante, Oxigênio (O) e Ferro (Fe) oriundos da formação de camadas de óxido sobre a superfície atritada e/ou aderência das SPIONs. Comparando a porcentagem dos elementos químicos das amostras do óleo puro com as do óleo aditivado A100 e C300 na Tabela 17,

percebe-se uma maior porcentagem de ferro e menor de oxigênio nas marcas de desgaste do óleo com aditivos. Essa tendência se deu porque com as SPIONs depositadas nos vales, diminuiu-se a rugosidade da superfície, aumentando a área de contato e diminuindo as pressões de contato, e conseqüentemente a temperatura, minimizando assim as reações triboquímicas entre os materiais do par tribológico. O que não evitou a formação de óxido, apenas gerou em menor quantidade, como vista nas imagens de MEV da Tabela 16 e os mapas de EDS da Figura 47.

Tabela 16: Imagens de MEV da borda direita, centro e borda esquerda da marca de desgaste do disco.

	Borda Esquerda	Centro	Borda Direita
Óleo Mineral Puro			
			
Óleo Aditivado –			

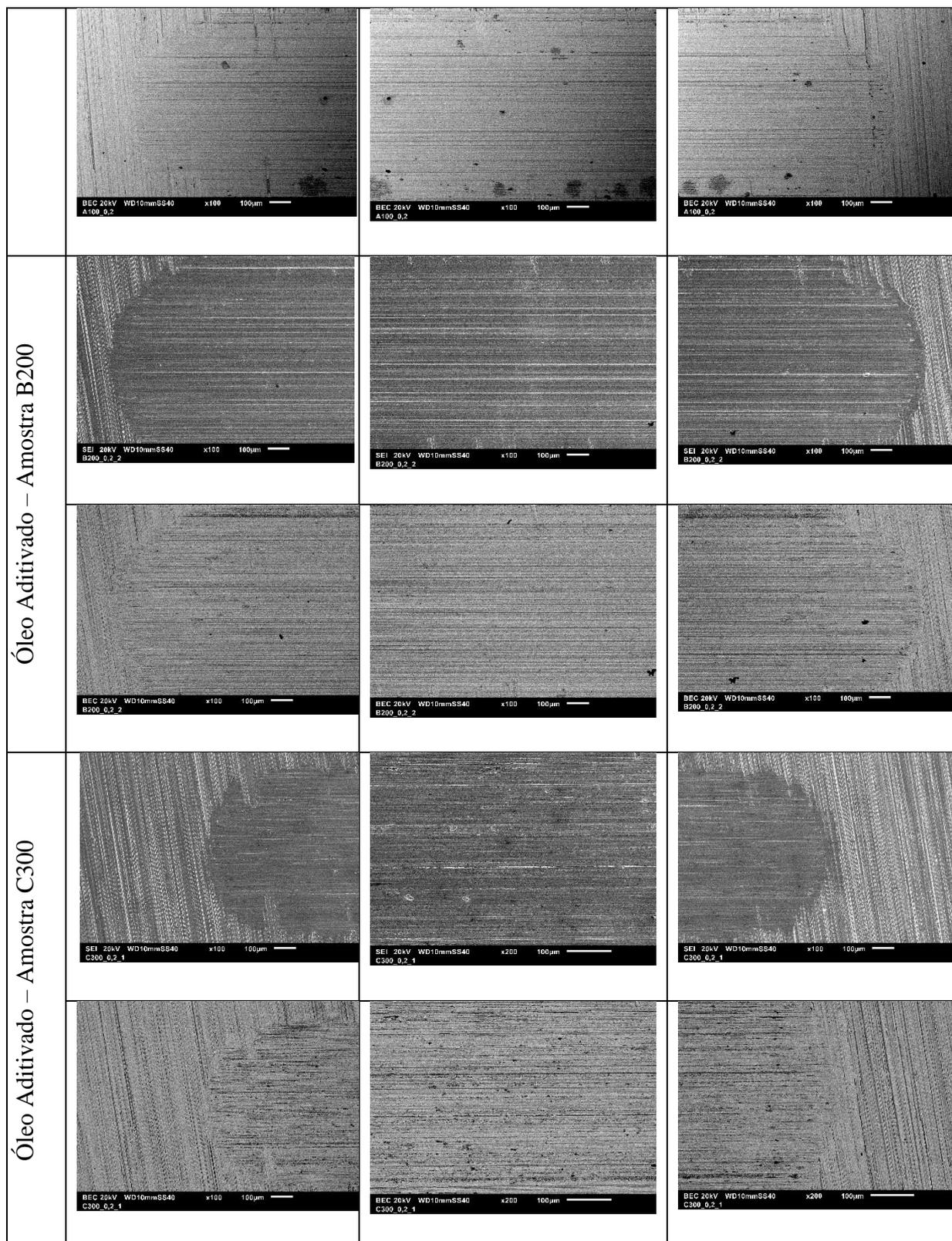


Tabela 17: Composição química fornecida pelo EDS feita marca de desgaste do disco na condição retificada.

% Composição Química							
	O	Si	V	Cr	Mn	Fe	Mo
Óleo Puro	6,70	1,54	0,87	5,29	0,31	83,76	1,54
A100	3,17	1,53	0,86	5,25	0,37	87,37	1,45
B200	3,22	1,49	0,85	5,14	0,36	87,44	1,50
C300	2,35	1,83	0,96	5,62	0,45	87,59	1,21

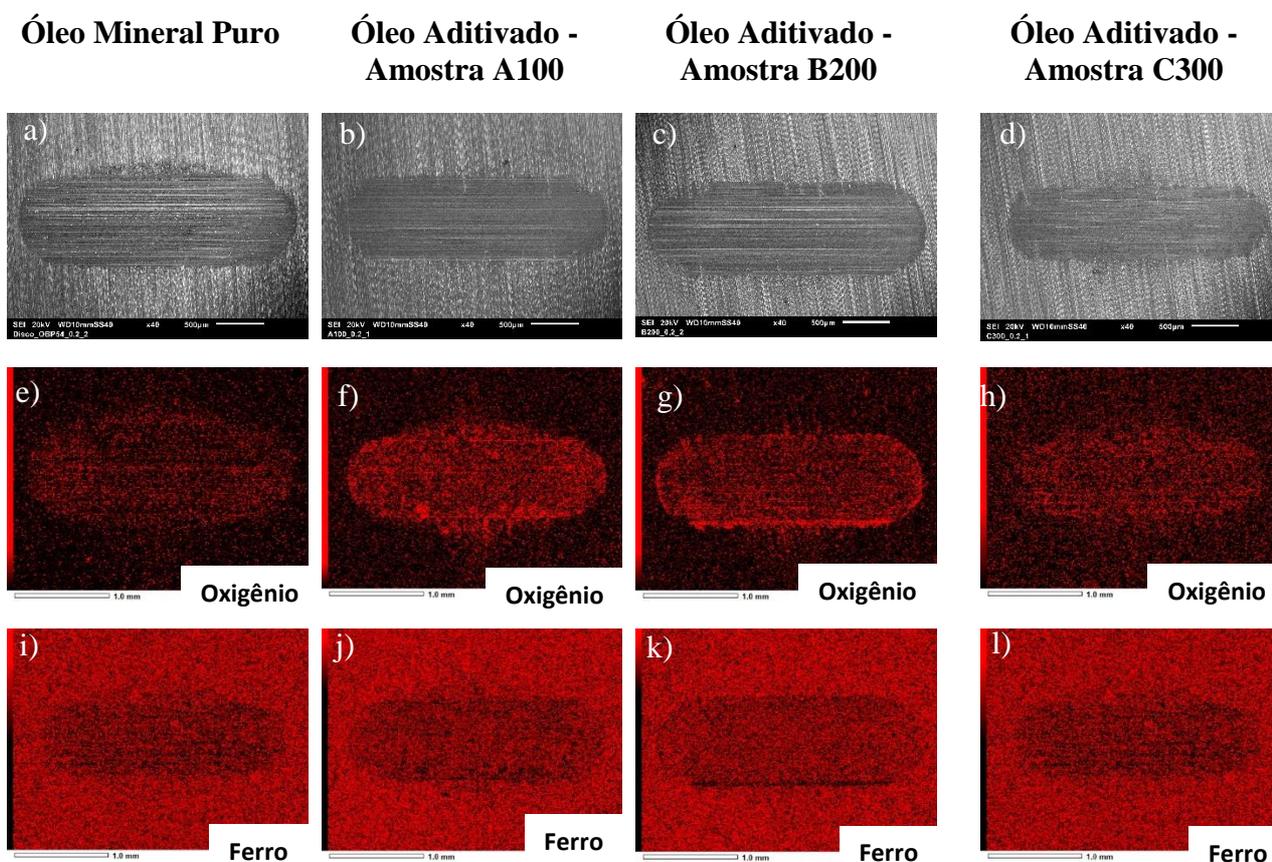


Figura 47: Mapas de EDS na condição de superfície retificada dos elementos químicos Oxigênio e Ferro para: a), e) e i) óleo puro; b), f) e j) óleo aditivado A100; c), g) e k) óleo aditivado B200; d), h) e l) óleo aditivado C300.

Portanto, para a identificação dessas camadas de óxidos formadas foram feitas análises por espectroscopia Raman, que detectaram picos característicos de hematita e magnetita em todos as situações, como observa-se nos espectros representados na Figura 48. Os picos (218), (291), (407) e (1312) pode-se dizer serem picos de hematita e o pico (655) de magnetita, pois segundo a literatura os picos de referência são (220), (289), (404) e (1310) para a hematita e

(670) para a magnetita (SOLER et al., 2007). Logo, partindo dessa premissa é plausível afirmar que como foram verificadas a formação dos mesmos óxidos, pode-se atribuir a redução do COF e de desgaste ao filme físico das SPIONs.

No que tange ao efeito indesejável das SPIONs B200, é possível identificar nas imagens de MEV da Tabela 16 sulcos bem marcantes, o que propõe o mecanismo de partícula dura por parte das nanopartículas como discutido anteriormente, não se mostrando bons aditivos redutores de atrito e antidesgaste para a dada topografia.

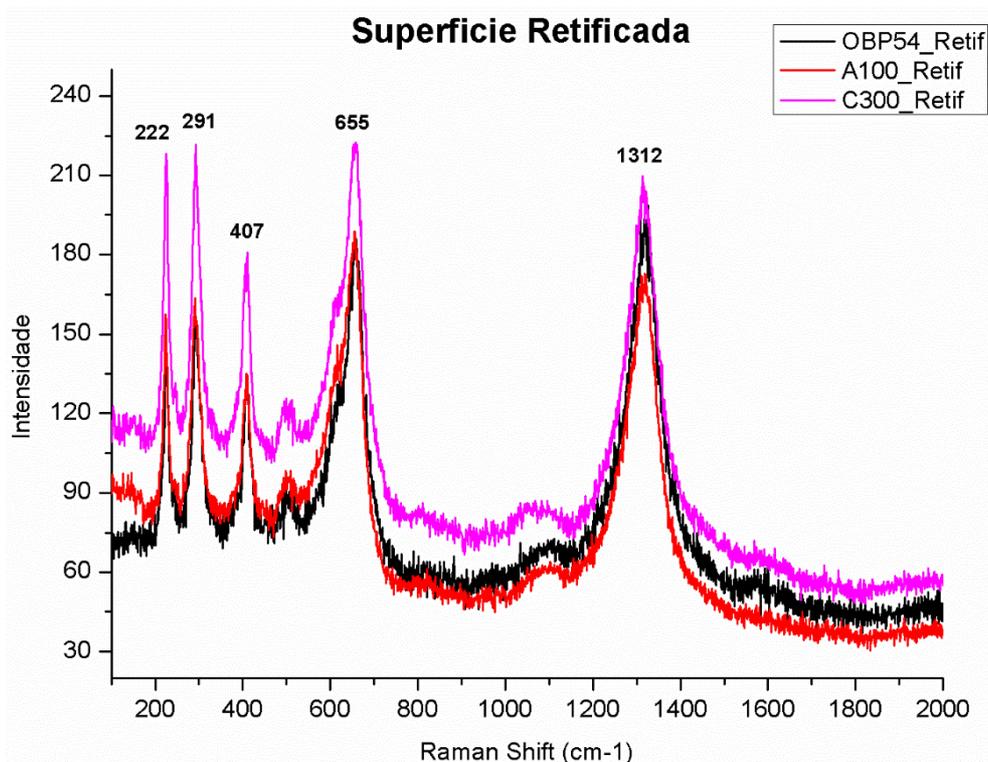


Figura 48: Gráfico comparando os espectros pontuais das camadas de óxido dos óleos A100, C300 e puro obtidos com a espectroscopia Raman para a superfície retificada.

5.1.7. Efeito das SPIONs no Desgaste em superfície lixada

Na condição de superfície lixada, também foram feitas análises por interferometria, a fim de quantificar o volume removido e dimensionar as marcas de desgaste. A Tabela 18 expõe os valores médios medidos para cada óleo aditivado com as SPIONs, comparando seus resultados com os do óleo puro.

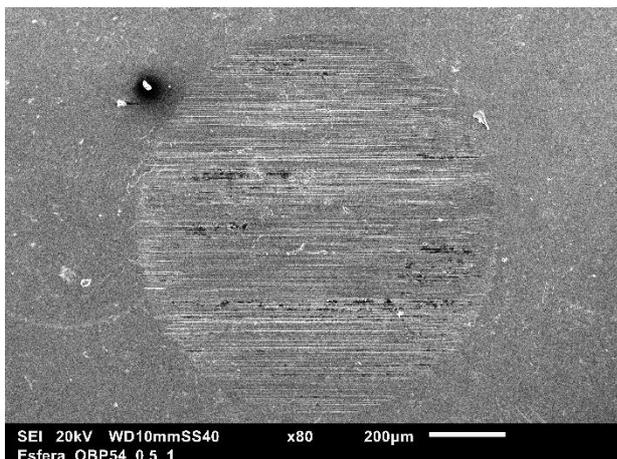
Tabela 18: Medidas das marcas de desgaste obtidas por interferometria em ensaios de triplicata para a superfície lixada.

	Óleo Base	Desvio Padrão	A100	Desvio Padrão	% Redução	B200	Desvio Padrão	% Redução	C300	Desvio Padrão	% Redução
Lx (µm)	866,2	97,87	753,20	1,84	4,36	902,60	18,75	-4,20	771,80	27,26	1,58
Ly (µm)	2728,33	118,39	2609,50	13,44	13,05	2783,67	11,85	-2,03	2685,33	35,44	10,90
Volume Removido (10⁶ µm)	6,06	0,85	4,19	0,005	30,70	9,17	0,53	-51,43	6,66	0,43	-10,06

De acordo com os resultados alcançados para o coeficiente de atrito na superfície lixada, o lubrificante A100 foi o que teve melhor resposta, condizendo também com os valores exibidos na Tabela 18 para a quantificação do volume removido, com redução por volta de 30% do desgaste. Nas imagens por microscopia eletrônica de varredura, as marcas de desgaste do par esfera-disco com o óleo A100 apresentam dimensões inferiores ao óleo sem aditivos, facilmente observado na Figura 49. Entretanto, apesar de marcas menores, também é visto riscos intensos na marca da esfera e no disco, caracterizando um forte mecanismo de abrasão com o processo predominante por micro-corte. Ao longo da marca de desgaste do disco também é visto alguns arrancamentos de material, possíveis adesões de debris e/ou SPIONs, que depois foram removidas.

Os óleos B200 e C300 não mostraram bons desempenhos para esta condição de superfície, aumentando o desgaste em torno de 50% e 10%, respectivamente. A superfície lixada em relação a retificada, possui rugosidade menor e com certeza influenciou na atuação das nanopartículas, já que na superfície mais rugosa as SPIONs C300 de tamanho maior em relação a A100 desenvolveu melhor performance. Já as SPIONs B200 não obtiveram êxito em nenhuma das duas condições superficiais, devido a sua larga distribuição de tamanho ou formação de aglomerados, que pode ter influenciado na sua atuação como partícula abrasiva.

Óleo Sem Aditivo - Óleo Mineral Puro



Óleo Aditivado – Amostra A100

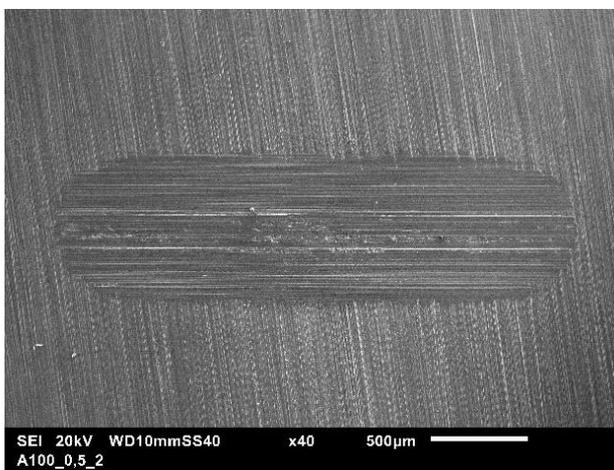
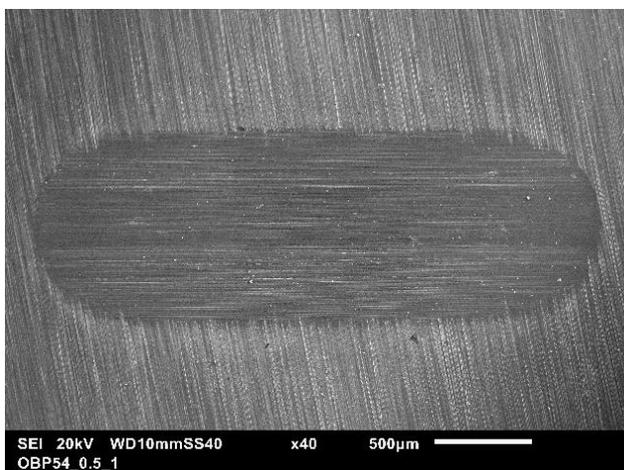
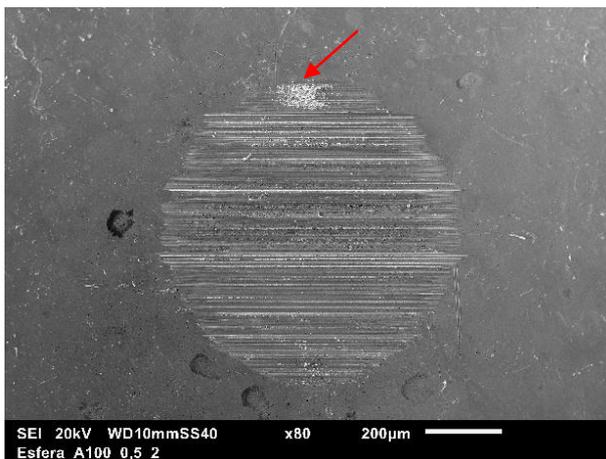
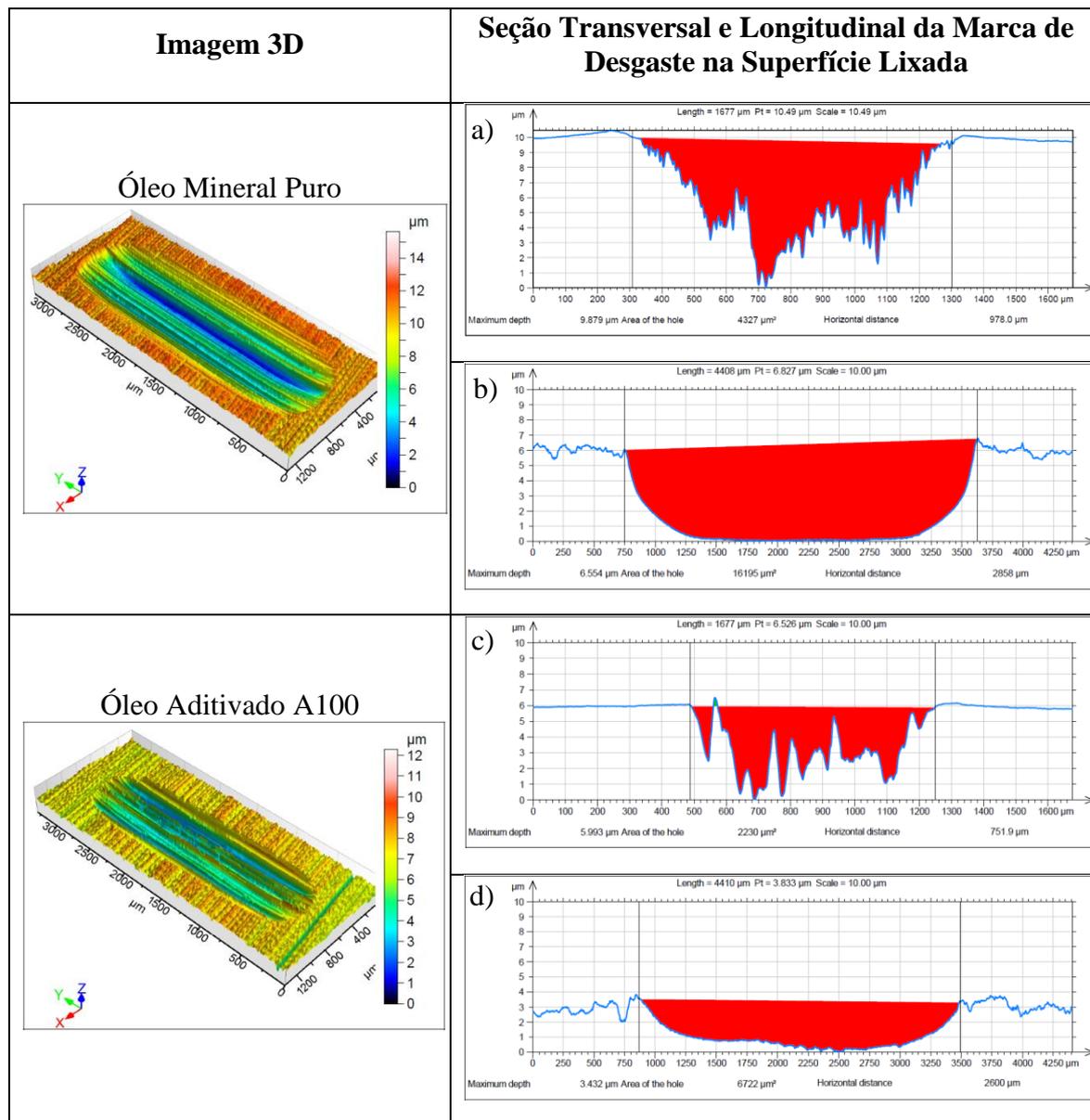


Figura 49: Comparação entre as imagens feitas no MEV das marcas de desgastes obtidas com o óleo A100 e puro na superfície lixada.

Atestando o que já havia sido comentado, a marca de desgaste sem o aditivo indica maiores dimensões geométricas, incluindo profundidade, e conseqüentemente maior volume removido do que o óleo A100, reafirmados na Tabela 19, pela a imagem 3D da pista, pelos perfis transversais e longitudinais às marcas em uma perspectiva visual. Essa irregularidade no perfil transversal à marca do óleo A100 é proveniente dos arrancamentos mostrados nas imagens de MEV da Tabela 20, pois como se pode observar, os riscos topográficos da marca do óleo puro são mais tênues do que os do óleo A100. Logo, de maneira geral para a superfície lixada, o desgaste quantitativamente causado pelo o óleo com aditivos A100 foi menor, porém a superfície desgastada apresentou indícios de mecanismos indesejáveis ao tribossistema.

Tabela 19: Imagens da topografia e medições das seções transversais e longitudinais das marcas de desgaste na condição de superfície lixada, para o a) e b) óleo puro e c) e d) óleo aditivado A100.



Através das imagens de MEV da Tabela 20 é possível notar uma fina camada de óxido sobre a marca de desgaste, comprovada por EDS através da composição química mostrada na Tabela 21 e seus respectivos mapas na Figura 50, identificando os mesmos elementos já citados. Os resultados obtidos foram análogos ao discutidos na seção anterior, com teor de ferro mais alto e oxigênio mais baixo para o óleo com aditivos. Seguindo o mesmo raciocínio de que quanto menor foi a quantidade de oxigênio, melhor foi a atuação das SPIONs como nanoaditivo antidesgaste, ratificando a ideia de menores reações triboquímicas e assim menos formação de camadas de óxido.

Para fins de caracterização dessas camadas, também são identificadas a presença das fases da hematita e magnetita nas duas situações avaliadas, como se pode ver no gráfico da Figura 51, o que sugere a redução do COF e desgaste atribuídas a película física das SPIONs.

Tabela 20: Imagens de MEV da borda direita, centro e borda esquerda da marca de desgaste do disco.

	Borda Esquerda	Centro	Borda Direita
Óleo Mineral Puro			
Óleo Aditivado – Amostra A100			

Tabela 21: Composição química fornecida por EDS feita na marca de desgaste do disco na condição lixada.

% Composição Química							
	O	Si	V	Cr	Mn	Fe	Mo
Óleo Puro	6,00	1,51	0,87	5,12	0,36	84,56	1,58
A100	3,91	1,63	0,94	5,48	0,37	86,53	1,14
B200	4,94	1,52	0,85	5,15	0,39	85,75	1,40
C300	4,25	1,62	0,90	5,36	0,41	86,40	1,07

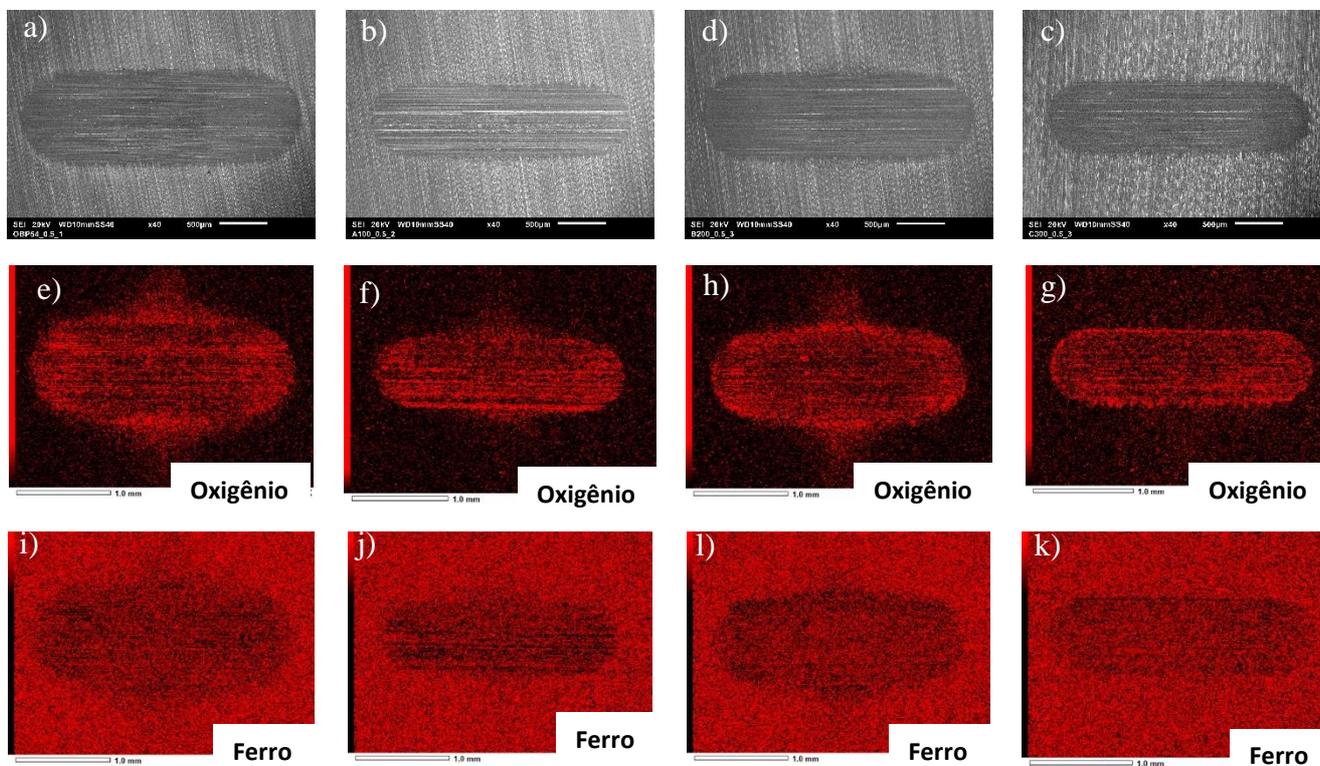
Óleo Mineral Puro**Óleo Aditivado -
Amostra A100****Óleo Aditivado -
Amostra B200****Óleo Aditivado -
Amostra C300**

Figura 50: Mapas de EDS na condição de superfície retificada dos elementos químicos Oxigênio e Ferro para: a), e) e i) óleo puro; b), f) e j) óleo aditivado A100; c), g) e k) óleo aditivado B200; d), h) e l) óleo aditivado C300.

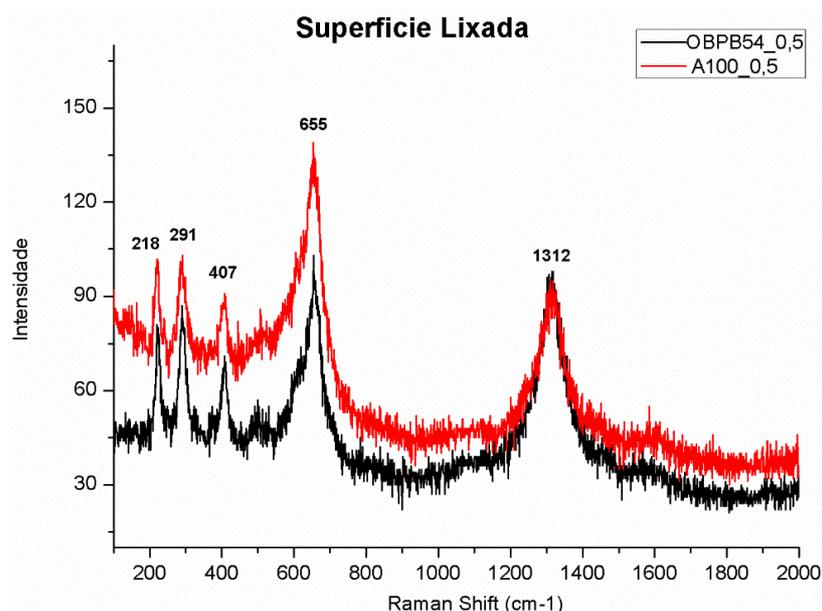


Figura 51: Gráfico comparando os espectros pontuais das camadas de óxido dos óleos A100 e puro obtidos com a espectroscopia Raman para a superfície retificada.

Embasado no que já foi visto, pode-se deduzir que o mecanismo de atuação das SPIONs A100 nesta condição de superfície lixada também tenha sido pelo efeito de polimento. Porém, quando aumentou-se a carga para 150 N e 250 N, o COF igualou-se ao óleo sem aditivos, pois como na superfície lixada os vales são menos profundos do que na retificada, é possível considerar que a camada de depósitos seja mais superficial do que aquela formada na superfície retificada. E assim, quando a carga foi elevada propiciou-se a formação de partículas adesivas, que geraram os arrancamentos observados. Quando a carga diminuiu, a película física das SPIONs formada sobre a superfície, volta a minimizar o contato direto entre as asperezas, diminuindo o atrito.

5.1.8. Efeito das SPIONs no Desgaste em superfície polida

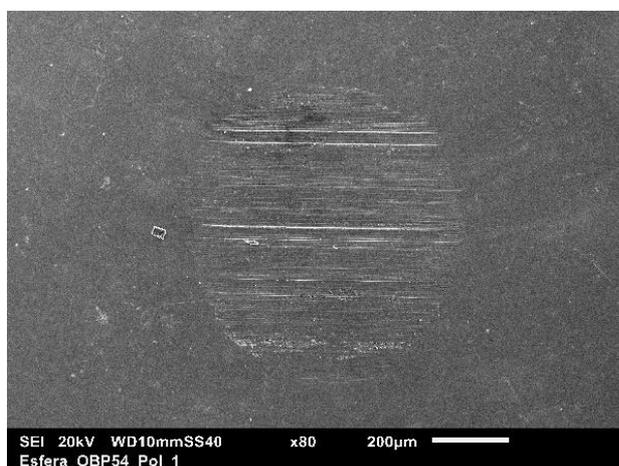
De forma análoga as duas condições topográficas anteriormente discutidas, na superfície polida também foi feita uma caracterização por interferometria. Na Tabela 22 segue os valores médios de quantidade de volume removido e dimensões da marca de desgaste do disco.

Tabela 22: Medidas das marcas de desgaste obtidas por interferometria em ensaios de triplicata para a superfície polida.

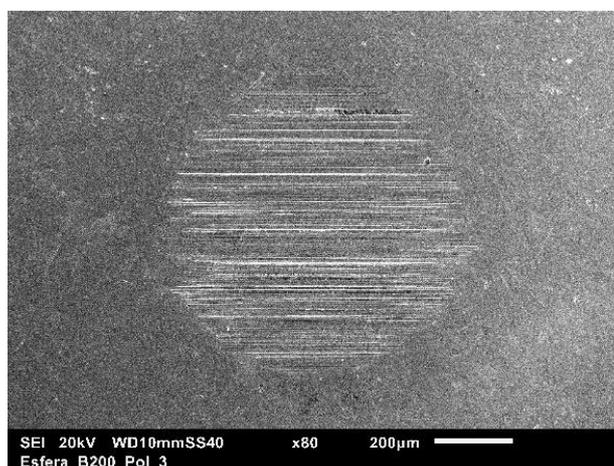
	Óleo Base	Desvio Padrão	A100	Desvio Padrão	% Redução	B200	Desvio Padrão	% Redução	C300	Desvio Padrão	% Redução
Lx (µm)	664,37	15,67	784,35	16,48	-18,06	709,43	60,10	-1,60	753,2	20,22	-13,37
Ly (µm)	2558	51,86	2681	19,80	-4,81	2599	53,78	-6,78	2582,5	53,03	-0,96
Volume Removido (10⁶ µm)	4,44	0,45	4,84	0,19	-9,00	3,18	0,82	28,30	5,76	0,47	-29,88

Contrastando ao que se debateu nas duas condições topográficas anteriores, para a superfície polida quem teve melhor resposta de acordo com os valores da Tabela 22 foram as SPIONs B200, diminuindo o desgaste em 28%, apesar de não ter tido uma influência positiva na redução do COF e apresentar marcas de desgaste da esfera e do disco com o óleo B200, visualmente maiores que as do óleo puro (ver Figura 52). Enquanto que, as SPIONs A100 e C300 aumentaram o desgaste em torno de 10% e 30%, respectivamente.

Óleo Sem Aditivo - Óleo Mineral Puro



Óleo Aditivado – Amostra B200



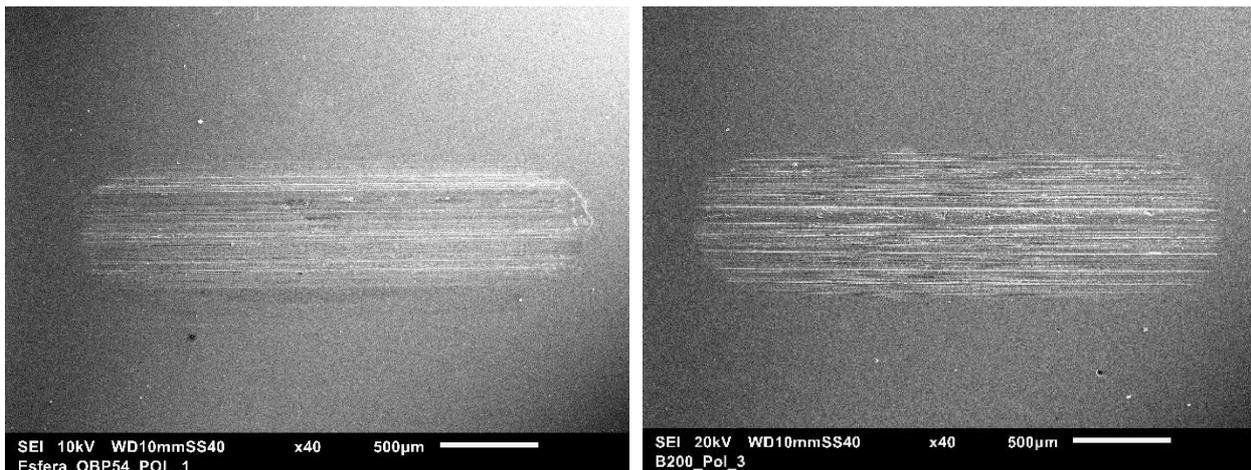
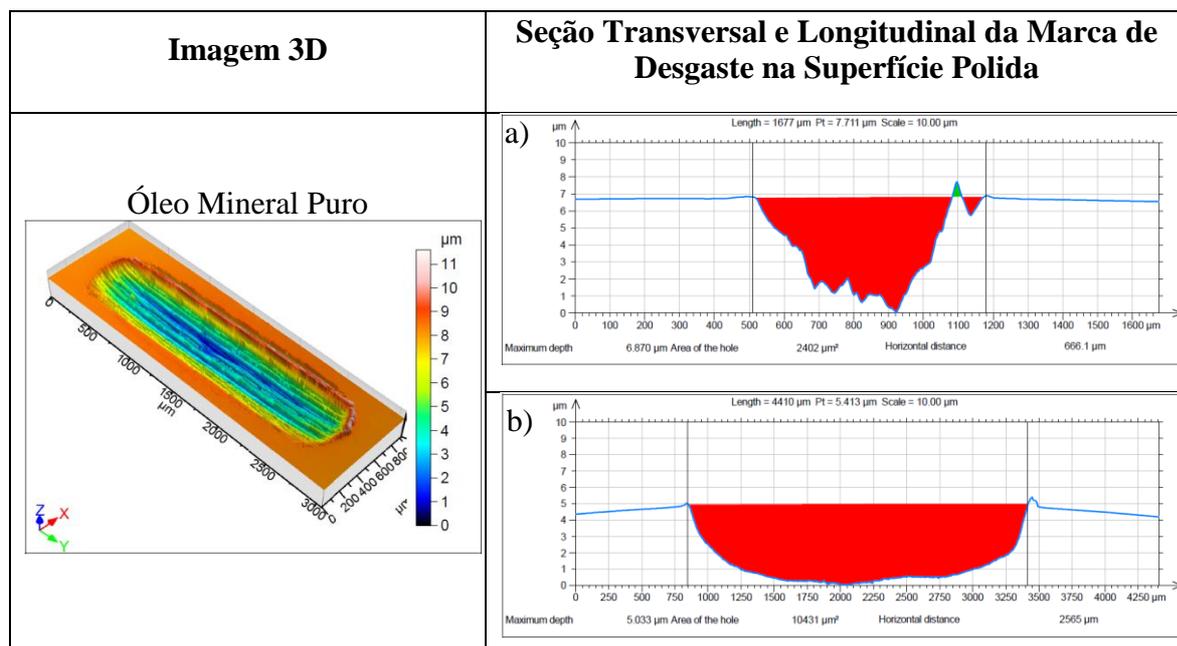
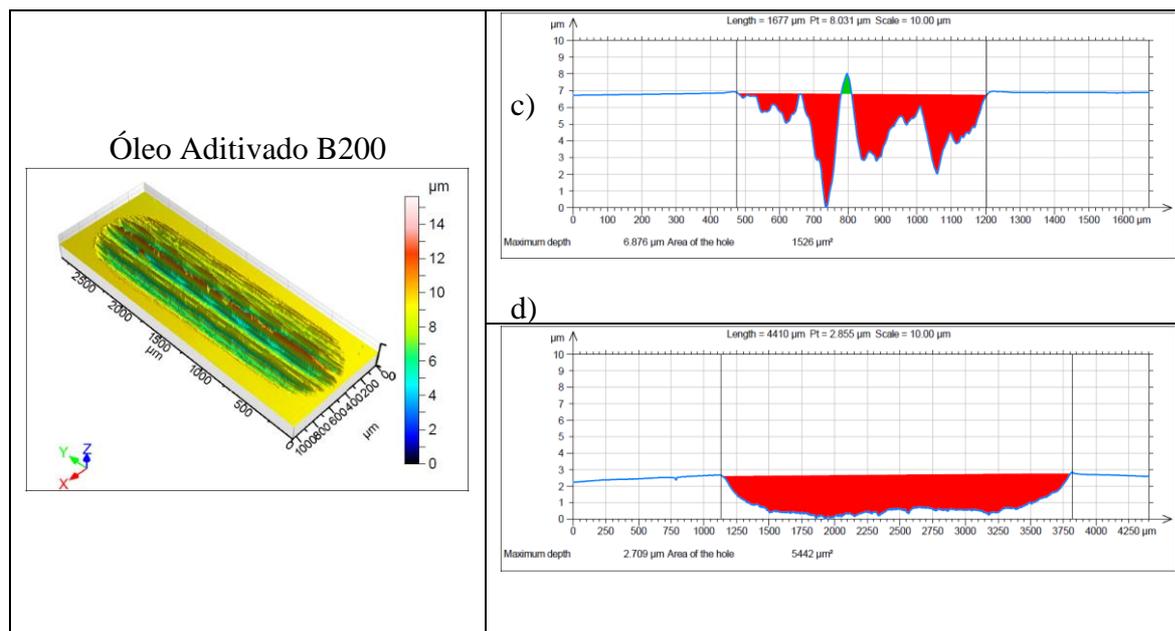


Figura 52: Comparação entre as imagens feitas no MEV nas marcas de desgastes obtidas com o óleo B200 e puro na superfície polida.

A partir do perfil transversal e longitudinal à marca por interferometria, visto na Tabela 23, é notável uma remoção menor de material com o óleo aditivado B200, confirmando os valores da Tabela 22. A irregularidade do perfil transversal do óleo B200, é devido aos arrancamentos indicados nas imagens de MEV da Tabela 24, pois comparando o perfil com a região citada, é perceptível que o vale mais profundo é justamente na região dos arrancamentos.

Tabela 23: Imagens da topografia e medições das seções transversais e longitudinais das marcas de desgaste na condição de superfície polida, para o a) e b) óleo puro e c) e d) óleo aditivado B200.





A redução no desgaste com o óleo aditivado B200 pode ser explicado pela atuação das SPIONs por rolamento, pois de acordo com a caracterização das nanopartículas por MET, sabe-se que as SPIONs B200 possui uma larga distribuição de tamanho, e provavelmente as partículas de tamanho maiores atuaram como nanoesferas, invertendo o atrito deslizante em rolamento, o que justificaria o atrito menor nas cargas iniciais. Porém, ao ser exercida as maiores cargas, essas nanoesferas perderam seu formato esférico e a capacidade de atuar como “esferas de rolamento”, transformando-se em partículas abrasivas e/ou se aderindo aos *debris*, que causaram os arrancamentos indicados nas imagens do MEV. Logo, com a superfície danificada e com as SPIONs deformadas, aumentou-se o COF quando retornou para as cargas iniciais, sendo superior ao óleo sem aditivos, que também mostrou alguns pequenos arrancamentos, no entanto em proporções bem menores, confirmando de fato as SPIONs terem atuado como um particulado abrasivo.

No caso, das SPIONs A100 e C300 foi observado um aumento no desgaste em geral, apesar de nas menores cargas estas últimas terem apresentado o melhor coeficiente de atrito. Baseado nas imagens de MEV da Tabela 24, é nítido que as SPIONs C300 foram as que causaram o desgaste mais severo entre os três óleos manipulados, com um forte processo de adesão, gerando os arrancamentos detectados nas imagens analisadas, possivelmente acontecido quando aumentou-se a carga. Tais aspectos só foram observados nos casos dos óleos manipulados, o que implica ter sido ocasionado pela presença das nanopartículas no óleo. Situação semelhante é identificada nas marcas de desgaste das SPIONs A100, só que

com menos intensidade obviamente justificada por serem nanopartículas menores. Constatando não serem bons aditivos antidesgaste para a condição de superfície polida.

Tabela 24: Imagens de MEV da borda direita, centro e borda esquerda da marca de desgaste do disco.

	Borda Esquerda	Centro	Borda Direita
Óleo Mineral Puro			
Óleo Aditivado – Amostra A100			
Óleo Aditivado –			

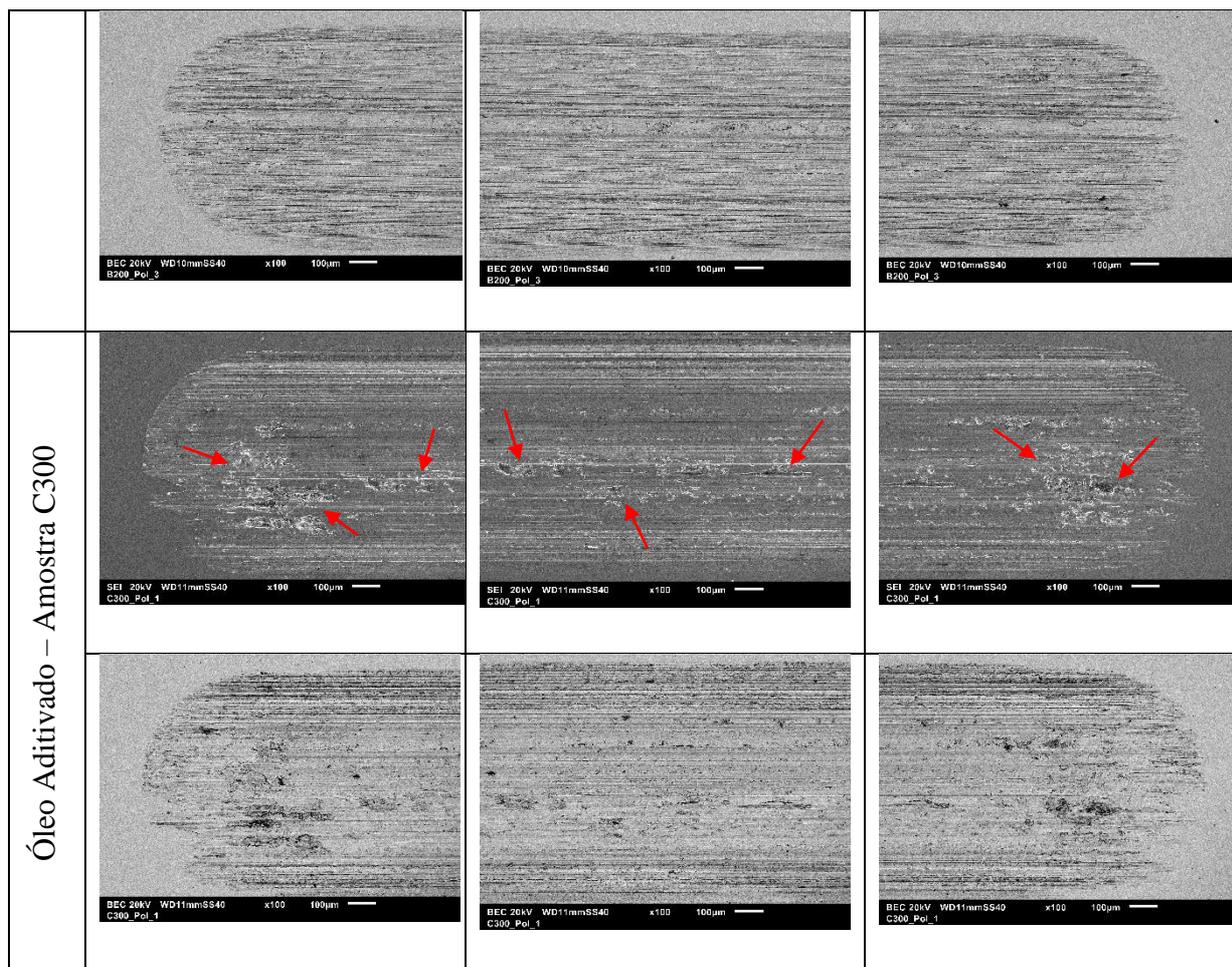


Tabela 25: Composição química fornecida por EDS feita na marca de desgaste do disco na condição polida.

% Composição Química							
	O	Si	V	Cr	Mn	Fe	Mo
Óleo Puro	2,65	1,60	0,94	5,43	0,42	87,87	1,09
A100	2,75	1,66	0,97	5,53	0,40	87,68	1,01
B200	2,77	1,60	0,90	5,47	0,37	87,89	1,00
C300	2,06	1,66	0,97	5,55	0,37	88,37	1,01

Analisando os percentuais dos elementos químicos encontrados pelo EDS da Tabela 25, percebe-se níveis de oxigênio próximos para quase todos os casos estudados. Pois, como a superfície polida apresenta uma rugosidade menor, sua área de contato real é maior em relação as demais superfícies avaliadas, gerando menores pressões de contato e consequentemente menores reações triboquímicas, por isso o teor de oxigênio para o óleo

puro ficou por volta de 2,65%, enquanto nas demais condições foi superior a 6%. No entanto, os níveis de oxigênio para o óleo aditivado A100 e B200 ficaram bem próximos do óleo puro, pois como ficou evidenciado que as SPIONs não foram eficientes como nanoaditivos, torna-se um resultado esperado. No caso das SPIONs C300, que também não se mostrou um bom aditivo antidesgaste, a redução do teor de oxigênio foi devido aos fortes arrancamentos de material, uma vez que na Figura 53h é observado nessa região a menor concentração de oxigênio, sendo nítida sua concentração apenas nas bordas das marcas, diferentemente da marca do óleo sem aditivos, que se mostra bem mais distribuído.

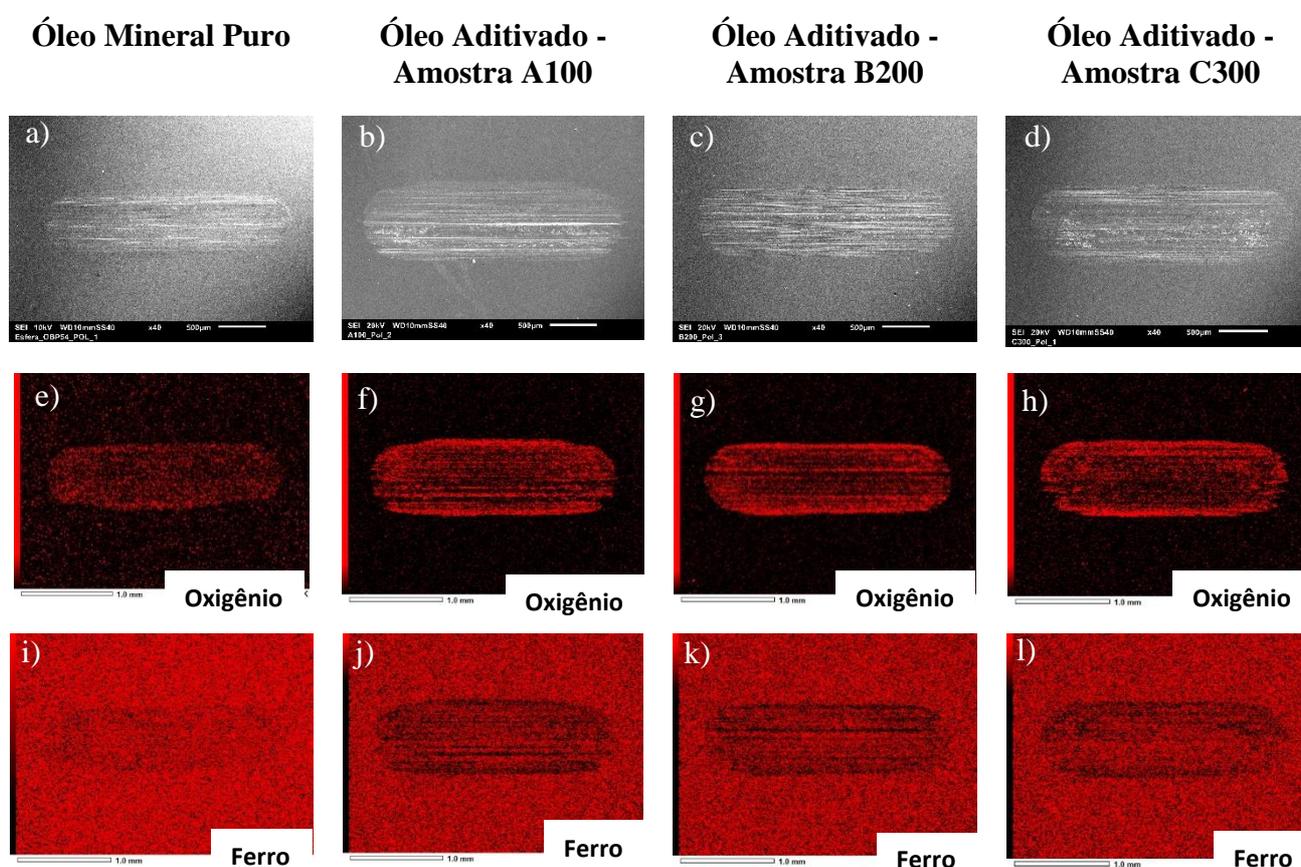


Figura 53: Mapas de EDS na condição de superfície polida dos elementos químicos Oxigênio e Ferro para: a), e) e i) óleo puro; b), f) e j) óleo aditivado A100; c), g) e k) óleo aditivado B200; d), h) e l) óleo aditivado C300.

5.1.9. Influência da rugosidade no efeito das SPIONs

Sabe-se que a rugosidade é um parâmetro de forte influência no desgaste em qualquer que seja a condição de operação de um tribossistema, seja em atrito seco ou molhado. No caso desta pesquisa, trabalhou-se com o atrito molhado, e para o óleo puro se estabeleceu a relação

da quantidade de volume removido diretamente proporcional a rugosidade da superfície, o que era de se esperar. Visto que, quanto maior a rugosidade menor é a área de contato e maiores são as pressões de contato, e conseqüentemente maior será o desgaste. Entretanto, não foi a resposta obtida para os óleo aditivados com as SIPONs, pois no caso das C300 é notado seu menor volume removido na condição de superfície retificada, apesar de ser a maior rugosidade analisada. O que representa um excelente resultado, já que vários elementos mecânicos apresentam acabamentos superficiais retificados.

De forma similar, as SPIONs A100 também apresentaram um menor volume removido nas condições de superfície rugosa, tanto na retificada quanto na lixada. Já as SPIONs B200 atuaram de forma contrária as outra duas, mostrando uma redução no volume removido apenas na condição polida, e nas topografias mais rugosas obteve maior desgaste até que o óleo puro, como observa-se na Figura 54.

Logo, mediante tudo que foi explanado é indiscutível a influência da rugosidade na atuação das SPIONs como nanoaditivos, porém outros fatores como tamanho e carga também afetam diretamente essa performance. Cabendo uma combinação das três variáveis para a obtenção de melhores propriedades tribológicas.

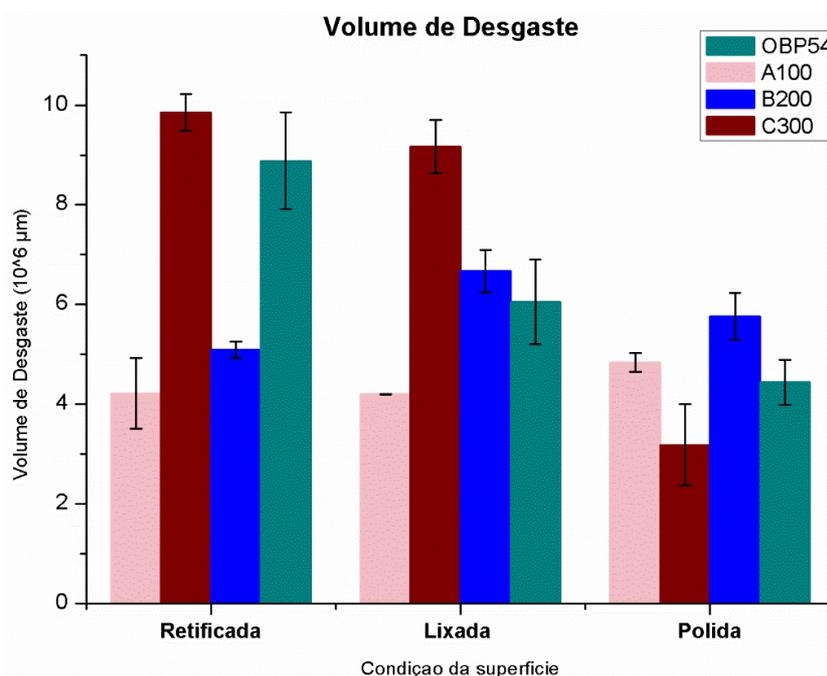


Figura 54: Gráfico de barras comparando cada um dos casos estudados quanto ao desgaste.



Capítulo – VI

Conclusão

6. CONCLUSÃO

Diante de todos os resultados expostos e discutidos, pode-se chegar as seguintes conclusões:

Através do FTIR foi confirmada a completa volatilização do tolueno, não interferindo nas características físico-químicas e na qualidade do óleo mineral. Também provou que a aditivação das SPIONs ao óleo, não confere nenhuma variação nos grupos funcionais já existentes no óleo mineral puro.

As SPIONs A100, de tamanhos menores, tiveram sua melhor performance na superfície lixada, chegando a reduzir o COF em até 20% para a carga de 30 N, sendo considerado um bom redutor de atrito para cargas mais baixas. Em cargas elevadas seu efeito não foi perceptível. Já como aditivo antidesgaste, teve uma boa atuação na condição de superfície retificada, enquanto que na superfície lixada apesar de apresentar uma redução no volume removido por volta de 30%, a superfície desgastada indicou aspectos de arrancamentos de material ao longo da marca, sugerindo as SPIONs terem atuado como partículas abrasivas.

As SPIONs B200, devido a sua larga distribuição de tamanho e/ou conglomerados, de modo geral não conseguiram um desempenho satisfatório em nenhuma das rugosidades analisadas, apenas em alguns casos isolados, que não são o suficiente para concluir ser um bom aditivo redutor de atrito. Quanto ao desgaste, apontou uma redução na condição de superfície polida por volta de 28%, no entanto foram observados arrancamentos de material provocados provavelmente pelas nanopartículas.

As SPIONs C300, de tamanhos entre 7 e 10 nm, tiveram seu melhor desempenho na superfície retificada, proporcionando redução no coeficiente de atrito em todos os patamares de carga, sendo os mais expressivos nas cargas de 30 N e 150 N, com 11% e 9% de diminuição, respectivamente, provando ser um bom aditivo antifricção. Também teve boa atuação na superfície lixada, porém ainda inferior às SPIONs A100 nas cargas menores, que provavelmente devem ter sido favorecidas pelo seu tamanho, visto que a rugosidade era menor em comparação com a retificada.

É evidente e comprovada a influência da rugosidade na atuação das SPIONs como nanoaditivos. Encontrando-se um resultado interessante para as SPIONs C300, que demonstrou uma linearidade em seu comportamento como nanoaditivo antidesgaste, indicando uma maior redução de desgaste para uma maior rugosidade e uma menor redução para uma menor rugosidade, quando comparados ao óleo puro. Porém, tal avaliação se limita

as rugosidades trabalhadas, pois em condições de superfície mais rugosas não é possível afirmar desempenho igual ou semelhante devido a influência do tamanho da nanopartícula, que também se mostrou um fator influenciador no comportamento das SPIONs durante a lubrificação.

A carga normal aplicada também é outro parâmetro que interfere claramente na eficiência das SPIONs como nanoaditivos, observando que independente da rugosidade da superfície, os melhores resultados de redução de COF são nas menores cargas (30 N e 50 N).

O mecanismo de atuação das SPIONs A100 e C300 em regime de lubrificação limítrofe nas superfícies rugosas foi o de deposição sobre os vales, caracterizando o efeito de polimento.



REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, M. I. H. C.; ABDOLLAH, M. F.; AMIRUDDIN, H.; TAMALDIN, N.; NURI, N. R. M. **Effect of hBN/Al₂O₃ nanoparticle additives on the tribological performance of engine oil.** Jurnal Teknologi, v. 66(3), pp. 1–6, 2014.

ACERO, J. S. R. **Influência do acabamento superficial no desempenho de lubrificantes de motor novos e usados em automóveis abastecidos com e22 e e100.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2015.

ALVES, S. M.; BARROS, B. S.; TRAJANO, M. F.; RIBEIRO, K. S. B.; MOURA, E. **Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication conditions.** Tribology International, v. 65, pp. 28-36, 2013.

ALVES, S. M.; MELLO, V. S. **Cap. A4 – Lubrificação.** TribLook. Um livro de Tribologia e integridade estrutural, Volume A, 1ed, Natal, pp.79-112, 2015.

AHMED, N. S.; NASSAR, A. M. **Lubricating Oil Additives.** Tribology - Lubricants and Lubrication, InTech, pp. 249-268, 2011.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho – na caracterização de compostos orgânicos.** Editora UFV, 1ª Edição, 198p, 2007.

BERRY, C. C.; CURTYS, A. S. G. **Functionalization of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine.** J Phys D Appl Phys. n.36, pp. 198-206, 2003.

CALLISTER Jr, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução.** 5. ed. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2002.

CALLISTER Jr, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução.** 7. ed. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2008.

CAMILO, R. L.; **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia.** Tese (Doutorado). Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo – SP, 2006.

CANNAS, C.; CONCAS, G.; GATTESCHI, D.; MUSINU, A.; PICCALUGA, G.; SANGREGORIO, C. **How to tailor maghemite particle size in – SiO₂ nanocomposites.** J. Mater. Chem, v. 12, pp. 3141-3146, 2002.

CHINAS-CASTILLO, F.; SPIKES, H. A. **Mechanism of action of colloidal solid dispersions,** Trans. ASME 125, pp. 552–557, 2003.

CARDOSO, L. H. G. **Nanopartículas de Magnisioferrita produzidas pelo método sol-gel/combustão.** Dissertação (Mestrado), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro – RJ, 2008.

CHALLA e KUMAR **Nanomaterials for the Life Sciences** Vol. 2: Nanostructured Oxides. Edited by Copyright © 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-32152-0.

CHASTELLAIN, A.; PETRI, A.; HOFMANN, H. **Particle size investigation of multistep synthesis of PVA coated superparamagnetic nanoparticles**. Journal of Colloid and Interface Science. v. 278, pp. 353-360, 2004.

CHOI, Y.; LEE, C.; HWANG, Y.; PARK, M.; LEE, J.; CHOI, C.; JUNG, M. **Tribological behavior of copper nanoparticles as additives in oil**. Curr Appl Phys 9, pp. 124–127, 2009.

CHON, C. H., KIHM, K. D., Lee, S. P., and Choi, S. U. S. **Empirical Correlation Finding the Role of Temperature and Particle Size for Nanofluid (Al₂O₃) Thermal Conductivity Enhancement**. Applied Physics Letters, vol. 87, Paper 153107, 2005.

CHOU, R.; BATTEZ, A. H.; CABELLO, J. J.; VIESCA, J. L.; OSORIO, A.; SAGASTUME, A. **Tribological behavior of polyalphaolefin with the addition of nickel nanoparticles**. Tribol Int, v. 43, pp. 2327–2332, 2010.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses**. Ed. 2; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.

CORRÊA, S.; **Síntese, caracterização estrutural e propriedades térmicas do material híbrido poli(metilmetacrilato)/ferroxita: um estudo experimental e teórico**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2016.

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

DAS, S. K., Putra, N., Thiesen, P., Roetzel, W. **Temperature Dependence of Thermal Conductivity Enhancement for Nanofluids**, Transactions of the ASME, Journal of Heat Transfer, v. 125, pp. 567–574, 2003.

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

DEMAS, N. G.; TIMOFEEVA, E. V.; ROUTBORT, J. L.; FENSKE, G. R. **Tribological Effects of BN and MoS₂ Nanoparticles Added to Polyalphaolefin Oil in Piston Skirt/Cylinder Liner Tests**. Tribology Letters, v. 47: 91 – 102, 2012.

DUARTE, J. R. **Tribologia, Lubrificação e Mancais de Deslizamento**. Rio de Janeiro: Editora, 2005.

DURANGO, D. A. Z. **Influência da temperatura, velocidade e força no desgaste e no coeficiente de atrito de materiais para válvulas e sedes de válvulas de motores flex-fuel**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2016.

DUTTA, P.; MANIVANNAN, A.; SEEHRA, M. S.; SHAH, N.; HUFFMAN, G. P. **Magnetic properties of nearly defect-free maghemite nanocrystals**. Phys. Rev. B, v. 70, pp. 174428-1 174428-7, 2004.

EASTMAN, J. A.; CHOI, S. U. S.; LI, S.; Yu, W.; THOMPSON, L. J. **Anomalous Increased Effective Thermal Conductivity of Ethylene Glycol-Based Nanofluids Containing Copper Nanoparticles**, Applied Physics Letters, vol. 78, pp. 718–720, 2001.

FANNIN, P.C.; MARIN, C. N.; MALAESCU, I.; STEFU, N. **An investigation of the microscopic and macroscopic properties of magnetic fluids**. Physica B: Condensed Matter, v. 388, iss. 1-2, pp.87-92, 2007.

GAO, C.; WANG, Y.; HU, D. **Tribological properties of magnetite nanoparticles with various morphologies as lubricating additives**. J Nanopart Res, v. 15:1502, 2013.

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

GUEDES, A. E. D. S. **Síntese e caracterização de nanopartículas superparamagnéticas para aditivação de lubrificantes industriais**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2017.

GUIMARÃES, A. P. **Propriedades magnéticas de sistemas granulares**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 22(3), pp. 382-386, 2000.

GULZAR, M.; MASJUKI, H. H.; VARMAN, M.; KALAM, M. A.; MUFTI, R. A.; ZULKIFLI, N. W. M.; YUNUS, R.; ZAHID, R. **Improving the AW/EP ability of chemically modified palm oil by adding CuO and MoS₂ nanoparticles**. Tribology International, v. 88, pp. 271–279, 2015.

GULZAR, M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; VARMAN, M.; ZULKIFLI, N. W. M.; MUFTI, R. A.; ZAHID, R. **Tribological performance of nanoparticles as lubricating oil additives**. J Nanopart Res, v. 18:223, 2016.

HAMROCK, B. J.; SCHMID, S. R.; JACOBSON, B. O. **Fundamentals of fluid film lubrication**. 2ed. Marcel Dekker, Inc., 2004.

HERNANDEZ BATTEZ, A.; FERNANDEZ RICO, J. E.; NAVAS ARIAS, A.; VIESCA RODRIGUEZ, J. L.; CHOU RODRIGUEZ, R.; DIAZ FERNANDEZ, J. M. **The tribological behaviour of ZnO nanoparticles as an additive to PAO6**. Wear. v. 261, Issues 3–4, 30, pp. 256–263, 2006.

HERNÁNDEZ BATTEZ, A.; GONZÁLEZ, R.; FELGUEROSO, D.; FERNÁNDEZ, J. E., ROCÍO FERNÁNDEZ, M.; GARCÍA, M. A.; PEÑUELAS, I. **Wear prevention behaviour of nanoparticle suspension under extreme pressure conditions.** *Wear.* v. 263, pp. 1568-1574, 2007.

HERNÁNDEZ BATTEZ, A.; GONZÁLEZ, R.; VIESCA, J.; DÍAZ FERNÁNDEZ, J.; MACHADO, A.; CHOU, R.; RIBA, J.; **CuO, ZrO₂ and ZnO NPs as antiwear additive in oil lubricants.** *Wear,* n. 265, pp. 422–428, 2008.

HSU, T.; CHEN, J.; CHIANG, H.; HOU, T. **Lubrication performance of short journal bearings considering the effects of surface roughness and magnetic field.** *Tribology International.* v. 61, pp. 169-175, 2013.

HU, L.; PERCHERON, A.; CHAUMONT, D.; BRACHAIS, C. H. **Microwave-assisted one-step hydrothermal synthesis of pure iron oxide nanoparticles: magnetite, maghemite and hematite.** *J Sol-Gel Sci Technol,* v. 60, pp. 198–205, 2011.

HU, Z. S.; LAI, R.; LOU, F.; WANG, L. G.; CHEN, Z. L.; CHEN, G. X.; DONG, J. X. **Preparation and tribological properties of nanometer magnesium borate as lubricating oil additive.** *Wear,* v. 252, pp. 370–374, 2002.

HUANG, W.; WANG, X.; MA, G.; SHEN, C. **Study on the synthesis and tribological property of Fe₃O₄ based magnetic fluids.** *Tribol Lett,* v. 33, pp. 187–192, 2009.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials.** Ed **Butterworth-Heinemann.** Oxford, pp. 273, 1992.

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

JACINTHO, G. V. M. **Síntese e caracterização de ferritas do tipo MFe₂O₄ (M = Fe e Co) modificadas pela adsorção de ácidos graxos derivados de óleos vegetais.** Dissertação (Mestrado), Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2007.

JILES, D. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials** – Chapman & Hall/CRC, 2ed, USA, 1998.

JOHNSON, K.L. **Contact Mechanics.** Cambridge University Press. Cambridge, pp. 452, 1985.

JORDAN, A.; et al. **Magnetic fluid hyperthermia (MFH): cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles.** *J Magn Magn Mater.* v. 201, pp. 413-419, 1999.

KALIN, M.; KOGOVSEK, J.; REMSKAR, M. **Mechanisms and improvements in the friction and wear behavior using MoS₂ nanotubes as potential oil additives.** *Wear,* v. 280–281, pp. 36–45, 2012.

KAO, M. J.; LIN, C. R. **Evaluating the role of spherical titanium oxide nanoparticles in reducing friction between two pieces of cast iron.** *Journal of Alloys and Compounds,* v. 483, pp. 456–459, 2009.

KARUNAKARAN, C.; SENTHILVELAN, S. **Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: oxidation of aniline.** *Electrochemistry Communications,* v. 8, n. 1, pp. 95-101, 2006.

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

KNOBEL, M. **Partículas finas: superparamagnetismo e magnetoresistência gigante,** *Revista Brasileira de Ensino de Física.* v. 22, n. 3, 2000.

KODAMA, R. H., BERKOWITZ, A. E. **Surface Effects in Magnetic Nanoparticles.** New York: Springer, 2005.

LACAVA, L. M.; GARCIA, V. A. P.; KUECKELHAUS, S.; AZEVEDO, R. B.; SADEGHIANI, N.; BUSKE, N.; MORAIS, P. C.; LACAVA, Z. G. M. **Long-term retention of dextran-coated magnetite nanoparticles in the liver and spleen.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* v. 272-276, pp. 2434-2435, 2004.

LEE, J.; CHO, S.; HWANG, Y.; LEE, C.; KIM, S. H. **Enhancement of Lubrication Properties of Nano-oil by Controlling the Amount of Fullerene Nanoparticle Additives.** *Tribol Lett,* v. 28, pp. 203-208, 2007.

LEITE, E. S.; **Estudo das propriedades magnéticas de nanopartículas de maghemita dispersas em óleos magnéticos isolantes.** Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2013.

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

LING, Y.; WEI, K.; LUO, Y.; GAO, X.; ZHONG, S. **Dual docetaxel/superparamagnetic iron oxide loaded nanoparticles for both targeting magnetic resonance imaging and cancer therapy.** *Biomaterials*. v. 32, iss. 29, pp. 7139 – 7150, 2011.

LIU, F.; SHAO, X.; YIN, Y.; ZHAO, L.; SHAO, Z.; LIU, X.; MENG, X. **Shape controlled synthesis and tribological properties of CeVO₄ NPs as lubricating additive.** *J Rare Earth*, v. 29(7), pp. 688 – 691, 2011.

LIU, G.; LI, X.; QIN, B.; XING, D.; GUO, Y.; FAN, R. **Investigation of the mending effect and mechanism of copper nano-particles on a tribologically stressed surface.** *Tribol Lett*, v. 17, pp. 961–966, 2004.

LIU, H.; GAO, L. **Preparation and properties of Nanocrystalline α -Fe₂O₃-Sensitized TiO₂ nanosheets as a visible light photocatalyst.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 1, pp. 370–373, 2006.

LU, A.; E. L. SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. **Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application.** *Angewandte Chemie*. v. 46, pp. 1222 – 1244, 2007.

LUDEMA, K. C. **Friction, Wear, Lubrication.** A Textbook in Tribology. CRC Press L.L.C., pp. 124-134, 1996.

MACEDO, G. L. Síntese e caracterização magnética de nanopartículas do tipo dímero de Ag-Fe₃O₄, Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Física, UNICAMP, 2012.

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

MALIAR, T.; ACHANTA, S.; CESIULIS, H.; DREES, D. **Tribological behaviour of mineral and rapeseed oils containing iron particles,** *Industrial Lubrication and Tribology*, v. 67, iss 4, pp. 308 – 314, 2015.

MANU, V; THOTTACKKAD, P.K.; RAJENDRAKUMAR, K.; PRABHAKARAN, N. **Experimental studies on the tribological behaviour of engine oil (SAE15W40) with the addition of CuO nanoparticles.** *Industrial Lubrication and Tribology*, v. 66, pp. 289 – 297, 2014.

MARQUES, G. C. **Eletromagnetismo – Momento de Dipolo Magnético.** Centro de Ensino e Pesquisa Aplicada (CEPA). Disponível em: http://midia.atp.usp.br/ensino_novo/eletromagnetismo/ebooks/momento_dipolo_magnetico.pdf. Acesso em: 15 de jan. 2017.

MAITY, D., AGRAWAL, D.C., **Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media.** *Journal Magnetism and Magnetic Materials*. v. 308, iss. 1, pp. 46-55, 2007.

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

NDT EDUCATION RESOURCE CENTER, **Hysteresis Loop**, The collaboration for NDT Education, Iowa State University. Disponível em: www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/MagParticle/Physics/HysteresisLoop.php. Acesso em: 18 jan. 2017.

OCHONSKI, W. **Sliding bearings lubricated with magnetic fluids.** Lubrication and Tribology, v. 59, iss 6, pp. 252 – 265, 2007.

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

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

PANKURST, Q. A. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 36, pp. 167-181, 2003.

PRAJAPATI, B. L. **Magnetic-fluid-based porous squeeze films.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 149, iss. 1-2, pp. 97-100, 1995.

PROFITO, F. J. **Modelagem unidimensional do regime misto de lubrificação aplicada a superfícies texturizadas.** Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2010.

PROZOROV, T.; PROZOROV, R.; KOLTYPIN, YU.; FELNER, I.; GEDANKEN, A. **Sonochemistry under an Applied Magnetic Field: Determining the shape of a magnetic particle.** J. Phys. Chem. B, v. 102, pp. 10165-10168, 1998.

QIU, S.; ZHOU, Z.; DONG, J.; CHEN, G. **Preparation of Ni nanoparticles and evaluation of their tribological performance as potential additives in oils,** J. Tribol, v. 123, pp. 441–443, 2001.

RIBEIRO, G.A.P. **As Propriedades Magnéticas da Matéria: um Primeiro Contato.** Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 22, n. 3, pp. 299-305, 2000

RABASO, P.; FABRICE, V.; FABRICE, D.; MOUSSA D.; PAVEL, A.; JÉRÔME, C.; BÉATRICE, V.; THIERRY, L. M. **Boundary lubrication: Influence of the size and**

structure of inorganic fullerene-like MoS₂ nanoparticles on friction and wear reduction. *Wear*, v. 320, pp. 161-178.

RAHMATI, B.; AHMED A. D.; SARHAN, A. A. D.; SAYUTI, M. **Morphology of surface generated by end milling AL6061-T6 using molybdenum disulfide (MoS₂) nanolubrication in end milling machining.** *Journal of Cleaner Production*, v. 66, pp. 685-691, 2014.

RAPOPORT, L.; LESHCHINSKY, V.; LAPSKER, I.; VOLOVIK, Y.; NEPOMNYASHCHY, O.; LVOVSKY, M.; BIRO, R. P.; FELDMAN, Y.; TENNE, R. **Tribological properties of WS₂ nanoparticles under mixed lubrication.** *Wear*, v. 255, pp. 785-793, 2003.

RAPOPORT, L.; LESHCHINSKY, V.; LVOVSKY, M.; NEPOMNYASHCHY, O.; VOLOVIK, Y.; TENNE, R. **Friction and wear of powdered composites impregnated with WS₂ inorganic fullerene-like nanoparticles.** *Wear*, v. 252, pp. 518-527, 2002.

RAPOPORT, L.; NEPOMNYASHCHY, O.; LAPSKER, I.; VERDYAN, A.; SOIFER, Y.; POPOVITZ-BIRO, R.; TENNE, R. **Friction and wear of fullerene-like WS₂ under severe contact conditions: friction of ceramic materials,** *Tribol. Lett.*, v. 19, pp. 143-149, 2005.

RIBEIRO, T. G. D. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxidos mistos de MnFe₂O₄ recobertas com quitosana. Estudos da influência da dopagem com Gd³⁺ nas propriedades estruturais e magnéticas.** 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo – SP, 2008.

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

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

SAI, S. Y.; SARHAN, A. A. D. **Morphology investigation of worn bearing surfaces using SiO₂ nanolubrication system.** *Int J Adv Manuf Technol*, v. 70, pp. 1063-1071, 2014.

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

SOLER, M. A. G.; ALCANTARA, G. B.; SOARES, F. Q.; VIALI, W. R.; SARTORATTO, P. P. C.; FERNANDEZ, J. R. L.; SILVA, S. W.; GARG, V. K.; OLIVEIRA, A. C.; MORAIS, P. C. **Study of molecular surface coating on the stability of maghemite nanoparticles,** *Surface Science*, v. 601, 3921-3925, 2007.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering Tribology.** 4 ed. Estados

Unidos: Elsevier, 2014.

CALLISTER Jr, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2008.

SOCOLIUC, V.; BICA, D.; VEKAS, L. Estimation of magnetic particle clustering in magnetic fluids from static magnetization experiments. *J. Colloid Interface Science*. 264, pp. 141–147, 2003.

SONG, X.; ZHENG, S.; ZHANG, J.; LI, W.; CHEN, Q.; CAO, B. **Synthesis of monodispersed ZnAl₂O₄ nanoparticles and their tribology properties as lubricant additives**. *Materials Research Bulletin*, v. 47, pp. 4305–4310, 2012.

SUN, S. **Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles**. *Advanced Materials*, v. 18, 393-403, 2006.

TARTAJ, P.; et al. **The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 36, pp. 182-197, 2003.

TARTAJ, P.; MORALES, M. P.; GONZÁLEZ-CARREÑO, T.; VEITEMILLAS-VERDAGUER, S.; SERNA, C. J. **Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications**, *Journal Magnetism and Magnetic Materials*. v. 290-291, pp. 28-34, 2005.

THAKRE, A. A.; THAKUR, A. **Study of behaviour of aluminium oxide nanoparticles suspended in SAE20W40 oil under extreme pressure lubrication**. *Industrial Lubrication and Tribology*, v. 67, pp. 328-335, 2015.

UHLMANN, E.; SPUR, G.; BAYAT, N.; PATZWALD, R. **Application of magnetic fluids in tribotechnical systems**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 252, pp. 336-340, 2002.

VERMA, A.; JIANG, W.; ABU SAFE, H. H.; BROWN, W. D.; MALSHE, A. P. **Tribological behavior of deagglomerated active inorganic nanoparticles for advanced lubrication**. *Tribology Transactions*, v. 51, pp. 673–678, 2008.

VERMA, S.; JOY, P. A. **Magnetic properties of superparamagnetic lithium ferrite nanoparticles**. *J. Appl. Phys*, v. 98, pp. 124312-1 – 124312-9, 2005.

VIESCA, J.; HERNÁNDEZ BATTEZ, A.; GONZÁLEZ, R.; CHOU, R.; CABELLO, J. J. **Antiwear properties of carbon-coated copper nanoparticles used as an additive to a polyalphaolefin**. *Tribology International*, v. 44, pp. 829–833, 2011.

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

XIAO, D.; LU, T.; ZENG, R.; BI, Y. **Preparation and highlighted applications of magnetic microparticles and nanoparticles: a review on recent advances**. *Microchim Acta*. v.183, pp. 2655-2675, 2016.

XUAN, Y.; LI, Q. **Heat transfer enhancement of nanofluids**. *Internacional Journal of Heat and Fluid Flow*, v. 21, pp. 58-64, 2000.

YOON, M.; KIM, Y.; KIM, Y. M.; VOLKOV, V.; SONG, H. J.; PARK, Y. J.; PARK, I. W. **Superparamagnetic properties of nickel nanoparticles in an ion-exchange polymer film**. *Mat. Chem. Phys*, v. 91, pp. 104 – 107, 2005.

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

ZHANG, Y. D.; BUDNICK, J. I.; HINES, W. A.; CHIEN, C. L.; XIAO, J. Q. **Effect of magnetic field on the superparamagnetic relaxation in granular Co-Ag samples**. *Applied physics letters*, v. 72 iss. 16, pp. 2053 -2055.

ZHANG, Y.; YAN, J.; YU, L.; ZHANG, P. **Effect of nano-Cu lubrication additive on the contact fatigue behavior of steel**. *Tribol Lett*, v. 37, pp. 203–207, 2010.

ZHAO, Y.; ZHANG, Z.; DANG, H. **Fabrication and tribological properties of Pb NPs**. *J Nanopart Res*, v. 6, pp. 47–51, 2004.

ZHOU, G.; ZHU, Y.; WANG, X.; XIA, M.; ZHANG, Y.; DING, H. **Sliding tribological properties of 0.45% carbon steel lubricated with Fe₃O₄ magnetic nanoparticle additives in base oil**, *Wear*, v. 301(s 1–2), pp. 753–757, 2013.

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

ZUIN, A.; COUSSEAU, T.; SINATORA, A.; TOMA, S. H.; ARAKI, K.; TOMA, H. E. **Lipophilic magnetite nanoparticles coated with stearic acid: A potential agent for friction and wear reduction**. *Tribology International*, v. 112, pp. 10–19. 2017.



ANEXOS

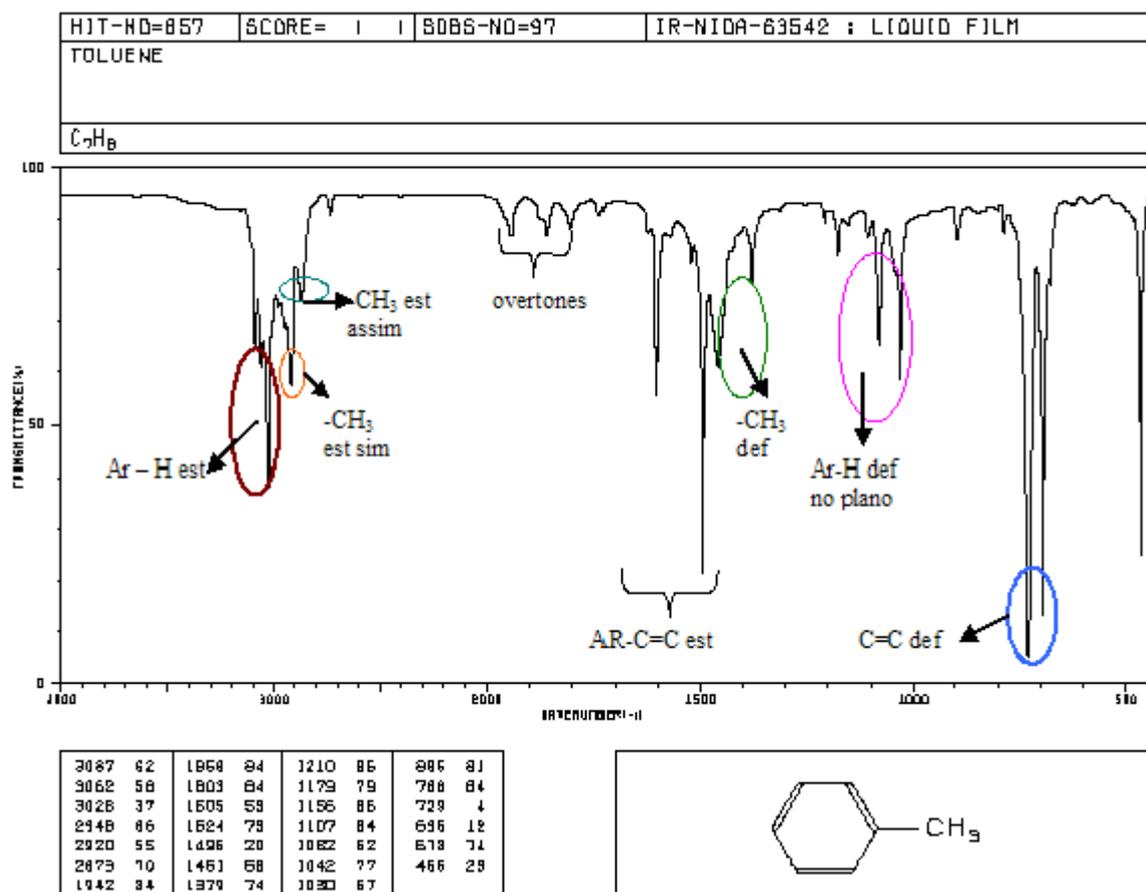


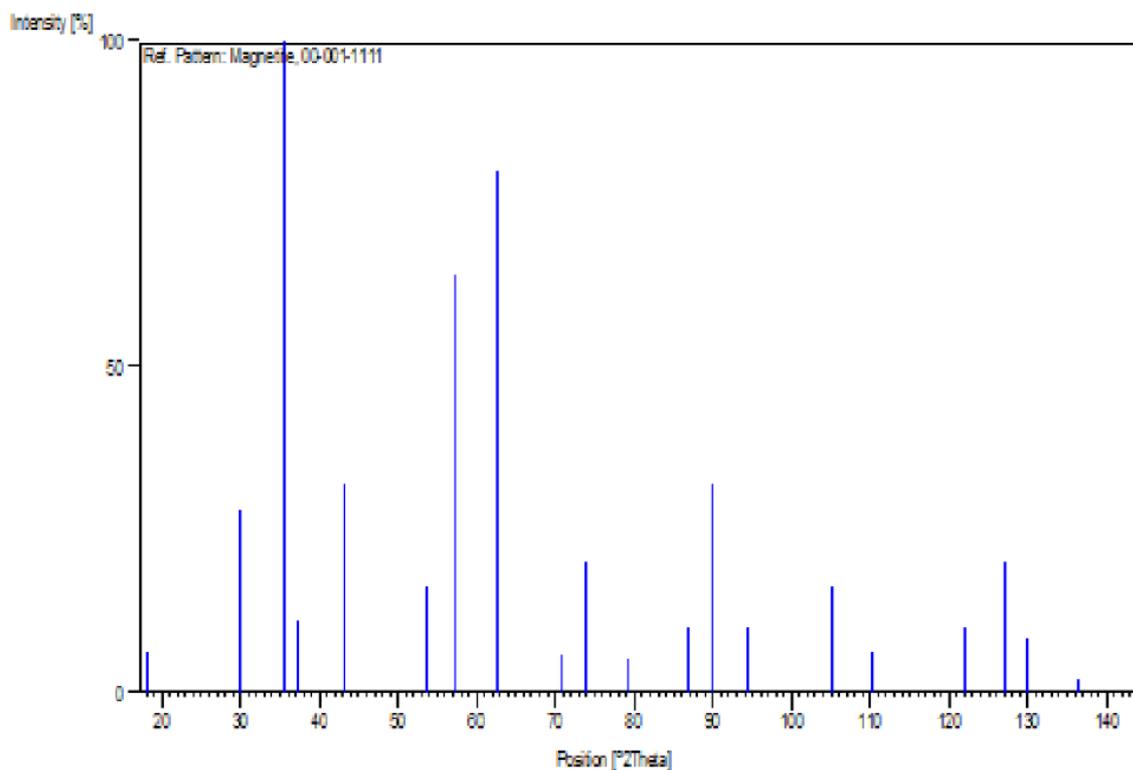
Figura 55: Análise espectral por FTIR do tolueno.

Tabela 26: Atribuições dos grupos funcionais aos modos vibracionais IR correspondentes ao Tolueno.

Ligação	ν (cm ⁻¹)			Tipo de vibração
Ar - H	3087	3062	3028	Estiramento
-CH ₃	2920			Estiramento assimétrico
-CH ₃	2873			Estiramento simétrico
	1868	1942	1803	Bandas de combinação e sobretons
Ar - C = C	1605	1524	1496	Estiramento
- CH ₃	1461			<i>Bending</i> assimétrico
- CH ₃	1379			<i>Bending</i> simétrico
Ar - H	1179	1082	1030	<i>Bending</i> no plano
Ar - H	896		729	<i>Bending</i> fora do plano
Ar - C = C	465		696	<i>Bending</i> do anel

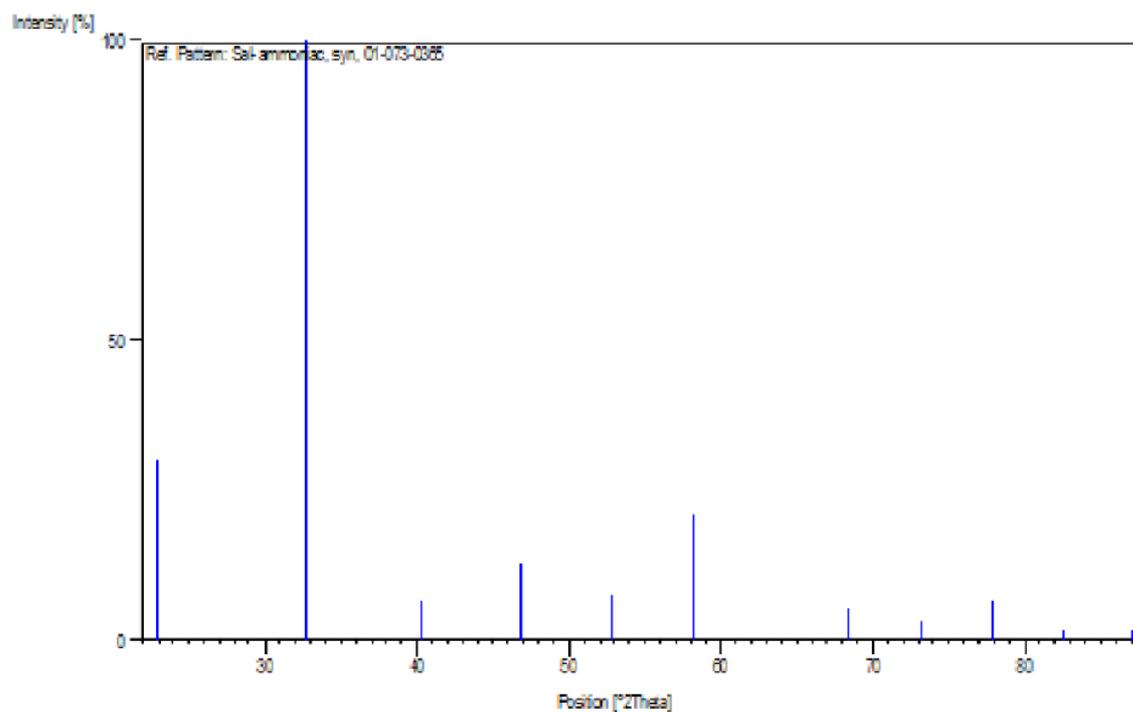
Carta - JCPDS: 19-629 - Magnetita

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	4.85000	18.277	6.0
2	2	2	0	2.97000	30.064	28.0
3	3	1	1	2.53000	35.452	100.0
4	2	2	2	2.42000	37.121	11.0
5	4	0	0	2.10000	43.038	32.0
6	4	2	2	1.71000	53.547	16.0
7	5	1	1	1.61000	57.168	64.0
8	4	4	0	1.48000	62.728	80.0
9	6	2	0	1.33000	70.785	6.0
10	5	3	3	1.28000	73.997	20.0
11	4	4	4	1.21000	79.079	5.0
12	6	4	2	1.12000	86.907	10.0
13	7	3	1	1.09000	89.934	32.0
14	8	0	0	1.05000	94.381	10.0
15	7	5	1	0.97000	105.145	16.0
16	8	4	0	0.94000	110.063	6.0
17	9	3	1	0.88000	122.171	10.0
18	8	4	4	0.86000	127.196	20.0
19				0.85000	129.980	8.0
20				0.83000	136.273	2.0
21	9	5	1	0.81000	143.974	10.0



Carta - JCPDS: 73-365 - Cloreto de Amônia

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	3.87710	22.919	30.1
2	1	1	0	2.74152	32.637	100.0
3	1	1	1	2.23844	40.257	6.7
4	2	0	0	1.93855	46.826	12.8
5	2	1	0	1.73389	52.752	7.7
6	2	1	1	1.58282	58.243	20.8
7	2	2	0	1.37076	68.382	5.4
8	2	2	1	1.29237	73.173	3.1
9	3	1	0	1.22605	77.846	6.5
10	3	1	1	1.16899	82.439	1.7
11	2	2	2	1.11922	86.983	1.5



Carta - JCPDS: 33-664 - Hematita

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3.68000	24.165	18.0
2	1	0	4	2.69000	33.280	100.0
3	1	1	0	2.51000	35.744	75.0
4	1	1	3	2.20000	40.991	18.0
5	0	2	4	1.84000	49.498	63.0
6	1	1	6	1.69000	54.233	63.0
7	1	2	2	1.60000	57.559	13.0
8	2	1	4	1.49000	62.260	50.0
9	3	0	0	1.45000	64.179	50.0
10	2	0	8	1.35000	69.583	3.0
11	1	0	10	1.31000	72.033	18.0
12	2	1	7	1.26000	75.374	13.0
13	3	0	6	1.23000	77.549	3.0
14	3	1	2	1.19000	80.678	8.0
15	0	2	10	1.16000	83.219	5.0
16	1	3	4	1.14000	85.017	13.0
17	2	2	6	1.10000	88.898	10.0
18	2	1	10	1.06000	93.221	8.0
19	3	2	4	0.96000	106.719	10.0
20	4	1	0	0.95000	108.357	5.0
21	3	0	12	0.90000	117.716	3.0
22	4	1	6	0.88000	122.171	5.0
23	1	0	16	0.84000	132.990	5.0

