### UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

# PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS HÍBRIDOS A PARTIR DE (*3-AMINOPROPIL*)*TRIMETOXISILANO*

**CAROLINE LUVISON** 

Caxias do Sul Fevereiro, 2016

#### CAROLINE LUVISON

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS HÍBRIDOS A PARTIR DE (*3-AMINOPROPIL*)*TRIMETOXISILANO*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul visando a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, com a orientação do Prof. Dr. Otávio Bianchi e coorientação da Profa. Dra. María Cristina Moré Farias.

Caxias do Sul Fevereiro, 2016

L976p Luvison, Caroline

Preparação e caracterização de novos materiais híbridos a partir de (3-aminopropil)trimetoxisilano / Caroline Luvison. – 2016. 118 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016. Orientação: Otávio Bianchi. Coorientação: María Cristina Moré Farias.

1. Materiais híbridos. 2. (3-aminopropil)trimetoxisilano. 3. Poliédros oligoméricos silsesquioxanos. 4. Autoassociação. 5. Biolubrificantes. I. Bianchi, Otávio, orient. II. Moré Farias, María Cristina, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

#### **CAROLINE LUVISON**

"Preparação e caracterização de novos materiais híbridos a partir de (3-aminopropil)trimetoxisilano".

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, 24 de fevereiro de 2016.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Otávio Bianchi (orientador) Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. María Cristina Moré Farias (coorientadora) Universidade de Caxias do Sul

un deflerais Profa. Dra. Márcia Marie Maru

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

Profa. Dra. Raquel Santos Mauler

Profa. Dra. Raquel Santos Mauler Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Jouro-Prof. Dr. Marcelo Giovanela

Prof. Dr. Marcelo Giovanela Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa Universidade de Caxias do Sul

Dedico esta tese a minha filha Maria Eduarda e a minha avó Eleutéria (*in memoriam*).

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a meus pais Domingo e Margarete, pelo suporte que sempre proporcionaram em minha caminhada. Por terem acreditado em mim, e por estarem sempre ao meu lado, mesmo em jornadas difíceis.

A minha filha Maria Eduarda pelo amor incondicional, carinho, compreensão de minha ausência. Por ter dividido comigo momentos importantes apesar da distância.

Ao meu namorado pela compreensão, apoio e carinho, nas longas horas de estudo.

Ao meu avô Francisco e minha avó Eleutéria (*in memoriam*), pelo apoio e carinho, por fazerem da minha conquista um sonho em suas vidas.

Aos familiares e amigos pelas palavras de apoio, incentivo, carinho e dedicação.

Ao professor Dr. Otávio Bianchi pela paciência, apoio, orientação, confiança, amizade e oportunidade de compartilhar de seu conhecimento científico ao realizar este trabalho.

A Professora Dr. María Cristina Moré Farias, por seus ensinamentos, apoio, orientação e oportunidade de compartilhar de seu conhecimento científico ao realizar este trabalho.

Aos colegas de pós – graduação e bolsistas de iniciação científica, por suas amizades e companheirismo, em especial aos colegas do Laboratório de Reologia.

Ao Dr. Sidnei de Moura e Silva e sua equipe pela realização das reações de amidação e análises de espectroscopia de massas e RMN de <sup>1</sup>H.

A Dr<sup>a</sup> Giovanna Machado e o Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) pela realização das análises de MET.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e seus técnicos pelo suporte durante a realização das análises de SAXS.

Ao Laboratório de Fenômenos de Superfícies da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LFS/EP-USP) pela realização dos ensaios tribológicos.

Aos professores e funcionários que de uma forma ou outra contribuíram para meu crescimento acadêmico e pessoal.

A todos que direta ou indiretamente me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho. Finalmente, agradeço a FAPERGS e a CNPQ pelo apoio financeiro.

### SUMÁRIO

LIST	A DE FIGURAS	VI
LIST	A DE TABELAS	IX
LIST	A DE ABREVIATURAS	X
RESU	МО	XI
ABST	RACT	XII
1 I	NTRODUÇÃO	13
2 0	DBJETIVOS	15
2.1	Geral	
2.2	Específicos	
3 R	EFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1	MATERIAIS HÍBRIDOS	16
3	.1.1 Silsesquioxanos	19
3	.1.2 Poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS)	21
3	.1.3 Obtenção de estruturas de POSS	23
3.2	Estruturas híbridas autoassociadas	
3	.2.1 Reação de amidação direta entre ácidos carboxílicos e aminas	31
3.3	LUBRIFICANTES	34
3	.3.1 Aditivos	37
3	.3.2 Tribologia	39
	3.3.2.1 Atrito	39
	3.3.2.2 Desgaste	40
	3.3.2.3 Lubrificação	42
4 N	IATERIAIS	48
5 N	IÉTODOS	48
5.1	OBTENÇÃO DO OCTA(3-AMINOPROPIL)POSS (POSS-NH2)	48
5.2	OBTENÇÃO DOS FILMES	50
5.3	Obtenção dos biolubrificantes aditivados com POSS-NH $_2$	50
5.4	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA I	DE
DURIER (F	TIR)	50
5.5	DETERMINAÇÃO DE CLORETOS PELO MÉTODO DE MOHR	51

	5.6	Espectroscopia de Ressonância magnética nuclear (RMN) de $^{29}{\rm Si}$ e	$^{1}H$
		51	
	5.7	ESPECTROMETRIA DE MASSAS	52
	5.8	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	52
	5.9	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	52
	5.10	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	53
	5.11	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	53
	5.12	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-	
MEV)		53	
	5.13	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	54
	5.	13.1 Determinação da função de correlação de pares, (g(r))	54
	5.14	ESPALHAMENTO DE RAIOS X EM BAIXOS ÂNGULOS (SAXS)	55
	5.	14.1 Determinação de parâmetros estruturais	55
	5.15	ÂNGULO DE CONTATO	57
	5.16	DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ DOS LUBRIFICANTES	58
	5.17	DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS	58
	5.18	PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS	58
6	R	ESULTADOS E DISCUSSÃO	62
	6.1	CARACTERIZAÇÃO DO OCTA(3-CLOROAMÔNIOPROPIL)SILSESQUIOXANO (PO	)SS-
NH <sub>3</sub> CL	) E C	CTA(3-AMINOPROPIL)SILSESQUIOXANO (POSS-NH <sub>2</sub> )	62
	6.2	$CARACTERIZAÇÃO DO FILME POSS-NH_2$	78
	6.3	$CARACTERIZAÇÃO DO BIOLUBRIFICANTE ADITIVADO COM POSS-NH_2$	84
	6.	3.1 Análise tribológica dos óleos lubrificantes	97
7	С	ONCLUSÕES	105
8	R	EFERÊNCIAS BILIOGRÁFICAS	107

### LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - COMPARAÇÃO ENTRE POLÍMEROS, MATERIAIS HÍBRIDOS E CERÂMICOS, BASEADO EM
[16]16
$FIGURA\ 2-T{\rm I}picas\ interações\ aplicadas\ a\ materiais\ h{\rm i}bridos\ e\ suas\ forças\ relativas,$
ADAPTADO DE [14]
FIGURA 3. PRINCIPAIS ESTRUTURAS DOS SILSESQUIOXANOS [21]20
FIGURA 4 - NOMENCLATURA PARA SILSESQUIOXANOS [24]21
FIGURA 5 - POSSÍVEIS ESTRUTURAS DO OLIGÔMERO POLIÉDRICO DE SILSESQUIOXANO21
FIGURA 6 - MECANISMO DE FORMAÇÃO DO POSS SIMPLIFICADO, ADAPTADO DE [49]25
FIGURA 7 - FILME SUPRAMOLECULAR DE OBA-POSS/OBT-POSS (60:40) E POSSÍVEL ARRANJO
MOLECULAR, ADAPTADO DE [8]
FIGURA 8 - FILMES SUPRAMOLECULARES TRANSPARENTES DE OP-POSS/TNMM NA
PROPORÇÃO DE 70:30 (M/M) [7]
FIGURA 9 – A) ANÁLISE DE DLS E B) MET PARA ESTRUTURA DE POSS O <sup>-</sup> com 20% vol.
ACETONA, ADAPTADO DE [74]
Figura 10 - Esquema de formação de estruturas blackberries a partir do POSS O <sup>-</sup>
EM SOLUÇÃO ÁGUA/ACETONA. AS BOLAS VERMELHAS REPRESENTAM ÁTOMOS DE
OXIGÊNIO, E BOLAS PRETAS ÁTOMOS DE SILÍCIO [74]
FIGURA 12 – ESQUEMA DE PREPARAÇÃO DE AMIDAS A PARTIR DE AMINAS SECUNDÁRIAS E
ÁCIDO CARBOXÍLICOS EM MICRO-ONDAS [88]
FIGURA 13 – ASSISTÊNCIA ELETROFÍLICA AO ATAQUE NUCLEOFÍLICO [89]33
FIGURA 14 - EXEMPLO SIMPLIFICADO DA FORÇA DE ATRITO
FIGURA $15 - C$ urva de Stribeck em função da espessura do filme de lubrificante,
ADAPTADO DE [108]
FIGURA 16 - FILME MONOMOLECULAR DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS POLARES ADSORVIDOS
SOBRESUPERFÍCIE METÁLICA EM REGIME DE LUBRIFICAÇÃO LIMÍTROFE, ADAPTADO DE
[100]45
FIGURA 17- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ADSORÇÃO FÍSICA E QUÍMICA, ADAPTADO DE
[100]
FIGURA 18 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MODELO PROPOSTO DA CAMADA DE
ADSORÇÃO. OS CÍRCULOS CINZA CLARO REPRESENTAM ÁTOMOS DE OXIGÊNIO NA

SUPERFÍCIE, E OS CÍRCULOS PRETOS REPRESENTAM A CAMADA SUPERIOR DE ÁTOMOS DE
FERRO [116]
Figura 19 - Esquema de reação de formação do POSS-NH <sub>3</sub> Cl: a) hidrólise e
B)CONDENSAÇÃO (REPRESENTAÇÃO DE UMA ESTRUTURA T8)
FIGURA 20 - ESPECTRO DE FTIR DO POSS-NH <sub>3</sub> CL
FIGURA 21 - ESPECTRO DE FTIR DAS AMOSTRAS DE POSS-NH $_2$ nos diferentes tempos de
TROCA
FIGURA 23- ESPECTROS DE RMN <sup>29</sup> SI NO ESTADO SÓLIDO DO POSS-NH <sub>3</sub> CL E POSS-NH <sub>2</sub> -12H.
FIGURA 24 - RMN $^{1}$ H para as amostras de POSS-NH <sub>3</sub> Cl e POSS-NH <sub>2</sub> (0,5h, 2h, 12h e
48h)
FIGURA 25 - ESPECTROS DE MASSAS DAS AMOSTRAS POSS-NH <sub>2</sub> -2H E POSS-NH <sub>2</sub> -12H
FIGURA 26 - TERMOGRAMAS DE TGA: A) POSS-NH <sub>3</sub> Cl; b) POSS-NH <sub>2</sub> -2h e c) POSS-NH <sub>2</sub> -
12н70
FIGURA 27 - CURVAS DE DSC PARA AS AMOSTRAS POSS-NH <sub>3</sub> CL E POSS-NH <sub>2</sub> (2H E 12H) 72
FIGURA 28 - MET DO A) POSS-NH <sub>3</sub> CL E B) POSS-NH <sub>2</sub> -12H
FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS POSS-NH3CL, POSS-NH2-2H
FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS POSS-NH3CL, POSS-NH2-2H E POSS-NH2-12H
FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS POSS-NH3CL, POSS-NH2-2H E POSS-NH2-12H
<ul> <li>FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS POSS-NH3CL, POSS-NH2-2H</li> <li>E POSS-NH2-12H</li></ul>
<ul> <li>FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS POSS-NH3CL, POSS-NH2-2H</li> <li>E POSS-NH2-12H</li></ul>
<ul> <li>FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS POSS-NH3CL, POSS-NH2-2H</li> <li>E POSS-NH2-12H</li></ul>
<ul> <li>FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS POSS-NH3CL, POSS-NH2-2H</li> <li>E POSS-NH2-12H</li></ul>
<ul> <li>FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS POSS-NH3CL, POSS-NH2-2H</li> <li>E POSS-NH2-12H</li></ul>
<ul> <li>FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS POSS-NH3CL, POSS-NH2-2H</li> <li>E POSS-NH2-12H.</li> <li>74</li> <li>FIGURA 30-FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE PARES.</li> <li>75</li> <li>FIGURA 31 - CURVAS DE SAXS PARA AS AMOSTRAS COM DIFERENTES TEMPOS DE TROCA. A</li> <li>LINHA CONTÍNUA REPRESENTA O AJUSTE DO MODELO.</li> <li>76</li> <li>FIGURA 32 – ESQUEMA DE ESTRUTURAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE POSS ANTES E APÓS A TROCA</li> <li>IÔNICA.</li> <li>77</li> <li>FIGURA 33 - FILME SUPRAMOLECUR DE POSS-NH2-12H, A) IMAGEM FOTOGRÁFICA E B) MEV</li> <li>EM SEÇÃO TRANSVERSAL.</li> <li>78</li> </ul>
<ul> <li>FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS POSS-NH3CL, POSS-NH2-2H</li> <li>E POSS-NH2-12H</li></ul>
<ul> <li>FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS POSS-NH3CL, POSS-NH2-2H E POSS-NH2-12H</li></ul>
<ul> <li>FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS POSS-NH3CL, POSS-NH2-2H E POSS-NH2-12H</li></ul>
<ul> <li>FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS POSS-NH3CL, POSS-NH2-2H E POSS-NH2-12H</li></ul>
<ul> <li>FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS POSS-NH3CL, POSS-NH2-2H E POSS-NH2-12H</li></ul>
<ul> <li>FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS POSS-NH3CL, POSS-NH2-2H E POSS-NH2-12H</li></ul>
<ul> <li>FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS POSS-NH3CL, POSS-NH2-2H</li> <li>E POSS-NH2-12H</li></ul>

FIGURA 38 – IMAGEM DO ÁCIDO OLEICO PURO E ADITIVADO COM POSS
Figura 39– FTIR do ácido oleico
FIGURA 40 – FTIR DO ÁCIDO OLEICO ADITIVADO COM POSS
FIGURA 41– RMN <sup>1</sup> H do ácido oleico puro e aditivado com POSS
Figura 42 - Imagens de MET para as amostras de ácido oleico aditivado com POSS-
NH <sub>2</sub> (2H, 12H E 48H)
FIGURA 44 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO TIPO DE ESTRUTURA FORMADA NO
BIOLUBRIFICANTE
FIGURA 45– CURVAS DE DSC DO ÁCIDO OLEICO PURO E ADITIVADO COM POSS
FIGURA 46– CURVAS DE TGA DO ÁCIDO OLEICO PURO E ADITIVADO COM POSS
FIGURA 47 - CURVAS DE FLUXO DO ÁCIDO OLEICO PURO E ADITIVADO COM POSS, A 25°C95
FIGURA 48– VISCOSIDADE DO ÁCIDO OLEICO PURO E ADITIVADO COM POSS
Figura 49 - Coeficientes de atrito em funções do tempo, e variação de carga (50 a
850 N), para o ácido oleico puro e L-POSS-NH <sub>2</sub> -12h
Figura 50 - Média do coeficiente de atrito e seu desvio padrão para cada período
INCREMENTAL DE CARGA99
INCREMENTAL DE CARGA
<ul> <li>INCREMENTAL DE CARGA</li></ul>
INCREMENTAL DE CARGA
<ul> <li>INCREMENTAL DE CARGA</li></ul>

### LISTA DE TABELAS

TABELA 1- DIFERENTES TIPOS DE INTERAÇÕES OU LIGAÇÕES QUÍMICAS, SUAS RESPECTIVAS
ENERGIAS DE LIGAÇÃO, ALCANCE E CARÁTER (QUANTO SUA SELETIVIDADE E DIREÇÃO
PREFERENCIAL) [14]
Tabela 2 - Reação de benzilamina com ácido benzóico por mic bbro-ondas a $150^{\circ}C$
[89]
TABELA 3 - PONTOS DE FUSÃO DE ÓLEOS DE PLANTAS COMUNS [10].    35
TABELA 4 - IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS.    49
TABELA 5 - RESULTADOS DAS ANÁLISES PELO MÉTODO DE MORH
TABELA 6 - PERDAS DE MASSA E MASSAS RESIDUAIS DETERMINADOS POR TGA DAS AMOSTRAS
$POSS-NH_3CL \ e \ POSS-NH_2 \ (2h \ e \ 12h). \ \dots \ 71$
TABELA 7 - RESULTADOS DE SAXS, PARAMETROS DESCRITOS PELA EQUAÇÃO EQUAÇÃO 1377
TABELA 8 – VALORES DA ANÁLISE DE ÂNGULO DE CONTATO DAS AMOSTRAS DE FILMES DE
POSS
TABELA 9 – ÍNDICE DE ACIDEZ DO ÁCIDO OLEICO PURO E ADITIVADO COM POSS85
TABELA 10 - RESULTADOS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA PARA O ÁCIDO OLEICO PURO E
ADITIVADO COM POSS

#### LISTA DE ABREVIATURAS

- UCS Universidade de Caxias do Sul
- REOL Laboratório de Reologia
- LNLS Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
- SAXS Espalhamento de raios X em baixos ângulos
- FAPERGS Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul
- CNPq Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- POSS Poliedros oligoméricos silsesquioxanos
- FTIR Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
- RMN de <sup>1</sup>H Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio
- MET Microscopia eletrônica de transmissão
- OLEDs Diodo Emissor de Luz Orgânico
- DLS Espalhamento dinâmico de luz
- IV Índice de viscosidade
- EP-Extrema pressão
- HD regime de lubrificação hidrodinâmico
- EHD ou EHL regime de lubrificação elastohidrodinâmica
- RMN de <sup>29</sup>Si Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de silício
- UFRGS Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- TGA Análise termogravimétrica
- DSC Calorimetria exploratória diferencial
- MEV Microscopia eletrônica de varredura
- EDS Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
- FEG-MEV Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução
- DRX Difração de raios X
- PDF Função de distribuição de distância entre os pares
- DTG Termogravimetria derivada
- DLS Espalhamento de luz dinâmico
- ASTM American Society for Testing and Materials

#### RESUMO

Nesse trabalho, foi investigada a obtenção de novos materiais a partir de reações de hidrólise e condensação ácida do (3-aminopropil)trimetoxisilano, que resultaram na formação de nanoestruturas híbridas com grupos amônios e contraíons cloreto (POSS-NH<sub>3</sub>Cl). As nanoestruturas posteriormente foram submetidas a trocas iônicas durante 0,5, 2, 12 e 48 h, para remoção dos íons cloreto. As análises titulométricas mostraram que a troca iônica ocorreu parcialmente. As partículas de POSS-NH<sub>2</sub> formadas apresentam predominância de estruturas em forma de gaiola (T<sub>8</sub>) octafuncionalizadas. Após a troca iônica, as nanoestruturas possuem capacidade de se autoassociar por meio de interações eletrostáticas formando estruturas do tipo blackberry com aproximadamente 100 nm. Os aglomerados de POSS-NH<sub>2</sub> são formados por partículas primárias com tamanho de ~1,4 nm em forma de fractal de massa e tamanho de correlação ( $\xi$ ) dependente da quantidade do tempo de troca iônica. Devido à característica eletrostática das partículas foi possível obter filmes híbridos opticamente transparentes com elevado grau de hidrofilicidade. As nanopartículas de POSS-NH<sub>2</sub> foram utilizadas como aditivo de lubrificantes de fontes renováveis (ácidos graxos) por meio de reações de amidação direta assistida por micro-ondas, sem o uso de catalisadores. A formação das ligações amidas foi constatada por meio das técnicas FTIR e RMN de <sup>1</sup>H, onde observaram-se bandas de deformação angular do NH em 1550 cm<sup>-1</sup> e 1120 cm<sup>-1</sup> e o aparecimento de um singleto alargado em 6,50 ppm (N-H). Em termos estruturais, para o biolubrificante foi constatado que uma molécula de ácido graxo liga com uma molécula de POSS-NH<sub>2</sub>, entretanto foi notada ainda a existência de aglomerados após a amidação, conforme resultados de MET dos lubrificantes. O uso de POSS-NH2 reduziu a taxa de oxidação dos biolubrificantes com dependência do tempo de troca iônica das partículas. Todos os biolubrificantes apresentaram comportamento reológico newtoniano, e a viscosidade a 25°C mostrou-se dependente da quantidade de partículas e não do tempo de troca iônica. A adição de nanopartículas de POSS-NH<sub>2</sub> melhorou o desempenho dos biolubrificantes aplicados em superfícies metálicas, visto que tribossistema estudado apresentou valores inferiores e mais estáveis de coeficiente de atrito em comparação com o óleo base. Além disso, os biolubrificantes apresentaram uma elevada capacidade do suporte de carga, que representa a carga crítica para a ocorrência de engripamento (scuffing) do sistema. A resistência ao desgaste das superfícies metálicas variou com a adição de partículas no óleo lubrificante e com os tempos de troca iônica adotados para a síntese das partículas.

#### ABSTRACT

In this work, was investigated the obtaining of new materials from the hydrolysis and acid condensation reactions of (3-aminopropyl) trimethoxysilane, which resulted in the formation of hybrid nanostructures with ammoniums groups and counter ions chloride (POSS-NH<sub>3</sub>Cl). The nanostructures were subjected to ion exchange procedures for 0.5, 2, 12 and 48 h for the removal of chloride ions. The titrimetric and volumetric results showed that the ion exchange occurred partially. The synthesized particles are predominantly POSS-NH<sub>2</sub> cage-shaped structures (T8). After the ion exchange, the nanostructures have ability to selfassembly through electrostatic interactions forming the blackberry-like structures with approximately 100 nm. The POSS-NH<sub>2</sub> cluster are formed by primary particles with a size of ~1.4nm structured in form of a mass fractal with correlation length ( $\xi$ ) dependent on the ion exchange time. Due to the electrostatic characteristic of the particles was possible obtained hybrid films optically transparent with a high degree of hydrophilicity. POSS-NH<sub>2</sub> nanoparticles were used as additive of lubricants of renewable sources (fatty acids) by means of microwave-assisted direct reactions of amidation, without the use of catalysts. The formation of amide bonds were confirmed through the FTIR and <sup>1</sup>H NMR techniques, where angular deformation bands in NH in 1550 cm<sup>-1</sup> and 1120 cm<sup>-1</sup> and the appearance of an enlarged singlet in 6.50 ppm (NH) were observed. The biolubricants was found that an alloy fatty acid molecule with a POSS, but has not yet noticed the existence of agglomerates after amidation, as TEM results of biolubricants. The POSS-NH2 are bonded individually to only one fatty acid molecule, however it was noted the existence of cluster after amidation reactions, as observed in TEM results of the biolubricants. The addition of POSS-NH<sub>2</sub> nanoparticles reduced the oxidation rate of the biolubricants and has dependence on the ion exchange time. All the biolubricants showed a Newtonian rheological behavior and the viscosity at 25°C dependent on the amount of particles and not the exchange time. The addition of POSS-NH<sub>2</sub>, improved the performance of the biolubricants applied on metallic surfaces, since the studied sliding pair showed lower and more stable values of coefficient of friction, as compared to the base oil. Moreover, the biolubricants showed a high load support capacity, which represents the critical load for the scuffing occurrence of the system. The wear resistance of the metallic surfaces changed with the addition of POSS particles in the lubricant oil and with the ionic exchange time adopted for the synthesis of the particles.

#### 1 INTRODUÇÃO

Os nanomateriais híbridos constituem uma classe especial de compostos, obtidos pela combinação adequada entre duas ou mais fases (orgânica e inorgânica), onde pelo menos uma das fases possui dimensão em escala nanométrica, dando origem a propriedades únicas dependentes do sinergismo entre os componentes [1]. A possibilidade de preparação de nanomateriais híbridos com moléculas a partir de siloxanos tem recebido considerável atenção da comunidade científica e criado um vasto campo no desenvolvimento de novos materiais para aplicações em campos como eletrônica e medicina [2, 3].

Os poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) são caracterizados por possuírem uma fórmula geral do tipo ( $RSiO_{1,5}$ )<sub>n</sub>, no qual R é o grupo orgânico e n, um número inteiro [4]. Os grupamentos orgânicos estão ligados ao POSS através dos átomos de silício em cada vértice, e podem ser modificados quimicamente para dar origem a estruturas com diferentes funcionalidades e solubilidade em solventes orgânicos. Dependendo do tipo de interação entre os poliedros, da simetria e do seu tamanho, os POSS podem apresentar-se na forma de líquidos ou sólidos, podendo formar estruturas com elevada cristalinidade [5].

O tamanho dos grupos pendentes, as ramificações e a natureza das interações secundárias contribuem fortemente no fenômeno da autoassociação das nanoestruturas de POSS [6]. Resultando na formação de um filme supramolecular como descrito nos trabalhos de Shih [7], e Wu e Kou [8], como resultado de interações supramoleculares entre as nanoestruturas por meio de forças eletrostáticas.

O POSS tem sido utilizado em inúmeros campos da ciência na preparação de materiais avançados, como nanocompósitos poliméricos, dispositivos de OLEDs (Diodo Emissor de Luz Orgânico), dentrímeros, elastômeros, resinas e lubrificantes [5, 9]. A maioria dos lubrificantes existentes atualmente no mercado são de base mineral e sintética. Mas diante da demanda por práticas mais sustentáveis, novas alternativas que substituam os lubrificantes de base mineral e sintética por bases de fontes renováveis e menos agressivas ao meio ambiente estão conquistando seu espaço [10].

No entanto, os biolubrificantes são suscetíveis à oxidação. Desta forma faz-se necessário o uso de aditivos, os quais podem intensificar propriedades já existentes e/ou lhes conferir novas características. De acordo com Xue e colaboradores [11], nanopartículas inorgânicas, utilizadas como aditivos, podem se depositar na superfície de contato e melhorar as propriedades de lubrificação do óleo básico, mas é necessário que estas tenham tamanhos entre 2 e 120 nm. O conhecimento de sua forma geométrica e concentração utilizada são essenciais para o controle a nível molecular das propriedades [12, 13]. Neste contexto, uma alternativa para o uso das nanopartículas de POSS é sua aplicação como aditivo para lubrificantes provenientes de fontes renováveis, por meio de reações de amidação direta com ácidos graxos.

Esse trabalho teve por objetivo sintetizar e caracterizar nanomateriais híbridos (POSS) a partir de (3-aminopropil)trimetoxisilano, obter filmes autoassociados, assim como avaliar a aplicabilidade do nanohíbrido como aditivo para lubrificantes provenientes de ácidos graxos. Como principal aspecto pretende-se obter filmes autoassociados a partir de troca iônica parcial e estabelecer correlação entre estrutura e propriedades dos lubrificantes obtidos.

#### **2 OBJETIVOS**

#### 2.1 Geral

Obter nanomateriais híbridos a partir de (3-aminopropil)trimetoxisilano, e correlacionar a influência da troca iônica na obtenção de filmes híbridos nanoestruturados e na utilização das nanopartículas como aditivos para lubrificantes de fontes renováveis (ácidos graxos) para aplicações tribológicas extremas.

#### 2.2 Específicos

- Sintetizar e caracterizar materiais híbridos a partir de (3aminopropil)trimetoxisilano.
- Obter filmes híbridos nanoestruturados através da remoção de íons cloreto e relacionar a quantidade de íons removíveis com a formação de estruturas autoassociadas.
- Determinar parâmetros estruturais dos híbridos de (3aminopropil)trimetoxisilano
- Obter lubrificantes de fontes renováveis aditivados com nanopartículas híbridas.
- Estabelecer relações entre as estruturas e propriedades tribológicas dos lubrificantes híbridos de fonte renováveis.

#### **3 REFERENCIAL TEÓRICO**

Nesta seção são apresentados os principais aspectos teóricos referentes à obtenção de materiais híbridos quanto a seu uso e aplicações, como filmes híbridos e aditivos para lubrificantes de fontes renováveis.

#### 3.1 Materiais híbridos

O grande avanço tecnológico tem gerado uma forte necessidade por materiais com propriedades melhoradas [14, 15]. Os tradicionais materiais poliméricos e cerâmicos, isoladamente, não são mais capazes de abranger as características necessárias para uma série de novas aplicações tecnológicas que surgem. Desta forma, busca-se atualmente unir o melhor das propriedades encontradas nos universos inorgânico e orgânico das diferentes classes de materiais em um único material, não só por questõ1es relacionadas à melhoria de propriedades físico-químicas e de processabilidade, mas, também, com o intuito de produzir um material com propriedades melhoradas de grande interesse tecnológico [15]. Com isso, emerge uma nova classe de materiais, sendo denominados de "*materiais híbridos*". Este termo exprime a contribuição de propriedades desejadas de materiais de classes diferentes, acumuladas num único material. A Figura 1 sintetiza esta definição [14, 16].



#### Figura 1 - Comparação entre polímeros, materiais híbridos e cerâmicos, baseado em [16].

O interesse em se desenvolver materiais híbridos se deve às infinitas possibilidades de combinações de materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos, visto que cada um, quando utilizado individualmente apresenta limitações. Por exemplo, muitos polímeros são rígidos e leves, mas são instáveis em altas temperaturas. Cerâmicas são estáveis a altas temperaturas, porém são frágeis. Assim, uma combinação adequada entre as fases constituintes de cada material é fundamental para determinar as propriedades e aplicações do sistema. O maior desafio na preparação de materiais híbridos é manter ou acentuar as propriedades de interesse e diminuir ou eliminar as propriedades indesejadas de cada componente [17].

Entretanto, as propriedades de um material híbrido não são apenas um somatório das contribuições individuais de seus constituintes. Este sinergismo também depende da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos, do tamanho e de sua morfologia [18]. Devido à sua complexidade, os materiais híbridos podem ser classificados de várias maneiras, dependendo da composição química dos constituintes, da natureza das interações ou das ligações químicas envolvidas. A composição química é um dos parâmetros mais importantes, pois sua variação conduz a materiais híbridos com distintos comportamentos físico-químicos e diferentes propriedades. Desta forma, duas classes de materiais híbridos podem ser sintetizados: *i) sistemas orgânicos ou inorgânicos dopados*, normalmente baseados em uma fase principal que contém uma segunda fase em quantidade relativamente baixa (geralmente menor que 1%); *ii) sistemas híbridos orgânico-inorgânicos*, onde a fração de cada componente no sistema é da mesma ordem de magnitude (frequentemente sistemas em que um dos componentes está presente em níveis superiores a 10%) [18].

Outro critério que tem sido bem aceito pela comunidade científica está relacionado ao tipo de interação ou à natureza da ligação química entre a parte orgânica e inorgânica. Seguindo esse critério, os diferentes híbridos orgânico-inorgânicos podem ser classificados em duas grandes classes [14, 19]. A Classe I inclui sistemas híbridos onde as interações entre a espécie orgânica e a inorgânica são fracas, sendo essencialmente de van der Waals, eletrostáticas ou ligações de hidrogênio. A Classe II é constituída pelos materiais híbridos onde as partes, inorgânica e orgânica, são quimicamente unidas por ligações covalentes ou iônicas. A Tabela 1 mostra a extensa faixa de energia em termos de interação que pode haver entre os componentes compostos pelas cinco classes de ligações químicas mostradas na Figura 2.

Tipo de Interação	Energia de Interação [kJ/mol]	Faixa de tamanho	Caráter
Van der Waals	~ 50	curta	não seletiva, não direcional
Ligação H	5-65	curta	seletiva, direcional
Ligação Coordenada	50-200	curta	direcional
Iônica	50-250*	longa	não seletiva
Covalente	350	curta	direcional

Tabela 1- Diferentes tipos de interações ou ligações químicas, suas respectivas energias de ligação, alcance e caráter (quanto sua seletividade e direção preferencial) [14].

\*Dependendo do solvente e do íon. Dados para o meio orgânico.



Interação de Van der Waals

Figura 2 – Típicas interações aplicadas a materiais híbridos e suas forças relativas, adaptado de [14].

A grande vantagem de usar materiais híbridos orgânico-inorgânicos é sem dúvida a de combinar, no produto final, as propriedades dos componentes orgânicos e inorgânicos. Na busca por materiais com novas propriedades ou com propriedades mais adequadas a uma determinada aplicação, um grande interesse voltou-se para o desenvolvimento de materiais híbridos e nanocompósitos a partir de silsesquioxanos. Em particular, a utilização de nanopartículas de poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) emerge como uma nova tecnologia para o desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânico nanoestruturados [20]. Visto que a possibilidade de funcionalização de todos os vértices, assim como a pequena quantidade necessária para alterar as propriedades de um material e suas dimensões, que são da ordem de poucos nanômetros são algumas das vantagens da utilização dos POSS.

#### 3.1.1 Silsesquioxanos

O termo silsesquioxanos refere-se a uma classe de compostos oligoméricos organosilicatos de fórmula empírica ( $RSiO_{1,5}$ )<sub>n</sub>, onde *R* pode ser um hidrogênio ou qualquer outro grupo metil, vinil, fenil, alquil, alquileno, aril, arileno ou grupos organofuncionais derivados de alquil, alquileno, aril e arileno [21, 22]. A funcionalidade, solubilidade e reatividade dessas moléculas podem ser facilmente alteradas por meio da modificação do grupo funcional *R* com uma variedade de substituintes orgânicos.

Os silsesquioxanos exibem estruturas com vários graus de simetria, em cujos vértices estão os átomos de silício e interceptados entre eles numa configuração tetraédrica, os átomos de oxigênio. As estruturas formadas podem ser aleatórias, em forma de escada e gaiola poliédrica fechada ou parcialmente aberta, conforme mostra a Figura 3 [21-24].

Os silsesquioxanos possuem uma variedade de aplicações em áreas de revestimento de componentes elétricos e eletrônicos, dispositivos ópticos, sensores eletroquímicos, elementos de exposição de cristal líquido, meios magnéticos de gravação e revestimento de fibra óptica [21, 25-27]. Os silsesquioxanos em forma de escada têm excelente estabilidade térmica e exibem resistência à oxidação, mesmo em temperaturas superiores a 500°C. Possuem boas propriedades isolantes e permeabilidade a gás. No entanto, há uma maior atenção para o silsesquioxano em forma de gaiola, pois esse apresenta uma estrutura em escala nanométrica definida, com área de superfície elevada, porosidade controlada e várias funcionalidades. Os grupos funcionais (R) são igualmente reativos e estão ligados covalentemente aos vértices do cubo. A octafuncionalização das gaiolas fechadas de silsesquioxanos emerge como uma excelente oportunidade no desenvolvimento de novos nanomateriais híbridos [28].



Figura 3. Principais estruturas dos silsesquioxanos [21].

Uma alternativa em nomear moléculas de silsesquioxano é utilizar notações reduzidas comumente empregadas na química [29]. Essas notações usam letras para descrever a quantidade e o tipo de ligação que o átomo de silício está disposto na estrutura de silício-oxigênio. Para essa notação podem ser utilizados índices numéricos que denotam o número de átomos de silício na molécula e sobrescritos opcionais que denotam os tipos de grupos funcionais ligados aos átomos de silício. Existem quatro formas de representar os átomos de silício ligado a um átomo de oxigênio, uma unidade "D", que tem um átomo de silício ligado a dois átomos de oxigênio, uma unidade "T", que tem três átomos de oxigênio ligados ao átomo de silício, e uma unidade "Q", que consiste de um átomo de silício ligado a quatro átomos de oxigênio [24]. Com o exemplo anterior, octametilsilsesquioxano, é denotado como  $T_8^{Me}$  ou  $Me_8T_8$ , tendo uma estrutura de gaiola octaédrica com cada átomo de silício ligado a três átomos de oxigênio e um grupo metila.



Figura 4 - Nomenclatura para Silsesquioxanos [24].

#### 3.1.2 Poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS)

Poliedros oligoméricos silsesquioxanos são materiais híbridos orgânicoinorgânico, de fórmula empírica (RSiO3/2)n ou  $R_nT_n$ , onde *R* é um substituinte orgânico e *n* o número de átomos de silício presente na gaiola. As estruturas de POSS, quando completamente condensadas, apresentam formas cúbicas e podem conter de 4 a 12 átomos de silício. A relação entre o número de átomos de silício e oxigênio (Si:O) em uma gaiola completamente condensada é de 2:3 [4, 21, 30]. Os átomos de silício estão localizados na periferia da gaiola, na sua superfície, os quais se encontram ligados a grupos orgânicos. As diferentes formas geométricas das gaiolas de POSS são mostradas na Figura 5. A terminologia dessas estruturas é basicamente estabelecida em relação à quantidade de átomos de silício, ou seja, a estrutura *T*<sub>8</sub> possui oito átomos de silício, enquanto que a *T*<sub>12</sub> possui doze.



Figura 5 - Possíveis estruturas do oligômero poliédrico de silsesquioxano.

Os POSS possuem arquiteturas híbridas (orgânica-inorgânica) e, em seu núcleo, uma gaiola é constituída de átomos de silício e oxigênio  $(SiO_{1,5})_x$ , sendo este substituído externamente por grupos polares ou apolares. Dependendo da natureza desses substituintes, o tamanho das estruturas de POSS pode variar de 1 a 5 nm de diâmetro, sendo consideradas as menores partículas de sílica [4, 21, 22, 30]. Cada POSS pode conter grupos orgânicos ligados a seus vértices, tornando a nanoestrutura compatível com polímeros ou sistemas biológicos. Desta maneira, estes grupos podem ser especificamente polimerizáveis ou não e modificados para o tipo de aplicação desejada [20, 21, 31].

Artigos sobre síntese, estrutura e propriedades de silsesquioxanos começaram a surgir bem antes dos anos 40 [4]. Porém, o primeiro POSS com estrutura completamente condensada com grupos metila ligado aos átomos de silício foi descrito em 1946 por Scott [31] por meio da termólise do produto polimérico obtido a partir do metil triclorosilano e dimetilclorosilano. Em 1955, Barry e colaboradores [32] descreveram a estrutura molecular de uma série de POSS preparados por catálise de álcalis de siloxanos com organotriclorosilanos hidrolisáveis utilizando a técnica de difração de raios X. Nesse período foi definida e relação entre silício e oxigênio (Si:O) como sendo igual a 2:3.

O método de síntese proposto por Brown e colaboradores em 1965 [33] foi baseado na policondensação do cicloexiltriclorosilanos em uma mistura de acetona/água. Inicialmente, ocorre a formação de oligômeros que são identificados como sendo compostos de dímeros não condensados ( $RSi(OH)_2OSi(OH)_2R$ ), e também uma grande quantidade de oligômeros contendo grupos silanóis. Após um longo tempo de reação, uma mistura de silsesquioxanos não condensados (( $R_7Si_7O_9$ )(OH)<sub>3</sub>,) e silsesquioxanos condensados ( $R_6Si_6O_9$ ) foi obtida.

Procedimentos similares foram reportados por Feher e colaboradores [34], o que resultou na formação do ciclopentiltrisilanol ( $(C_5H_9)_7Si_7O_9(OH)_3$ ) por meio da policondensação hidrolítica do ciclopentiltriclorosilano. No entanto, a policondensação hidrolítica do cicloeptiltriclorosilano levou à formação de uma mistura de cicloeptiltrisilanol ( $(C_7H_{13})_7Si_7O_9(OH)_3$ ) e cicloeptiltetrasilanol ( $(C_7H_{13})_6Si_6O_7(OH)_4$ ).

Em 1991, Lichtenhan e o laboratório de pesquisa *Air Force* criaram o grupo *Air Force Office of Scientific Research* (AFOSR), com o propósito de desenvolver POSS contendo grupos funcionais polimerizáveis [4, 22]. O desenvolvimento de um processo de obtenção de POSS em larga escala impulsionou a criação da empresa *Hybrid Plastics*, a qual foi pioneira na comercialização dos poliedros oligoméricos silsesquioxanos. Hoje existem algumas patentes lançadas e pesquisas desenvolvidas a partir dos POSS [13, 35, 36].

A patente americana US 7,217,683B1 relata exemplos de redução de viscosidade em função de temperatura para POSS. Para poliedros com grupos orgânicos octil (C8), decil (C10) e dodecil (C12), a viscosidade a 60°C é de aproximadamente 0,01 Pas. Na mesma patente os autores avaliaram a viscosidade do híbrido octa[(n-octil-SiO<sub>1,5</sub>)<sub>4,5</sub>(4metilpentil-SiO<sub>1,5</sub>)<sub>3,5</sub>] e obtiveram viscosidade de 1,65 Pas a 0°C, 0,011 Pa.s a 110°C e 0,001 Pas a 210°C [13]. A patente US 6927270 B2 refere-se a processos de fabricação de POSS polifuncionais e funcionalização de POSS por meio de reações básicas ou ácidas. Estruturas de POSS, contendo silanol e outras funcionalidades reativas adequadas para polimerizações, foram previamente descritas como importantes comonômeros na polimerização e como matéria-prima para a preparação de um grande número de agentes químicos que são utilizados em materiais poliméricos de aplicações biológicas e para a modificação de superfícies [36].

#### 3.1.3 Obtenção de estruturas de POSS

A escolha do método de síntese pode oferecer a oportunidade de combinar de forma sinérgica as propriedades físico-químicas inerentes de seus constituintes e permitir a obtenção de novas propriedades dos materiais. Estas propriedades são resultantes da combinação de seus componentes, devido ao tamanho reduzido dos domínios que os compõem quando se trata de materiais em nanoescala [37, 38]. Para alcançar esse nível tão reduzido de dispersão, pode-se utilizar o método sol-gel de síntese, que envolve a formação de uma rede polimérica inorgânica por reações de geleificação a baixas temperaturas [39].

Além da possibilidade de obter materiais híbridos (orgânico/inorgânico) altamente dispersos, o método sol-gel de síntese apresenta outras características interessantes, tais como: *i*) as reações de geleificação são processadas a baixas temperaturas, o que permite inserir à matriz sólida biomoléculas, como enzimas, proteínas e anticorpos, de difícil incorporação por outros métodos que utilizem temperaturas mais elevadas [40-42]; *ii*) possibilidade de obter materiais sob diferentes configurações, como fibras, corpos cerâmicos, monólitos, filmes, membranas e pós [39, 43]. Já como desvantagens do processo podem-se destacar: *i*) o alto custo de alguns

precursores; *ii*) o número limitado de precursores disponíveis comercialmente; *iii*) longos tempos de processamento; e *iv*) a reprodutibilidade nas propriedades finais dos materiais só é alcançada com um controle minucioso das condições experimentais de síntese [44, 45].

Para o método sol-gel, as principais reações são [46]: 1) hidrólise e 2) condensação, que estão representadas nos esquemas de reação 1, 2a e 2b, para precursores do tipo ortossilicato de tetra-alquila:

$$Si(OR)_4 + H_2O \rightarrow (RO)_3Si-OH + ROH$$
 (1)

$$\equiv \text{SiOH} + \text{OH-Si} \equiv \rightarrow \equiv \text{Si-O-Si} \equiv + \text{H}_2\text{O}$$
 (2a)

$$\equiv \text{Si-OH} + \text{RO-Si} \equiv \rightarrow \equiv \text{Si-O-Si} \equiv + \text{ROH}$$
 (2b)

As reações de hidrólise e condensação de alcoxissilanos requerem o uso de catalisadores [47]. Diferentes estruturas são obtidas quando se utilizam catalisadores ácidos ou básicos, pois a natureza do catalisador influencia fortemente na cinética de reação [46]. Se a hidrólise for catalisada por base, a reação deve se processar através de uma substituição nucleofílica, e a velocidade de hidrólise será maior que a velocidade de condensação, levando à formação de cadeias mais ramificadas no início do processo. Se a hidrólise for catalisada por ácido, vai ocorrer uma reação eletrofílica, e a velocidade da condensação será maior que a da hidrólise, levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo [46, 48].

A síntese de POSS é descrita por várias etapas de reações de hidrólise seguidas de reações de condensação (condensação hidrolítica). Sprung e Guenther [49] foram os primeiros a relatar sobre a hidrólise dos monômeros trifuncionais (XSiY<sub>3</sub>) que ocorre com a formação consecutiva de siloxano linear, cíclico, policíclico, e finalmente poliédrico (Figura 6).



Figura 6 - Mecanismo de formação do POSS simplificado, adaptado de [49].

Um dos silanos mais estudados é o (3-aminopropil)trietoxisilano, pois tem sido utilizado na obtenção de diversos materiais híbridos [50-52], devido a sua qualidade na formação de estruturas híbridas [53]. Existem inúmeros trabalhos sobre suas reações de hidrólise e condensação [9, 51-56]. Zhang e colaboradores [9] descreveram a síntese do octa(3-aminopropil)silsesquioxano (POSS-NH<sub>2</sub>) por meio de hidrólise e policondensação do monômero trifuncional (3-aminopropil)trietoxisilano, no qual uma mistura de solventes de acetonitrila e propano-1-ol, com hidróxido de tetraetilamônio (Et<sub>4</sub>NOH) foi utilizada como o catalisador.

Em seu trabalho, os efeitos da influência de vários parâmetros na reação, tal como a concentração de monômero, natureza dos solventes, e o teor de catalisador, foram investigados. Os resultados mostraram que os melhores valores dos coeficientes reacionais foram nH2O/nXSiY<sub>3</sub> = 8-9/1 (razão molar) e nEt<sub>4</sub>NOH/nXSIY<sub>3</sub> = 0,0045 (razão molar). A utilização de acetonitrila como solvente favorece a deposição e formação do produto. Já a utilização do propan-1-ol eleva a temperatura de reação, o que acelera a formação de octâmero, reduzindo o tempo de síntese e, eventualmente, aumentando o rendimento.

Em um trabalho realizado por Männle e colaboradores [51], o precursor (3aminopropil)trietoxisilano é convertido em um POSS-NH<sub>2</sub> funcionalizado por meio de uma reação sol-gel, em atmosfera de nitrogênio, utilizando o 2-butoxietanol como solvente sob aquecimento (80°C). A fim de reduzir a quantidade de Si-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> que não reagiu e Si-OH intermediários, a amina-POSS é aquecida em 1-propoxipropan-2-ol a 150°C. Os produtos voláteis e o solvente são removidos por destilação a vácuo, com a pressão final de 20 mbar.

Feher e Wyndham [55] sintetizaram POSS-NH<sub>2</sub> por condensação hidrolítica do (3-aminopropil)trietoxisilano em metanol e ácido clorídrico concentrado durante um período de 6 semanas a 25°C. Mas o produto inicial obtido sob estas condições de síntese corresponde ao octa(3-cloroamoniopropil)silsesquioxano (POSS-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>), o qual foi submetido a uma troca iônica para a remoção de cloreto. Durante o processo de remoção do íon cloreto, pode ocorrer a quebra das gaiolas de POSS, levando à diminuição do rendimento final da síntese e ocasionando a formação de estruturas automontadas. Em inúmeros trabalhos apresentados na literatura, os resultados de análises não conferem com o material sintetizado, no entanto no trabalho realizado por Feher e Wyndham [55], a forma de obtenção do POSS-NH<sub>2</sub> e os resultados de análises obtidos são condizentes com o material obtido, por essa razão é que este trabalho é a referência base para a preparação do POSS-NH<sub>2</sub>.

#### 3.2 Estruturas híbridas autoassociadas

Materiais híbridos à base de sílica contendo grupos orgânicos carregados positivamente possuem propriedades de autoassociação [57, 58]. Múltiplas interações por ligações de hidrogênio entre as pequenas moléculas ou oligômeros destes materiais têm recebido uma significativa atenção, devido à tendência em formar novas estruturas supramoleculares [7, 8, 59]. Desta forma, torna-se importante compreender os mecanismos de autoassociação, por meio do conhecimento detalhado das complexas forças intermoleculares que atuam nestes sistemas.

As ligações de hidrogênio são frequentemente usadas em sistemas supramoleculares como um meio de formação ou modificação de polímeros via processos de autoassociação, com força de interação variando amplamente desde algumas até várias dezenas de quilojoules por mol (kJ/mol). Para a formação destas estruturas, as moléculas devem apresentar baixa massa molar (geralmente inferior a 10.000 g/mol) e geometria definida [7].

Jeoung [60] e Carroll [61] mostraram que moléculas de POSS com um único grupo funcional (diaminopiridina) possuem capacidade de autoassociação por meio de monocamadas de timina funcionalizadas sobre uma superfície de ouro ou uma matriz de poliestireno. Cheng e colaboradores relataram que moléculas de POSS octafuncionalizadas (diaminopiridina) são capazes de se autoassociar, formando uma estrutura similar a uma rede tridimensional reticulada, no entanto conectada por meio de ligações de hidrogênio entre seus grupos funcionais [62]. Yandek e colaboradores também relataram recentemente a formação de materiais nanoestruturados, a partir de interações moleculares entre grupos de aril presentes em moléculas de POSS octafuncionalizadas [63].

As moléculas de POSS são muito utilizadas para estes estudos, devido à grande diversidade possível na funcionalidade de seus componentes orgânicos e por apresentar apreciável solubilidade em solventes com elevada constante dielétrica, como água e metanol. Consequentemente, podem ser facilmente depositados sobre outras matrizes inorgânicas ou orgânicas [64, 65].

Adicionalmente, pelo fato desses materiais híbridos possuírem um contraíon em sua estrutura, tornam-se potencialmente importantes em diversas áreas, tais como trocadores iônicos [66], na separação e adsorção química, e no desenvolvimento de sensores eletroquímicos [67, 68]. Já foram desenvolvidos filmes [69, 70], membranas [71] e partículas de silsesquioxanos [6, 60, 70].

Wu e Kuo [8] descreveram a formação de filmes supramoleculares autoassociados produzidos pela mistura de dois diferentes POSS. O filme obtido foi resultante de várias interações (ligações de hidrogênio) por meio de reticulação física entre os grupos complementares multifuncionais de timina (OBT-POSS) e adenina (OBA-POSS) conforme esquema apresentado na Figura 7. Apenas uma temperatura de transição de vítrea ( $T_g$ ) foi observada para esse sistema, mostrando que o OBT-POSS e OBA-POSS possuem certa miscibilidade, quando avaliada através do critério de uma única transição vítrea para sistemas binários. Este material mostrou-se frágil à temperatura ambiente, quebrando-se em pedaços sob a aplicação de uma força externa.



Figura 7 - Filme supramolecular de OBA-POSS/OBT-POSS (60:40) e possível arranjo molecular, adaptado de [8].

Compostos de tetrakis(nicotinoximetil)metano [TNMM] e octakis[dimetil(4hidroxifeniletil)siloxi]silsesquioxano (OP-POSS) foram sintetizados por Shih e colaboradores [7], e utilizados para formar estruturas supramoleculares por meio de interações entre os átomos de nitrogênio da piridina e grupos OH do fenol com diferentes relações molares. Para relações de OP-POSS/TNMM 40:60 (m/m), os domínios cristalinos de TNMM foram destruídos por meio de interações dipolo-dipolo (C=O), sendo substituídos por fortes ligações fenil-piridina ou fracas ligações de hidrogênio fenol-carbonil. Este comportamento é evidenciado pelo fato da amostra OP-POSS/TNMM 80:20 (m/m) apresentar um valor de  $T_g$  de 20°C maior em relação ao da OP-POSS puro. Com base nos resultados apresentados em análises espectroscópicas e térmicas, a amostra de OP-POSS/TNMM 70:30 (m/m) foi considerada como sendo a melhor para a preparação de filmes, à temperatura ambiente este material tem aspecto transparente e quebradiço (Figura 8).



Figura 8 - Filmes supramoleculares transparentes de OP-POSS/TNMM na proporção de 70:30 (m/m) [7].

Mori e colaboradores [72], por meio de reações de condensação hidrolítica do (3-aminopropil)trimetoxisilano e 2-(dimetilamônio)etilacrilato (DMAEA), sintetizaram estruturas de POSS do tipo amônia. O híbrido resultante apresenta bifuncionalidade, possui grupos éster e amino terciários, o que o torna solúvel em água. Após reações de quaternização com iodeto de metila, os POSS mostraram boa solubilidade em solventes polares.

O nível de interação entre as estruturas também afeta a temperatura de cristalização e fusão, bem como a cinética de cristalização das estruturas formadas a partir de POSS autoassociados. No trabalho realizado por Luvison e colaboradores [73], a modificação do aminopropilisooctil-POSS (líquido) com ácido butanoico por meio de reações de amidação resultou no deslocamento da  $T_g$  para temperaturas mais elevadas. O deslocamento da  $T_g$  para valores mais elevados ocorre devido à formação de uma rede de ligações de hidrogênio entre POSS-POSS, assim como da interação dos grupos siloxanos com grupos amidas.

Zhou e colaboradores [74] estudaram a formação de estruturas *blackberry* a partir de POSS carregados positiva e negativamente (NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e O<sup>-</sup>) com contraíons cloreto e tetrametilamônio (TMA), respectivamente, dissolvidos em soluções de água/acetona com diferentes concentrações. Com base nas análises de espalhamento dinâmico de luz (DLS) observaram a formação de estruturas de POSS O<sup>-</sup> a partir da adição de 10% (vol.) de acetona na solução até 50% (Figura 9 – (a)), as quais foram confirmadas por microscopia eletrônica de transmissão. Na Figura 9 – (b), observa-se uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão da estrutura *blackberry* formada para o POSS O<sup>-</sup> com 20% de acetona na solução.



Figura 9 – a) Análise de DLS e b) MET para estrutura de POSS O<sup>-</sup>com 20% vol. acetona, adaptado de [74].

A adição de frações de acetona na solução (10 a 50% em volume) influencia diretamente no tamanho das estruturas *blackberry* (80 a 180 nm) formadas a partir do POSS O<sup>-</sup>. À medida que o volume de acetona é aumentado acima de 60%, a formação de estruturas automontadas não foi mais observada, indicando assim que os macroíons foram significativamente neutralizados pela associação dos contraíons, devido à menor polaridade do solvente (Figura 10).



Figura 10 - Esquema de formação de estruturas blackberries a partir do POSS O<sup>-</sup> em solução água/acetona. As bolas vermelhas representam átomos de oxigênio, e bolas pretas átomos de silício [74].

A formação de estruturas *blackberry* ocorre por meio de atração eletrostática entre contraíons. As moléculas (macroíons), quando em uma solução, interagem entre si

se autssociando até formar aglomerados (*blackberry*) com baixíssima carga (ou cargas nulas). O tamanho das estruturas *blackberry* é controlado por diversos fatores, como a polaridade do solvente, a densidade de carga dos macroíons, e as forças atrativas entre os macroaníons. O processo de formação dessas estruturas é reversível, basta alterar o teor de solvente (a quantidade de acetona numa solução acetona/água) ou a carga iônica dos macroíons (ajustando-se o pH) [75].

Os POSS-aminos apresentam grandes potenciais de aplicação no desenvolvimento de transportadores para fármacos [76], sondas para a detecção de DNA [77], nanopartículas unimoleculares para a amplificação da fluorescência em imagem celular [78], modificação de montmorilonita [79], e na preparação filmes finos automontados [80, 81]. Devido às interessantes propriedades, como estabilidade térmica e elevada capacidade de troca aniônica, este tipo de partícula também pode ser utilizada em reações de amidação direta com ácidos graxos (ácido oleico).

#### 3.2.1 Reação de amidação direta entre ácidos carboxílicos e aminas

A ligação peptídica é uma das mais importantes, está presente em muitos produtos naturais e na maioria dos compostos farmacológicos. Cerca de 25% de todos os produtos farmacêuticos sintéticos disponíveis no mercado contem pelo menos uma ligação peptídica [82, 83]. Em virtude disto, ao longo da última década, o desenvolvimento de métodos eficientes e de baixo custo para a formação da ligação peptídica tornou-se uma questão relevante.

A ligação peptídica é termodinamicamente estável quando formada em princípio, pela reação de um ácido carboxílico (COOH) e uma amina primária (RNH<sub>2</sub>) com liberação de água. A amidação direta de ácidos carboxílicos e aminas primárias ocorre a temperaturas elevadas (> 160°C), tornando-a inviável para muitos compostos, que não suportam estas temperaturas e degradam [82, 84]. Com base nisto, uma enorme diversidade de catalisadores tem sido desenvolvidos e testados para modificar as condições de reação de formação de amidas, tornando-as mais brandas [85]. Mas estes métodos possuem várias desvantagens, pois não atendem o grande esforço das indústrias químicas e farmacêuticas em desenvolver processos eficientes e ambientalmente corretos.

Em 1993, a preparação de uma série de amidas por aquecimento de uma mistura de diferentes aminas primárias e ácidos carboxílicos, na ausência de qualquer catalisador foi reportada [86]. As sínteses mostraram-se eficientes em temperaturas de aquecimento entre 160-180°C e tempo de duração de 10-30 min. A preparação de amidas por reação direta apresenta inúmeras vantagens: o procedimento é simples, não são necessários catalisadores ou solventes, e os tempos de reação são curtos. Apesar disto, o método possui algumas restrições: as aminas e ácidos carboxílicos utilizados precisam ser termicamente estáveis; apresentar ponto de fusão inferior a 200°C; não serem voláteis e terem um ponto de ebulição elevado. A temperatura deve ser extremamente controlada, pois o aquecimento extremo pode levar à formação de alcatrão, e a falta do mesmo impede que a reação seja concluída.

O uso de radiação por micro-ondas tornou-se um método muito popular para simplificar e melhorar uma série de reações orgânicas, devido uma maior conversão, elevada seletividade e também por ser mais limpa e reduzir os tempos de síntese [87, 88]. Perreux e colaboradores [88] prepararam uma série de reações de amidação assistida por micro-ondas da mistura de uma amina e ácido carboxílico, sem a presença de catalisador e de solvente (Figura 11). Reações realizadas a 150°C apresentaram rendimentos maiores quando comparadas com o aquecimento convencional, como por exemplo, no caso da reação de benzilamina com ácido benzoico (proporção relativa 1,5:1) que após 30 min obteve um rendimento de 80%, enquanto que a reação utilizando um banho de óleo, o rendimento foi de apenas 8% (amida isolada).

$$RCO_2H + R'R"NH \iff RCO_2^- *NH_2R'R" \xrightarrow{\Delta} RCONR'R"$$

# Figura 11 – Esquema de preparação de amidas a partir de aminas secundárias e ácido carboxílicos em micro-ondas [88].

Este efeito pode ser facilmente compreendido, levando-se em consideração que a ativação por micro-ondas afeta as interações dipolo-dipolo, aumentando assim, a polaridade do sistema durante o progresso da reação, resultando na diminuição de energia de ativação. Desta forma, o aumento da polaridade do sistema fornecido pelo carboxilato de amônio favorece fortemente a reação, bem como a formação de amida durante o curso da reação [88].

Charville e colaboradores [89] publicaram um estudo detalhado onde diferentes concentrações de reagentes também foram testadas e como pode ser observado na Tabela 2, a presença em excesso de ácido carboxílico ou amina complexados torna a reação mais favorável, pois permite a formação de ligações de hidrogênio entre o ácido carboxílico e o grupo carbonila. Isso resulta na contribuição eletrônica ao ataque nucleofílico do átomo de nitrogênio da amina (Figura 12 - (a) e (b)). Em seguida, outra possibilidade é que a amina protonada poderia também auxiliar na reação (Figura 12 - (c)).

abel <u>a 2 - Reação de benzilamina com ácido benzóico por mic bbro-ondas a 150°C</u> [89				
Tempo de reação (min)	Proporção relativa (acido:amina)	Rendimento (%)		
30	1:1	10		
30	1:1,5	80		
30	1,5:1	75		
	2 - Reação de benzilam Tempo de reação (min) 30 30 30 30	2 - Reação de benzilamina com ácido benzóico por Tempo de reaçãoProporção relativa (acido:amina)301:1301:1,5301,5:1	2 - Reação de benzilamina com ácido benzólico por mic bbro-ondas a 150°Tempo de reaçãoProporção relativaRendimento(min)(acido:amina)(%)301:110301:1,580301,5:175	



Figura 12 – Assistência eletrofílica ao ataque nucleofílico [89].

Assume-se geralmente que a mistura de uma amina (primária ou secundária) com ácido carboxílico resulta na formação de um sal de carboxilato de amônio, que pode ter o papel de auxiliar o ataque do nucleófilo. No entanto, esta explicação não leva em conta que os pKa entre a, b e c (Figura 12) possam ser diferentes. Outra teoria plausível é que a adição em excesso de qualquer material de partida, amina ou ácido carboxílico, irá contribuir para o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido da
formação de produtos, de acordo com o princípio de Le Chatelier (assumindo que a reação não seja eficazmente irreversível sob as condições de reação) [89].

### 3.3 Lubrificantes

A maioria dos lubrificantes existentes atualmente no mercado é de base mineral e sintética. Esses óleos são eficazes na lubrificação, mas não são ecologicamente corretos [90]. Diante da demanda por práticas sustentáveis, novas alternativas que substituam os lubrificantes de base mineral e sintética por bases de fontes renováveis e menos agressivas ao meio ambiente estão conquistando seu espaço [91, 92].

Os lubrificantes produzidos a partir de fontes renováveis emergem como uma alternativa para substituição de óleos minerais e sintéticos, pois na maioria dos casos, são facilmente biodegradáveis [10]. Podem ser derivados de óleos vegetais e gorduras animais e, por conseguinte, a sua produção pode ser sustentável. A utilização de óleo vegetal como lubrificante é descrito desde 1650 [93], mas devido a fatores econômicos e de desempenho, seu uso foi praticamente insignificante ao longo dos séculos. Apenas alguns óleos e ácidos graxos, tais como o óleo de canola e o ácido oleico, foram usados como base para óleos lubrificantes, até o início de 1990 [94].

Além dos ganhos ambientais, aspectos benéficos dos biolubrificantes têm sido reconhecidos, pois possuem a maioria das propriedades requeridas para lubrificantes, tais como altos índices de viscosidade, devido a suas elevadas massas molares; baixa volatilidade, aproximadamente 20% menor do que a evaporação de fluidos à base de óleo mineral; e boa lubricidade, pois suas ligações do tipo éster permitem que as moléculas do óleo se fixem a superfícies metálicas. Além disso, os óleos de fontes renováveis apresentam um grau de compatibilidade superior com moléculas de aditivos [95].

No entanto, óleos vegetais típicos como de soja ou canola, não satisfazem plenamente os critérios de desempenho para a maioria dos lubrificantes. Os níveis elevados de ácidos graxos insaturados, tais como o ácido oleico, linoleico e linolênico, os tornam susceptíveis à oxidação. Entretanto, o aumento do grau de saturação influencia diretamente nas suas propriedades térmicas, como a diminuição do seu ponto de fusão [96]. Os pontos de fusão de óleos de plantas comuns encontram-se resumidos

na Tabela 3. Os óleos vegetais ainda apresentam deficiências que incluem tendências de formação de depósitos e baixas estabilidades hidrolíticas [95].

Para competir com lubrificantes à base de óleo mineral, algumas das desvantagens inerentes dos óleos vegetais, como o alto grau de oxidação e instabilidade em baixas temperaturas, devem ser corrigidas. Apesar de óleos com alto teor de ácido oleico solucionarem, na maioria dos casos, o problema da estabilidade oxidativa, muitos destes produtos necessitam ser misturados com outros óleos (em geral, sintéticos) para melhorar o seu ponto de fluidez. Além disso, no caso de lubrificantes utilizados em aplicações externas, cujo vazamento ou escorrimento pode contaminar o solo, lençol freático e sistemas de águas de superfície, há a necessidade de misturá-los com vários ésteres de elevado custo, os quais algumas vezes afetam de forma negativa a compatibilidade do produto final com os elastômeros (presentes nas juntas de vedação do equipamento a ser lubrificado) [97].

Planta de origem	*Ponto de solidificação (°C)
Óleo de rícino	-17 a -18
Óleo de milho	-10 a -20
Óleo de algodão	12 a -13
Óleo de linhaça	-19 a -27
Óleo de palma	35 a 42
Óleo de amendoim	3
Óleo de Canola	-10
Óleo de soja	-10 a -16
Óleo de girassol	-17

Tabela 3 - Pontos de fusão de óleos de plantas comuns [10]

\* Depende da espécie.

Uma forma de resolver esses problemas é por meio de modificações químicas [98], as quais permitem uma maior flexibilidade no uso de qualquer óleo vegetal como base, além de melhorar o desempenho, tanto em termos de oxidação, quanto em termos de estabilidade ou fluidez a baixas temperaturas. A estrutura molecular dos óleos vegetais possui alguns locais potenciais para modificação química, tais como as

ligações duplas (C=C), as quais podem ser convertidas em anéis de óxido de etileno por meio de epoxidação [98].

A epoxidação é um dos métodos mais utilizados, podendo ser realizada por catálise heterogênea e homogênea. Contudo, outros tipos de modificação química, como a esterificação e hidrogenação, podem ser realizados em óleos vegetais, que propicia uma melhoria em suas propriedades químicas e físicas. A esterificação é um processo reversível, que origina como produto principal um éster específico. A hidrogenação consiste no processo de redução, no qual o hidrogênio gasoso é diretamente adicionado a uma substância, geralmente hidrocarbonetos, alcenos ou alcinos, mas na maioria dos casos torna-se necessário a adição de um catalisador.

Salih e colaboradores [10] modificaram quimicamente o ácido ricinoleico por meio de epoxidação simples do anel. A reação foi monitorada (a 27°C, por 5 h) para evitar a formação indesejada do 9,10,12-trihidroxioctadecano. A remoção de porções insaturadas do ácido ricinoleico através da conversão em grupos epoxi melhorou a estabilidade oxidativa do composto, já que a presença de múltiplas ligações duplas nas cadeias de ácidos graxos do óleo vegetal acelera sua degradação oxidativa, e levou à diminuição do ponto de fluidez, aumento do índice de viscosidade (IV) e diminuição do coeficiente de atrito, devido ao aumento do número de grupos funcionais polares nas estruturas dos compostos sintetizados.

Um elevado IV significa uma pequena diminuição da viscosidade de um produto com o aumento da temperatura. As duplas ligações e a alta linearidade permitem aos triglicerídeos manter fortes interações intermoleculares com o aumento da temperatura, quando comparados a hidrocarbonetos ou ésteres mais ramificados. Isto confere um maior IV aos óleos vegetais do que os óleos de base mineral [99]. O IV é um número adimensional arbitrário utilizado para caracterizar a variação da viscosidade cinemática de um produto com a temperatura. A viscosidade é uma das propriedades mais importantes em um óleo lubrificante, pois define sua aplicação e eficácia, e representa a resistência (força por unidade de área) que um fluido apresenta ao cisalhamento.

A viscosidade pode ser expressa como viscosidade dinâmica (ou absoluta) e viscosidade cinemática. A viscosidade dinâmica pode ser entendida considerando a tensão de cisalhamento  $\tau$ , que atua em dois planos paralelos num fluido, com área A, separados por uma distância h e que se movem com uma velocidade relativa  $u_0$ . Alternativamente, podem ser consideradas na análise duas superfícies sólidas com área

*A*, separadas por um filme fluido com espessura *h* e que se movem uma em relação à outra com uma velocidade linear  $u_0$ . Assim, a viscosidade dinâmica  $\eta$  é definida como razão entre a tensão de cisalhamento em um plano no fluido e o gradiente de velocidade normal a esse plano, de acordo com a relação  $\eta = \tau/(du/dh)$ . A viscosidade cinemática  $\nu$  é a viscosidade dinâmica dividida pela densidade do fluido, isto é,  $\nu = \eta/\rho$ . [100, 101]. Reações como oxidação, polimerização ou oligomerização, favorecem a produção de lubrificantes com uma faixa ampla de limite de viscosidade cinemática [102].

Para cada aplicação é necessário um determinado tipo de lubrificante, desta forma a variedade de modificações químicas utilizadas para melhorar as propriedades e desempenho de lubrificantes é imensa. Entretanto, em alguns casos faz-se necessário a incorporação de alguns componentes químicos, chamados de aditivos, os quais proporcionam alterações em sua estrutura que modificam suas propriedades físicas e químicas.

### 3.3.1 Aditivos

Os aditivos são produtos químicos com funções específicas, produzidos pela indústria de química fina, com alto valor agregado. A utilização de aditivos em óleos lubrificantes tem por objetivo intensificar propriedades já existentes ou conferir novas características e proteger o próprio lubrificante contra a oxidação. Esses aditivos com suas determinadas funções podem modificar a viscosidade, emulsionar e assim, melhorar as características de proteção contra desgaste em condições severas de trabalho, aumentar a resistência à oxidação e corrosão, assim como o índice de viscosidade. Os aditivos mais usados em óleos lubrificantes são os antioxidantes, antiespumantes, anticorrosivos, detergentes, dispersantes, modificadores de índice de viscosidade, antidesgaste, modificadores de atrito e de extrema pressão (EP).

Cao e colaboradores [103], investigaram as propriedades antidesgaste e antiatrito de ácidos graxos sulfurizados e não sulfurizados usados como aditivos em óleo de canola. Os ácidos octadecanóico e docosanóico sulfurizados reduziram o coeficiente de atrito em condição de extrema pressão e apresentaram melhores resultados como agentes antidesgaste do que o ácido octadecanóico não sulfurizado. A diferença de comportamento entre eles é atribuída aos diferentes mecanismos de ação. No caso do ácido octadecanóico há a formação de um filme através da adsorção física das suas moléculas na superfície do aço, enquanto no caso dos dois ácidos sulfurizados, há a formação de um filme através da adsorção química do elemento enxofre sobre superfície do aço durante o contato por deslizamento.

A capacidade de desempenho de um óleo lubrificante depende integralmente dos aditivos adicionados ao produto. Segundo Stachowiak e Batchelor [100], os lubrificantes com aditivos EP vêm sendo desenvolvidos para atuar em situações de operação, onde as combinações de altas cargas normais e baixas velocidades de deslizamento atuam no contato. O mecanismo de ação dos aditivos EP é similar à dos aditivos antidesgaste, no qual, quando o efeito das tensões trativas devido ao deslizamento aumenta a pressão de contato, ocasionando o rompimento da película de óleo havendo um contato metal-metal, o aditivo irá reagir com as superfícies metálicas expostas formando uma nova película lubrificante. Esta camada protetora é mais facilmente deformada e cisalhada se comparados às asperezas do próprio material, reduzindo assim o atrito e o desgaste. Quase todos os aditivos de EP são compostos químicos que contêm enxofre, fósforo, cloro e chumbo.

A maior desvantagem dos aditivos EP convencionais é que alguns de seus compostos, como o enxofre ou cloro, podem reagir com água e produtos secundários oriundos da combustão, formando ácidos que facilitam a corrosão das peças do motor e rolamentos, tendo-se procurado em novos estudos sua substituição, como por nanopartículas de óxidos inorgânicos. Segundo Xue e colaboradores [11] e Sunqing e colaborados [104] essa substituição é possível devido às nanopartículas de óxidos inorgânicos se depositar na superfície metálica formando um filme protetor contra o desgaste e com boa lubricidade. Xue e colaboradores [11] observaram ainda que as nanopartículas apresentam boa adsorção superficial e características de redução de desgaste, mesmo em concentrações abaixo de 2% em massa. Para nanopartículas funcionarem como excelentes aditivos para lubrificantes é necessário que estas tenham tamanho adequado, entre 2 e 200 nm [11, 105].

Em estudos recentes, realizados por Alves [106] e Trajano [107], nanopartículas de óxidos metálicos (ZnO e CuO) foram adicionadas a lubrificantes sintetizados a partir de óleos vegetais (soja e girassol) por meio de epoxidação. Os biolubrificantes desenvolvidos mostraram boas propriedades tribológicas em regime de lubrificação limítrofe. A adição das nanopartículas de CuO e ZnO geraram resultados não

satisfatórios para os lubrificantes à base de óleos vegetais e satisfatórios para os lubrificantes mineral e sintético.

De um modo geral, as partículas de menor tamanho são susceptíveis a reduzir o atrito e aumentar a capacidade antidesgaste, como relatado por Chiñas-Castillo e Spikes em seu trabalho [105]. O controle na concentração de nanopartículas inseridas ao lubrificante e o conhecimento de sua forma geométrica também são essenciais [12]. Segundo Blanski e colaboradores [13], o uso de estruturas com tamanhos nanométricos controlados (0,7 a 3 nm) e com forma esférica permite não só o aumento da faixa de aplicação do lubrificante, mas também podem contribuir para o controle em nível molecular do coeficiente de atrito, através de um conceito de "rolamento molecular" (*molecular ball bearing*).

# 3.3.2 Tribologia

A origem da palavra tribologia vem do Grego: *tribos* (esfregar/atritar) + *logos* (estudo) e foi utilizado inicialmente em 1966 por H. Peter Jost durante a preparação de um relatório feito para o comitê do departamento inglês de educação e ciência, sendo definido como um campo da ciência em 1967 [100]. A Tribologia é uma ciência que estuda os fenômenos de atrito, lubrificação e desgaste de superfícies que interagem entre si mediante movimento relativo. O desgaste é uma das principais razões de falhas e manutenções de equipamentos, o atrito é a principal causa do desgaste e dissipação de energia e a lubrificação é responsável pela diminuição do atrito e, consequentemente, do desgaste [100].

#### 3.3.2.1 Atrito

O atrito é a resistência ao movimento entre duas superfícies em movimento relativo, ou na iminência de movimento. O contato entre os corpos ocorre geralmente nos pontos mais altos das superfícies (asperezas mais altas) e mesmo sob baixo nível de carga, a tensão de contato atinge o limite de escoamento dos materiais e uma deformação plástica local começa a surgir. Essa deformação localizada resulta na formação de junções entre asperezas, que sob ação deslizante causa o surgimento da força de atrito [100]. Na Figura 13, observa-se um exemplo simplificado da força de

atrito, onde F é a força necessária para a ocorrência do movimento,  $F_{at}$  é a força que se opõe ao movimento e L é a carga aplicada durante o movimento (força normal).



Figura 13 - Exemplo simplificado da força de atrito.

A razão entre a força que se opõe ao movimento ( $F_{at}$ ) e a força normal que atuam nos corpos durante o movimento (L) é definida como coeficiente de atrito ( $\mu$ ) [101]. O valor do coeficiente de atrito é característico de cada par de materiais e não é uma propriedade intrínseca do material. Depende de muitos fatores, como o acabamento das superfícies em contato, a velocidade relativa entre as superfícies e a temperatura. Pode ainda ser diferenciado em coeficiente de atrito estático ou coeficiente de atrito dinâmico.

O coeficiente de atrito estático ( $\mu_e$ ) ocorre quando as superfícies em contato encontram-se em iminência de movimento relativo, mas ainda não se moveram. Relaciona a máxima força de atrito possível (com as superfícies ainda estáticas uma em relação à outra) com a força normal a elas aplicadas. O coeficiente de atrito dinâmico ( $\mu_c$ ) ocorre a partir do momento que as superfícies em contato apresentam movimento relativo. Relaciona a força de atrito cinética presente nos corpos que se encontram em movimento relativo com o módulo das forças normais que neles atuam [108].

Em algumas situações um atrito alto pode ser benéfico, como é o caso das embreagens de veículos automotores, dos freios em geral e até no caso de contato entre a sola dos calçados e o solo. Em outros casos, a redução de atrito é necessária, como nas engrenagens, nos rolamentos e nas diversas superfícies em um motor de combustão interna, que operam sob movimento relativo [100].

## 3.3.2.2 Desgaste

O desgaste pode ser definido como a perda progressiva de material da superfície de um corpo sólido, devido à sua interação mecânica e movimento relativo com outro sólido, fluido ou gás [101, 109]. Em algumas circunstâncias, o desgaste pode ser benéfico, como é o caso da usinagem, na qual se procura a retirada de material propositadamente. No entanto, em geral o desgaste não é desejado, como no caso de máquinas, onde o desgaste progressivo aumenta as folgas e com o decorrer do tempo podem falhar.

Em geral, um alto atrito pode levar à ocorrência de desgaste, especialmente na ausência de um filme lubrificante que separe totalmente as superfícies sob movimento relativo [108]. Os mecanismos de desgaste (mecanismos físicos de remoção de material) que mais causam falhas em equipamentos são o desgaste adesivo e o abrasivo. Porém, os mecanismos de desgaste por reação triboquímica e de fadiga de superfície não deixam de ser relevantes em determinadas situações de deslizamento [109].

O desgaste adesivo pode ocorrer quando uma superfície desliza sobre outra, havendo o contato e interações entre as asperezas das duas superfícies. Como a área de contato entre as asperezas é muito pequena, ocorre formação de altas pressões de contato que provocam a deformação plástica, adesão e consequentemente a formação de junções localizadas. O deslizamento relativo das duas superfícies em contato provoca a ruptura dessas junções, normalmente no material de menor resistência. A partícula removida pode continuar aderida à superfície da qual se desprendeu, ou ser transferência de uma superfície para outra. A continuidade do movimento pode provocar o seu destacamento da superfície, porém se mantém retida na interface de contato. Esta partícula retida irá atuar como um abrasivo e os dois mecanismos, desgaste adesivo e abrasivo, atuarão conjuntamente [101, 108].

O desgaste abrasivo é definido com a remoção de material de uma superfície devido à ação de partículas duras ou de asperezas duras do contracorpo, quando forçadas e deslocadas contra a superfície mais mole [101, 109]. O desgaste abrasivo pode acorrer devido à presença de material particulado de alta dureza, proveniente de resíduos de produtos usados no processo de fabricação do material, fragmentos do desgaste adesivo ou impurezas que entram no tribossistema (poeira) [101].

Quando materiais metálicos são desgastados pelo contato de deslizamento repetido de partículas abrasivas, pode ocorrer escoamento plástico e aquecimento. Como consequência, o material próximo à superfície é encruado. As tensões internas decorrentes da deformação e encruamento, alteram as condições de escoamento, e portanto, de comportamento plástico do material da superfície.

### 3.3.2.3 Lubrificação

Lubrificação é o processo ou técnica utilizada na aplicação de uma camada chamada lubrificante, sólido ou fluido (líquido ou gasoso) com a finalidade de reduzir o atrito e o desgaste entre duas superfícies sólidas em movimento relativo separando-as parcialmente ou completamente. Além de separar as superfícies, a camada tem como função: retirar do sistema o calor e detritos gerados na interação das superfícies; proteger contra a corrosão; evitar a formação de resíduos e sedimentos e aumentar a vida útil [100].

Segundo Stachowiak e Batchelor [100, 110], quando existe um movimento relativo entre duas superfícies próximas entre si pode existir um atrito. Quando duas superfícies sob movimento relativo são lubrificadas por meio de um filme de óleo, este pode ser o responsável pelo suporte total ou parcial da carga que atua entre elas. Quando os esforços são muito altos ou a velocidade relativa baixa, ou ainda, a viscosidade do lubrificante é diminuída, pode ocorrer um contato maior entre as asperezas das superfícies. Nestas condições, o filme interfacial formado será o responsável pela redução do atrito e do desgaste [100, 110]. Os regimes de lubrificação atualmente conhecidos foram objetos da evolução dos estudos científicos ocorridos nas últimas décadas e suas denominações são: regime limítrofe, misto, elastohidrodinâmico e hidrodinâmico (ou fluido). O comportamento básico destes regimes de lubrificação pode ser entendido ao se observar a curva da Figura 14, denominada Curva de Stribeck [108, 111].

No regime de lubrificação hidrodinâmico (HD), também chamado de regime de lubrificação fluida, o coeficiente de atrito é determinado pela viscosidade do fluido lubrificante, uma vez que não há contato direto entre as superfícies, o coeficiente de atrito é então proveniente do cisalhamento de camadas do fluido. Neste regime a relação entre a carga e a velocidade permite que sejam gerados filmes espessos de lubrificante (5  $\mu$ m - 500  $\mu$ m) e um campo de pressões hidrodinâmica suficiente para suportar a carga sem que haja contato entre as partes [100, 112].



Figura 14 – Curva de Stribeck em função da espessura do filme de lubrificante, adaptado de [108].

No regime de lubrificação hidrodinâmico (HD), também chamado de regime de lubrificação fluida, o coeficiente de atrito é determinado pela viscosidade do fluido lubrificante, uma vez que não há contato direto entre as superfícies, o coeficiente de atrito é então proveniente do cisalhamento de camadas do fluido. Neste regime a relação entre a carga e a velocidade permite que sejam gerados filmes espessos de lubrificante e um campo de pressões hidrodinâmica suficiente para suportar a carga sem que haja contato entre as partes [100, 112].

No regime de lubrificação elastohidrodinâmica (EHD ou EHL), a deformação elástica das superfícies em conjunto com a geração de pressão, causam um aumento na viscosidade do fluido lubrificante, que promove a separação das superfícies por um filme de lubrificante. Além da deformação elástica, faz-se necessário considerar a ocorrência do aumento da viscosidade do fluido, o qual ocorre devido à geração de pressão [108]. Engrenagens, cames e mancais de rolamento são exemplos clássicos de elementos que trabalham no regime elastohidrodinâmico, onde a relação entre a carga e a velocidade é suficiente para formar um filme entre as superfícies [108, 113].

O regime misto é uma condição de transição entre o regime limítrofe e o elastohidrodinâmico. As espessuras de filme lubrificantes são insuficientes para garantir a separação completa das superfícies, com isso o carregamento exercido sobre o sistema é suportado em parte pelo lubrificante e em parte pelo contato entre o filme limítrofe

que recobre as asperezas. Como se trata de uma pequena fase de transição possui pouca aplicação prática [100, 112].

O regime de lubrificação limítrofe é caracterizado por apresentar muitos contatos entre as superfícies deslizantes. Ocorre, geralmente, em condições de altas cargas e baixas velocidades de deslizamento, onde as condições hidrodinâmicas não são suficientes para gerar uma força que sustente a separação das superfícies [100]. A lubrificação é feita por moléculas ou partículas (aditivos) que se adsorvem nas superfícies deslizantes.

A camada de filme adsorvida à superfície tem como principal propriedade a capacidade de suportar cargas e evitar o contato direto entre os materiais sólidos participantes [114]. Dessa forma, todo o carregamento externo atuante no sistema é suportado pela interação das moléculas que compõe o tribofilme ou, na eventual ausência dessas, pelo contato direto entre as asperezas [108]. As características mais importantes para esse tipo de filme lubrificante é a capacidade de se adsorver às superfícies que se deseja lubrificar e a resistência ao rompimento devido à compressão.

Esta adsorção pode ser física ou química, ou seja, as moléculas do lubrificante podem adsorver fisicamente ou quimicamente a uma superfície [100]. Mas a polaridade do adsorbato é essencial para o mecanismo de lubrificação. Moléculas polares orgânicas, tais como ácidos graxos, são compostos químicos capazes de se adsorver sobre superfícies metálicas.

Esta adsorção ocorre devido à molécula de ácido graxo apresentar em uma de suas extremidades um grupo carboxílico (polar), '-COOH', o qual é fortemente atraído para a superfície metálica, enquanto que na outra extremidade há um grupo alquil (apolar), 'CH<sub>3</sub>'. Os ácidos graxos são eficazes nestas adsorções, porque apresentam forte polaridade. Outros compostos orgânicos, tais como álcoois e aminas também podem ser utilizados, pois apresentam forte polaridade [100].

A adsorção de moléculas orgânicas polares sobre uma superfície metálica produz uma camada monomolecular de baixo atrito, como mostrado na Figura 15. Em contato com a superfície metálica, a molécula polar orienta-se perpendicularmente à superfície formando um filme, reduzindo o contato metal-metal. As moléculas adsorvidas sobre a superfície metálica ficam tão estáticas, que a primeira camada do filme parece estar no estado sólido [100].



Figura 15 - Filme monomolecular de moléculas orgânicas polares adsorvidos sobresuperfície metálica em regime de lubrificação limítrofe, adaptado de [100].

Como mencionado anteriormente, a adsorção pode ocorrer física ou quimicamente. A adsorção física compreende a forma clássica de adsorção, no qual as moléculas de adsorbato podem interagir ou não com uma superfície sem quaisquer alterações irreversíveis para a superfície. Ocorre em temperaturas mais amenas, por meio de interações de van der Waals ou forças dispersivas [100]. Na adsorção química, o filme resulta da reação química do metal com moléculas do adsorbato. Inicialmente a adsorção parece ser física a baixas temperaturas e se altera para química quando em altas temperaturas, a qual é caracterizada por sua irreversibilidade [100]. Na Figura 16 observa-se uma representação esquemática da adsorção física e química.



Figura 16- Representação esquemática da adsorção física e química, adaptado de [100].

Em estudo realizado recentemente por Doig e colaboradores [115], filmes de ácido esteárico e ácido oleico adsorvidos em superfícies óxido de ferro, lubrificados por óleo de esqualeno foram investigadas por meio de simulações moleculares. A influência das instaurações na cauda dos ácidos graxos, também foi avaliada. Sob condições estáticas, as coberturas baixas ( $\Gamma = 0,58 \text{ nm}^{-2}$ ) e intermediárias ( $\Gamma = 1,30 \text{ nm}^{-2}$ ) de ácido oleico apresentaram um filme surfactante mais compacto que o ácido esteárico, levando a uma menor penetração do óleo esqualeno. Isto ocorreu devido à presença da instauração na molécula de ácido oleico. Em coberturas de superfície altas ( $\Gamma = 2,59 \text{ nm}^{-2}$ ), as propriedades dos filmes dos ácidos graxos foram muito semelhantes. Sob a aplicação de cisalhamento, não foram observadas mudanças significativas nos filmes adsorvidos.

Wood e colaboradores [116], estudaram o comportamento de adsorção do aditivo hexadecilamina, em uma superfície de ferro lubrificada com óleo de hexadecano. A amina mostrou uma forte afinidade com a superfície do metal, formando uma densa monocamada ( $20 \pm 3$  Å) em concentrações relativamente baixas (0,1 % em peso de aditivo). A espessura sugere que as moléculas adsorvidas ficaram inclinadas. A partir de cálculos geométricos simples utilizando o valor de espessura da camada, a saturação foi determinada por reflectometria de nêutrons polarizados e o comprimento de cadeia da hexadecilamina (21,5 Å), foi previsto ainda, um ângulo de inclinação de  $22^{\circ}$  em relação à normal da superfície. Um modelo esquemático da adsorção da hexadecilamina à superfície do óxido de ferro é mostrado na Figura 17. Os dados de espectroscopia de fotoelétrons indicaram que a amina estava quimicamente adsorvida na superfície, por meio de doações do par de elétrons desemparelhado do nitrogênio para os íons de ferro carregados positivamente. Houve indícios também, que uma pequena parcela de moléculas de aminas semipositivas interagiu eletrostaticamente com os átomos de oxigênio da superfície.



Figura 17 – Representação esquemática do modelo proposto da camada de adsorção. Os círculos cinza claro representam átomos de oxigênio na superfície, e os círculos pretos representam a camada superior de átomos de ferro [116].

As características dos óleos lubrificantes, quando bem desenvolvidas, proporcionam melhor desempenho quando os mesmos são submetidos a condições extremas de operação. Mas não se limita apenas a alterar composições das bases lubrificantes e sim utilizar aditivos para melhorá-las. Estes aditivos podem influenciar significativamente no desempenho global do sistema, capacitando o mesmo a suportar solicitações extremas e, ainda assim, manter suas características originais de projeto.

Em virtude da demanda por práticas mais sustentáveis, a biodegradabilidade tem se tornado um dos mais importantes parâmetros de projeto para a seleção de óleos básicos e para a formulação de óleos acabados. Para atingir o objetivo de maior desempenho através do uso de lubrificantes, novos compostos químicos têm sido desenvolvidos especialmente na área da nanotecnologia.

Dentro deste contexto presente trabalho busca investigar aspectos relacionados à obtenção de nanopartículas de POSS, as quais apresentam potencialidades para formação de estruturas autoassociadas e também podem ser usadas como aditivos de lubrificantes líquidos de fonte renovável submetidos a elevadas cargas. Dentre os principais aspectos desta investigação destacam-se o estudo da influência da troca iônica na formação de estruturas autassociadas e seu efeito em reações de amidação direta com ácido oleico para obtenção de um biolubrificante.

# **4 MATERIAIS**

Os materiais utilizados neste trabalho são descritos nessa seção. O precursor (3aminopropil)trimetoxisilano 98,9% ( $H_2N(CH_2)3Si(OCH_3)_3$ ), CAS 13822-56-5 foi adquirido da empresa Wandachem. O metanol P.A., CAS 67-56-1, o etanol P.A., CAS 67-17-5, o ácido clorídrico P.A., CAS 7647-01-0 e a resina amberlite IRA 420, CAS 63181-94-2, foram adquiridos da empresa Dinâmica Química Contemporânea Ltda. O ácido oleico para síntese ( $C_{18}H_{34}O_2$ ), foi adquirido da empresa Vetec Química Fina Ltda.

# 5 MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os métodos empregados na obtenção dos POSS, dos filmes híbridos, dos lubrificantes, e suas respectivas técnicas de caracterização.

#### 5.1 Obtenção do octa(3-aminopropil)POSS (POSS-NH<sub>2</sub>)

Em um balão, sob constante agitação magnética, foram adicionados 360 mL de etanol, 27 mL de ácido clorídrico concentrado (37% m/m) e 15 mL do precursor (3-aminopropil)trimetoxisilano. Após três semanas a 25°C, ocorreu a formação de um precipitado (pó branco), resultante de reações de hidrólise e condensação ácida (Figura 18), o qual foi separado por decantação e lavado em metanol. As nanopartículas híbridas de octa(3-cloroamôniopropil)silsesquioxanos (POSS-NH<sub>3</sub>Cl) sintetizadas foram submetidas à troca iônica para remoção dos íons cloreto e obtenção do octa(3-aminopropil)POSS (POSS-NH<sub>2</sub>).

As trocas iônicas foram realizadas utilizando resina amberlite IRA 420, a qual passou por um processo de sucessivas lavagens antes da sua utilização: H<sub>2</sub>O Milli-Q ( $4 \times 200 \text{ mL}$ ), NaOH 1 mol/L ( $3 \times 200 \text{ mL}$ ), H<sub>2</sub>O Milli-Q ( $6 \times 200 \text{ mL}$ ) e metanol ( $6 \times 200 \text{ mL}$ ), conforme procedimento descrito na literatura [55, 117]. Devido ao fato de serem aniônicas, essas resinas possuem a capacidade de remover os íons cloreto, sem destruir as gaiolas do POSS. Para cada processo de troca iônica utilizou-se 10 g de resina, 1 g de POSS-NH<sub>3</sub>Cl e 10 mL de metanol. Visto que não constam os tempos de

troca na literatura, realizou-se a determinação do tempo de troca iônica para posterior utilização das nanopartículas híbridas nas demais reações deste trabalho. Para a comparação da eficiência dos tempos de troca, as amostras foram submetidas a diferentes tempos de troca: 0,5, 2, 12 e 48 h (Tabela 4). O POSS-NH<sub>2</sub> foi preparado imediatamente antes de sua utilização ou armazenado em soluções de metanol devido a sua instabilidade [52].

a)



Octa(3-cloroamoniopropil)POSS

Figura 18 - Esquema de reação de formação do POSS-NH<sub>3</sub>Cl: a) hidrólise e b)condensação (representação de uma estrutura T8).

Tabela 4 - Identificação das amostras.		
Tempos (h)	Amostra	
0,5	POSS-NH <sub>2</sub> -0,5h	
2	POSS-NH <sub>2</sub> -2h	
12	POSS-NH <sub>2</sub> -12h	
48	POSS-NH <sub>2</sub> -48h	

#### 5.2 Obtenção dos filmes

Os filmes híbridos foram preparados por meio da deposição de uma pequena quantidade de solução líquida do material no centro de lâminas de vidro, com o auxilio de um conta-gotas, sob aquecimento constante de 50°C por 1 h para eliminar os excessos de solvente. Utilizou-se para realizar esta deposição uma solução contendo 1 g de POSS-NH<sub>2</sub> e 10 mL de metanol. Para completa remoção do solvente os filmes depositados sobre as lâminas de vidro foram colocados em um dessecador com uma bomba de vácuo acoplada por 4 h. A espessura final dos filmes não foi controlada.

Para a análise de ângulo de contato, os filmes híbridos foram preparados por meio da técnica de *dip-coating* em um equipamento Nano Stracto Sequence IV, automatizado e controlado por "software", no Laboratório de Filmes Finos da Universidade de Caxias do Sul (LFF/UCS). Essa técnica consiste na imersão de um substrato (lamínula de vidro) em uma solução de POSS-NH<sub>2</sub>-12h + metanol (0,015 mol/L), seguida da retirada da mesma. Foram depositadas 120 camadas, com tempo de deposição de 10 s e tempo de secagem de 50 s (ao ar) para cada ciclo.

# 5.3 Obtenção dos biolubrificantes aditivados com POSS-NH<sub>2</sub>

Os biolubrificantes foram obtidos por meio de reações de amidação direta assistida por micro-ondas sem uso de catalisadores. Utilizou-se ácido oleico (AO) como base para o biolubrificante e POSS como aditivo em uma proporção de 20:1 (mol:mol), respectivamente. As reações foram realizadas em um micro-ondas Anton Paar monowave 300 no Laboratório de Biotecnologia de Produtos Naturais e Sintéticos (LBIOP/UCS) por 10 min a 160°C.

# 5.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia de infravermelho para identificação dos grupos funcionais foram realizadas em um espectrômetro *PerkinElmer Spectrum 400* no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMAT/UCS). Para as amostras em forma de pó, antes e após a troca iônica, utilizou-se a geometria de transmissão. As amostras foram secas por 4 h a 120°C e misturadas com brometo de potássio (KBr) mantendo a

proporção de 1%. As amostras, em forma de filmes e líquidos foram analisadas utilizando o acessório ATR de diamante. Posteriormente, todas as amostras foram submetidas à leitura entre  $4.000 \text{ cm}^{-1}$  e 500 cm<sup>-1</sup> com uma resolução de 2 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras.

#### 5.5 Determinação de cloretos pelo método de Mohr

O método de Mohr é um método argentométrico direto (titulação por precipitação), que utiliza uma solução padrão de nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>0,1 mol/L) [118]. A titulação pelo método de Mohr é utilizada para determinar a quantidade de íons cloreto presente em uma amostra. Para a titulação, utilizou-se cerca de 100 mg de amostra diluída em 100 mL de água deionizada e adicionou-se 0,5 mL do indicador cromato de potássio (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) aquoso 5% (m/V).

À medida que a solução de nitrato de prata é adicionada ao titulado, um precipitado branco de cloreto de prata é formado. O ponto final da titulação ocorre quando todos os íons cloreto são precipitados e os íons prata adicionais reagem com os íons cromato do indicador, formando um precipitado vermelho-castanho de cromato de prata. Todas as leituras foram realizadas em triplicada.

# 5.6 Espectroscopia de Ressonância magnética nuclear (RMN) de <sup>29</sup>Si e <sup>1</sup>H

Os espectros de RMN de <sup>29</sup>Si foram obtidos em um espectrômetro Agilent Technologies modelo 500/54 Annual Refill no Centro de Nanociência e Nanotecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CNANO/UFRGS). Nessas análises utilizou-se frequência de 500 Hz, com tempo de relaxação de 1 s e 12.000 varreduras (11,7 T, rotor 4 mm).

As análises de RMN de <sup>1</sup>H foram realizadas no equipamento Bruker Fourier 300 na Central Analítica do Instituto de Biotecnologia (IB/UCS). Cerca de 8 mg de amostra foram dissolvidas em 600 µL de água deuterada. O experimento foi conduzido a 22°C, utilizando como referência interna o tetrametilsilano (TMS). Nessas análises utilizou-se frequência de 299,95 MHz, largura espectral de 10 ppm (4799,3 Hz), com tempo de aquisição de 2,049 s, tempo de relaxação de 1 s e 128 varreduras.

#### 5.7 Espectrometria de Massas

A relação massa/carga (m/z) dos íons moleculares foi caracterizada por meio de espectrometria de massas. As amostras foram solubilizadas na concentração de 1 mg/L em etanonitrila:hidróxido de amônio (ACN:NH<sub>4</sub>OH). As soluções foram filtradas em membrana de acetato de celulose com porosidade de 0,22  $\mu$ m. Na análise por infusão direta com fluxo de 3  $\mu$ L/min, pressão do nebulizador de 0,4 bar, voltagem do capilar 4.500 V, utilizou-se o N<sub>2</sub> como gás de secagem a 180°C a um fluxo de 5,0 L/min. Os espectros foram obtidos e tratados com auxílio do software Compass Data Analisys 4.0. O equipamento utilizado foi o espectrômetro Bruker microTOF-Q II acoplado a uma fonte de electrospray (ESI), da Central Analítica do IB/UCS.

#### 5.8 Análise termogravimétrica (TGA)

A avaliação dos processos de degradação térmica das amostras de POSS e lubrificantes foi realizada com base na análise termogravimétrica (TGA) realizada no Laboratório de Polímeros (LPol/UCS), em um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, na faixa de temperatura de 50°C a 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). A massa utilizada em todos os experimentos foi de aproximadamente 10 mg.

Para as amostras de lubrificantes as análises foram realizadas em equipamento da Netzsch STA 449 F3 Jupiter, no Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBio/UCS), em atmosfera oxidativa (ar sintético) utilizando um fluxo de gás de 50 mL/min. Inicialmente, as amostras foram mantidas a 200°C durante 2 h e posteriormente aquecidas na razão de aquecimento de 10°C/min até 800°C. A massa de amostra utilizada em todos os experimentos foi de aproximadamente 8 mg.

#### 5.9 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para os POSS antes e após a troca iônica foram realizadas no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC/UCS) em um equipamento DSC 204 Phoenix da Netsch. Utilizou-se para a realização dos ensaios 10 mg de amostra e panelas de alumínio, com taxa de aquecimento de  $20^{\circ}$ C/min, em atmosfera de N<sub>2</sub> (20 mL/min), de -50°C a 200°C, com isoterma de 10

min. A célula DSC foi calibrada antes dos ensaios no eixo de temperatura utilizando padrões de nitrato de potássio, índio, sulfato de prata, cloreto de césio, sulfato de lítio e cromato de potássio com pureza de 99,99%.

Para os lubrificantes, as medidas foram realizadas em um DSC Q 20 da TA Instruments na UFRGS. As medidas foram realizadas de -70°C a 100°C em atmosfera de nitrogênio (40 mL/min) utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min utilizando cerca de 10 mg de amostra. Para esses experimentos a temperatura e energia foram calibrados com índio.

### 5.10 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia das amostras de POSS e dos lubrificantes foram observadas por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET), realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). Para esses experimentos foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão da FEI Tecnai G2 Spirit TWIN, operando com tensão de aceleração de 100 kV. Uma suspensão de amostra em isopropanol (0,1 mg/mL) foi preparada e uma gota de ~10  $\mu$ L desta foi depositada em um *grid* de carbono amorfo (300 *mesh*) sendo posteriormente seca. O excesso da suspensão foi removido com auxílio de papel filtro.

#### 5.11 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes híbridos de POSS foram obtidas em um instrumento Shimadzu SuperScan SSX-550 no Laboratório Central de Microscopia "Professor Israel Baumvol" (LCMIC/UCS). As amostras foram submetidas a um recobrimento com uma fina camada de ouro através da técnica de *sputtering*. A tensão de aceleração usada foi de 20 kV e o tempo de deposição de 20 s. A identificação do POSS foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).

#### 5.12 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV)

As características morfológicas do filme foi analisada através de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo

(FEG-MEV, Tescan<sup>®</sup> modelo MIRA 3) no Laboratório Central de Microscopia "Professor Israel Baumvol" (LMIC/UCS) As amostras foram recobertas com filme fino de ouro depositado por meio da técnica de *sputtering*, durante aproximadamente 30 s. A tensão de aceleração usada foi de 20 kV.

#### 5.13 Difração de raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X das amostras de POSS antes e após as trocas iônicas foram realizadas em um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000, radiação Cu K $\alpha$  com comprimento de onda de 1,5405 Å no Laboratório Central de Microscopia "Professor Israel Baumvol" (LCMIC/UCS). As condições utilizadas na obtenção dos difratogramas foram: tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, ângulo de incidência  $\theta$  fixo em 6° e 2 $\theta$  no intervalo de 1,5° a 40°, com passos de leitura de 0,05° e tempo de integração de 5 s por ponto.

#### 5.13.1 Determinação da função de correlação de pares, (g(r))

De posse dos dados de difração de raios X foi possível estimar a função de distribuição de distância entre os pares (PDF), que permite descrever ordens de médio e curto alcance de materiais. A base teórica da técnica de PDF pode ser entendida a partir da equação de Debye de difração (Equação 1) [119, 120], que é válida para sistemas aleatórios com características isotrópicas [121].

$$I_N(q) \propto S(q) = 1 + \frac{1}{N} \sum_{i,j \neq i}^N f_i f_j \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}}$$
 Equação 1

Essa equação relaciona a intensidade espalhada (I) com o somatório sobre todos os pares de átomos na amostra,  $r_{ij}$ . S(q) é o chamado de "fator de estrutura estática", sendo q o módulo do vetor de espalhamento (Equação 2):

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$$
 Equação 2

onde,  $\theta$  é o ângulo de difração e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente. A análise no espaço real da distribuição de intensidades é dada por uma série de funções sinodais, a qual pode ser feita por meio de uma transformada de Fourier:

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty q \left[ S(q) - 1 \right] \sin(qr) dr$$
 Equação 3

Na Equação 3, g(r) é chamado de função de distribuição de pares e reflete a probabilidade de encontrar dois átomos separados por uma distância (r). Neste trabalho, g(r) foi associado às distâncias relativas entre os centros dos poliedros (POSS) e as distâncias associadas aos grupos pendentes [73]. A função g(r) foi calculada, utilizandose o software Rad (software de uso livre) [122].

#### 5.14 Espalhamento de raios X em baixos ângulos (SAXS)

Os experimentos de SAXS foram realizados na linha SAXS 2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A radiação incidente nas amostras foi monitorada através de uma fotomultiplicadora e detectada por um detector marCCD 165 (8X8 binning) posicionado a 500 mm e 2000 mm da amostra, produzindo um vetor de espalhamento de onda q de 0,08 nm<sup>-1</sup> a 5,0 nm<sup>-1</sup>, no qual  $\lambda \epsilon$  o comprimento de onda da radiação incidente (0,1488 nm). As intensidades de *background* e parasitas foram determinadas separadas e posteriores subtrações foram realizadas nos espectros das amostras. O tempo de exposição à radiação das amostras foi de 50 s para as amostras sólidas e 200 s para as amostras líquidas.

#### 5.14.1 Determinação de parâmetros estruturais

Os dados de SAXS podem ser interpretados de diferentes formas. O raio de giro, pode ser, por exemplo, determinado a partir da relação de Guinier [123, 124]. De acordo com os pressupostos de Guinier, para um sistema que consiste de pequenas partículas agregadas polidispersas, a curva de espalhamento pode ser dada por (Equação 4) [123-125]:

$$I(q) = \frac{A}{(1+q^2r^2)^2}$$
 Equação 4

No qual q é o vetor de espalhamento, r é uma medida do raio da particular, I(q) é a intensidade espalhada e *A* é uma constante descrita como sendo independente do espalhamento das partículas primárias. Para estruturas com partículas composta por fractais infinitos, podemos definir como sendo (Equação 5) [125]:

$$I(q) = S(q).P(q) = \frac{A}{q^x} \cdot \frac{B}{(1+q^2r^2)^2}$$
 Equação 5

No qual S(q) é definido como sendo o fator de estrutura relacionado com o arranjo da estrutura, P(q) é o fator de forma para uma única partícula,  $\alpha$  indica a dimensão do fractal. Existem várias expressões para análise de espalhamento de estruturas fractais compostas por partículas aglomeradas. Para sistemas compostos por POSS, nessa tese foi assumido que os filmes sólidos são compostos por pequenas partículas que formam agregados fractais finitos. Para os sistemas de lubrificantes foi possível avaliar o comportamento dos agregados no meio líquido.

O fator de estrutura S(q) está relacionado com a função e correlação de pares pela transformada de Fourier (Equação 6) [125]:

$$S(q) = \int_{0}^{\infty} G(r) \frac{sen(qr)}{qr} 4\pi r^{2} dr$$
 Equação 6

Teixeira [126] desenvolveu uma relação para o fator de estrutura de estruturas que apresentam espalhamento como fractais (Equação 7) :

$$S(q) = 1 + \frac{D}{(qr)^{D}} \frac{1}{(1+1/q^{2}\xi^{2})^{\frac{D-1}{2}}} \Gamma(D-1) \operatorname{sen}((D-1) \operatorname{tan}^{-1}(q\xi))$$
 Equação 7

onde, D indica a dimensão fractal, r é o raio das partículas, ξ é uma "distância de cut-off" ou tamanho característico [126, 127]. Dessa maneira, nesse trabalho os dados

do fator de forma seguiram a relação apresentada na Equação 4, e para estrutura o da relação (Equação 7), conforme mostrado na Equação 8:

$$I(q) = \frac{A}{(1+q^2r^2)^2} \cdot \left[ 1 + \frac{D}{(qr)^D} \frac{1}{(1+1/q^2\xi^2)^{\frac{D-1}{2}}} \Gamma(D-1) \operatorname{sen}((D-1)\tan^{-1}(q\xi)) \right]$$
 Equação 8

Nessa tese os dados experimentais de SAXS foram ajustados utilizando um método de regressão não linear com o algoritmo de Levenberg-Marquardt [128, 129].

# 5.15 Ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato estático dos filmes foram realizadas à temperatura ambiente usando água deionizada e hexadecano no equipamento Krüss, modelo DSA30 no Laboratório de Filmes Finos (LabFF-IF/UFRGS). Foi utilizado o método da gota séssil, em que o volume da gota foi de 1 µL. O ângulo de contato foi calculado usando software Drop Shape Analysis<sup>TM</sup>. Após as medições, o valor do ângulo de contato foi obtido pela média aritmética de oito gotas.

O valor da energia livre de superfície foi estimado pelo método de Owens-Wendt [130], usando a

Equação 9, onde  $\theta$  é o ângulo de contato do líquido de teste,  $\gamma_s^d e \gamma_s^p$  são as componentes dispersivas e polar da tensão superficial na interface sólido-líquido (tensão superficial da amostra), e  $\gamma_L^d$ ,  $\gamma_L^p e \gamma_L$  são respectivamente, as componentes dispersiva, polar e a tensão superficial total na interface líquido-vapor (tensão do líquido). As componentes polar, dispersiva e os valores de tensão superficial total da água deionizada e do hexadecano são, respectivamente, 51,0, 21,8 e 72,8, e 27,6, nulo e 27,6 mN/m.

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d . \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{1/2}$$
Equação 9

#### 5.16 Determinação do índice de acidez dos lubrificantes

A determinação do índice de acidez (IA) pode fornecer um dado muito importante na avaliação da reação de modificação do ácido graxo com POSS. Para esta etapa, uma solução de KOH 0,1 mol/L foi padronizada com biftalato de potássio e usada para titular os produtos de reação. Cada amostra de 50 mg de lubrificante foi dissolvida em 20 mL de uma solução de etoxietano:etanol a 40°C. A amostra foi mantida sob agitação durante 30 min e adicionado 0,5 mL de uma solução indicadora alcoólica de fenolftaleína (1% m/V). A solução foi titulada com uma solução 0,1 mol/L de KOH alcoólico até o aparecimento de uma cor rósea, a qual deve persistir durante 30 s. O índice de acidez (expresso em mg de KOH por gramas de amostra) foi determinado por meio da Equação 10:

$$IA = \frac{V_t . M . M M_{KOH}}{m}$$
 Equação 10

onde  $V_t$  é o volume titulado em litros (L), M é a concentração da solução de KOH,  $MM_{KOH}$  é o massa molar do KOH e m a massa da amostra em gramas.

#### 5.17 Determinação das propriedades reológicas

As medidas reológicas das amostras de lubrificantes foram realizadas no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC/UCS) em um reômetro *MCR 502* da Anton Paar, com geometria de cone-placa de 50 mm e ângulo de 1°. As curvas de fluxo foram obtidas a 25°C variando as taxas de deformação de  $1 \times 10^{-1}$  s<sup>-1</sup> a 1000 s<sup>-1</sup>. Para avaliação do perfil de viscosidade dinâmica em função da temperatura, realizaram-se experimentos não isotérmicos utilizando uma taxa de aquecimento constante de 3°C.min<sup>-1</sup> de 25°C a 150°C utilizando uma taxa de cisalhamento de 1 s<sup>-1</sup>.

# 5.18 Propriedades tribológicas

Com o objetivo de avaliar a influência da aditivação do ácido oleico com POSS-NH<sub>2</sub> e do tempo de troca iônica do aditivo no desempenho da lubrificação, foram realizadas duas séries de ensaios tribológicos laboratoriais, distinguidas pelo tipo de movimento relativo entre as superfícies de dois pares de corpos sólidos deslizantes. A primeira série consistiu de ensaios de deslizamento com movimento oscilatório ou alternado e a segunda, de ensaios de deslizamento com movimento rotativo. As condições de ensaio utilizadas em cada série foram limitadas pelas especificações técnicas dos equipamentos disponibilizados para os ensaios, não havendo possibilidade de análises comparativas dos resultados de ambas as séries. Foram ensaiados o óleo lubrificante base, ácido oleico, e o mesmo óleo aditivado com POSS-NH<sub>2</sub> com tempos de troca iônica de 2, 12 e 48 h.

Os ensaios de deslizamento alternado foram realizados em um tribômetro modelo SRV-4 de fabricação Optimol Instruments, instalado no Laboratório de Fenômenos de Superfícies da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LFS/EP-USP), utilizando-se uma frequência de 50 Hz e uma amplitude de 2 mm, que correspondem a uma velocidade de deslizamento máxima aproximada de 0,31 m.s<sup>-1</sup>. Os ensaios alternados foram executados na temperatura de 80°C. O contracorpo utilizado foi uma esfera de aço para rolamento AISI 52100 (adquiridas da empresa Multiesferas-SP), de composição química nominal: C: 0,98% - 1,10%; Mn: 0,25% - 0,45%; P: 0,025%; S: 0,025%; Si: 0,15% - 0,35%; e Cr: 1,30% - 1,60% [131], com 10 mm de diâmetro, dureza 700 HV<sub>30</sub> e rugosidade média Ra de até 0,050 µm. O corpo utilizado para os ensaios alternados foram discos de aço ferramenta H13 (fabricados pela Soumetal-SP) de composição química nominal: C: 0,32% - 0,45%; Mn: 0,20% -0,50%; Si: 0,80% - 1,20%; Cr: 4,75% - 5,5%; Mo: 1,10% - 1,75%; e Cr: 0,80% -1,20% [131], dureza 610 HV<sub>30</sub> e rugosidade média (Ra) de 0,433 µm. Nessa série de ensaios, a lubrificação foi feita sob aplicação de uma quantidade reduzida de óleo lubrificante (ASTM D 6425-99), colocando-se uma gota de óleo (~0,03 mL) sobre a superfície do disco, favorecendo assim a formação de um filme limítrofe.

Ainda nessa série de ensaios alternados, foram executados ensaios com carga normal crescente (rampa de carga) de 50 N até 850 N, aplicando-se um incremento de 50 N a cada 100 s. A pressão máxima de contato de Hertz correspondente a faixa de carga de 1,73 GPa a 4,44 GPa [132]. Também foram executados ensaios alternados com carga normal constante de 150 N, que corresponde a uma pressão máxima de contato de Hertz de 2,49 GPa. Similarmente aos ensaios com rampa de carga, os ensaios com carga constante foram realizados na temperatura de 80°C, frequência de 50 Hz, amplitude de 2 mm. A duração desses ensaios foi de aproximadamente 1900 s. Cada ensaio foi precedido por um período de 300 s para estabilização da temperatura e iniciado com a aplicação de uma pré-carga de 50 N durante 30 s, após o qual a carga normal era aplicada. Esses parâmetros, juntamente com a força de atrito, foram monitorados e adquiridos para análise posterior com uma taxa de aquisição de 1 Hz. O valor de 150 N de carga normal foi escolhido devido ao fato de ter sido a carga mínima que os óleos suportaram após assentamento nos ensaios com carga crescente, além de ser a mesma carga usada em outros trabalhos de referência ou comparativos [133], onde outros óleos lubrificantes foram avaliados sob as mesmas condições de operação e no mesmo equipamento.

Os ensaios de deslizamento rotativos foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMC/UFRGS), em um tribômetro da marca CSM com a configuração esfera-sobre-disco. Para os ensaios foram utilizados os seguintes parâmetros: carga normal de 15 N (pressão máxima de contato Hertziano de 1,35 GPa), velocidade de deslizamento de 0,05 m.s<sup>-1</sup>, distância de deslizamento de 1000 m e temperatura e umidade do ambiente do laboratório. Esses parâmetros foram monitorados e adquiridos durante os ensaios com uma taxa de aquisição de dados de 1 Hz. Também foi adquirida a força de atrito, decorrente do deslizamento do disco em relação à esfera, a partir do sinal de uma célula de carga acoplada ao equipamento.

O contracorpo utilizado para os ensaios de desgaste foi uma esfera de aço para rolamento AISI 52100 de composição química (% em massa): C: 0,98% – 1,10%; Mn: 0,25% – 0,45%; P: 0,025%; S: 0,025%; Si: 0,15% – 0,35%; e Cr: 1,30% – 1,60% [131], com 6 mm de diâmetro. O corpo de amostra para avaliação do desgaste utilizado foi um disco cerâmico de alumina, injetado por moldagem a baixa pressão, com 20 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. Esse disco foi obtido no âmbito da tese de doutorado da aluna Aline Luísa Bandeira Dotta do PGMAT-UCS. Tanto o corpo como o contracorpo, foram limpos em acetona PA em banho de ultrassom por 15 min. Utilizou-se para a realização deste ensaio o ácido oleico puro (AO) e aditivado com POSS-NH<sub>2</sub>-12h.. A esfera foi mergulhada no óleo esperando o excesso de óleo escorrer, em seguida foi acoplada no tribômetro para a realização dos ensaios.

Como respostas tribológicas, foram obtidos os valores médios do coeficiente de atrito e da resistência ao desgaste dos discos de alumina. O coeficiente de desgaste específico dos discos metálicos, k (volume de material removido por unidade de carga por unidade de distância, em mm<sup>3</sup>.(Nm)<sup>-1</sup>) dos ensaios de deslizamento alternado foi

determinado a partir de medidas de volume de material removido, por meio da técnica de interferometria laser 3D com interferômetro Taylor Hobson CCI MP do (LFS/EP-USP) e seguindo o procedimento da norma ASTM D7755-11. Para os ensaios de deslizamento rotativo o volume de material removido foi determinado por meio da técnica de perfilometria linear de contato utilizando o rugosímetro Mitutoyo modelo SurfTest SJ-301 do Laboratório de Metrologia e Extensometria (CCET-UCS).

# 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção são apresentados e discutidos os resultados deste trabalho, correspondentes à síntese e caracterização química, térmica, estrutural, morfológica, reológica e tribológica das amostras de POSS.

# 6.1 Caracterização do Octa(3-cloroamôniopropil)silsesquioxano (POSS-NH<sub>3</sub>Cl) e Octa(3-aminopropil)silsesquioxano (POSS-NH<sub>2</sub>)

A síntese do POSS-NH<sub>3</sub>Cl (Figura 18) foi efetuada por meio de condensação hidrolítica do (3-aminopropil)trimetoxisilano em meio alcoólico ácido (HCl) e apresentou um rendimento de aproximadamente 50% em massa. Sínteses descritas por Feher e Wyndham [55] apresentaram um rendimento de 30%, enquanto que no estudo de otimização de síntese realizado por Gravel e colaboradores [134], o rendimento global, independente das condições experimentais (tempo, precursor, temperatura) nunca foi superior a 40%.

Esta diferença de rendimento está diretamente ligada ao equilíbrio da reação de síntese. Feher e Wyndham [55], e Gravel e colaboradores [134], utilizaram em suas sínteses o precursor (3-aminopropil)trietoxisilano em solução metanólica, o qual gera etanol como subproduto da reação de hidrólise, deslocando o equilíbrio da reação para a etapa de hidrólise, aumentando assim o tempo de síntese e reduzindo seu rendimento. Ao utilizar como precursor o (3-aminopropil)trimetoxisilano em solução etanólica, o equilíbrio da reação é deslocado para etapa de condensação, fazendo com que a etapa de hidrólise ocorra rapidamente, diminuindo o tempo de síntese e aumentando assim consequentemente seu rendimento.

O espectro de FTIR do POSS-NH<sub>3</sub>Cl sintetizado encontra-se na Figura 19. As bandas de absorção em aproximadamente 1100 cm<sup>-1</sup> correspondem ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si, comumente encontradas nas estruturas de POSS em forma de gaiola [56, 135]. As bandas em 2960 cm<sup>-1</sup> e 2830 cm<sup>-1</sup> são atribuídas à deformação axial CH e CH<sub>2</sub>, respectivamente. Observam-se bandas características de vibrações de estiramento N-H (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) em: 3030 cm<sup>-1</sup>, 2000 cm<sup>-1</sup>, 1600 cm<sup>-1</sup>, 1500 cm<sup>-1</sup> e 800 cm<sup>-1</sup>. A banda na região de 3440 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída à deformação axial do grupo O-H livre. Em 698 cm<sup>-1</sup> aparece a banda correspondente às vibrações de deformação axial provocada pela presença de Cl.



Figura 19 - Espectro de FTIR do POSS-NH<sub>3</sub>Cl.

Segundo Weidner [136], o POSS com grupos cloroamônio é altamente solúvel em água, pouco solúvel ou insolúvel na maioria dos solventes orgânicos e ligeiramente higroscópico. A remoção dos contraíons cloretos é importante para a realização de reações posteriores de modificação na estrutura híbrida, pois aumenta o poder de nucleofilização do grupo amino, possibilitando a utilização destas estruturas em reações como de amidação e esterificação. A remoção dos íons cloretos do POSS-NH<sub>3</sub>Cl deve ser realizada cautelosamente, pois a estrutura Si/O pode ser facilmente destruída quando são utilizadas soluções básicas para tal processo.

Os espectros de FTIR, após as trocas iônicas, são apresentados na Figura 20. As bandas características do oligômero silsesquioxano (Si-O-Si) em 1100 cm<sup>-1</sup>, o estiramento axial CH (2960 cm<sup>-1</sup>) e CH<sub>2</sub> (2830 cm<sup>-1</sup>), assim como o surgimento de uma banda em 1550 cm<sup>-1</sup>referente ao estiramento N-H (NH<sub>2</sub>), podem ser observados em todos os espectros, indiferente dos tempos de troca. Nos espectros da amostra com tempo de troca de 2, 12 e 48 h observa-se o surgimento de outras bandas características das vibrações NH<sub>2</sub> em 1400 cm<sup>-1</sup> e 650 cm<sup>-1</sup>, as quais não são observadas na amostra POSS-NH<sub>3</sub>Cl [54].



Figura 20 - Espectro de FTIR das amostras de POSS-NH<sub>2</sub> nos diferentes tempos de troca.

As bandas características do  $NH_3^+$  (1600 cm<sup>-1</sup>) e do Cl (698 cm<sup>-1</sup>) ainda podem ser observadas nos espectros de FTIR de todas as amostras POSS-NH<sub>2</sub>. A quantificação do cloro removido por troca iônica é limitada pela análise de FTIR, dessa forma é necessário a utilização de técnicas como titulometria e/ou volumetria, que não implicam em construção de curvas de calibração que possam resultar em dados errôneos para esse tipo de quantificação.

Uma técnica argentométrica, baseada no método Mohr [118], foi utilizada neste trabalho, para determinar a quantidade de cloro remanescente na amostra, e com isso inferir sobre a quantidade de íons remanescente do processo de troca iônica. Na Tabela 5 estão apresentados os valores obtidos via titulação pelo método de Morh. O POSS-NH<sub>3</sub>Cl apresenta um valor teórico de 24,20% (em massa) de íons cloreto em sua composição. Levando em consideração o desvio padrão, o valor encontrado para a amostra POSS-NH<sub>3</sub>Cl (24,70  $\pm$  0,90%) encontra-se dentro do erro experimental. Após a realização das trocas iônicas as amostras POSS-NH<sub>2</sub>-12h e POSS-NH<sub>2</sub>-48h apresentaram as menores quantidades de cloro em sua composição.

Amostra	% de cloro em massa
POSS-NH <sub>3</sub> Cl	24,70 (± 0,90)
POSS-NH <sub>2</sub> - 0,5h	8,40 (± 0,40)
POSS-NH <sub>2</sub> - 2h	7,66 (± 0,46)
POSS-NH <sub>2</sub> - 12h	4,66 (± 0,27)
POSS-NH <sub>2</sub> - 48h	3,87 (± 0,43)

Tabela 5 - Resultados das análises pelo método de Morh.

A remoção dos íons cloreto tornam o POSS-NH<sub>2</sub> muito instável e isso se deve ao alto grau hidrofílico oriundo dos seus grupamentos aminos. Segundo Feher e Wyndham [55], para evitar a decomposição, o POSS-NH<sub>2</sub> deve ser preparado imediatamente antes da utilização ou armazenadas em solução de metanol a -35°C, uma vez que espécies octa-aminas são ligeiramente estáveis nesta solução. Em virtude dos resultados apresentados na Tabela 5, para algumas análises em específico, onde não foi possível realizar os ensaios para todas as amostras, foram escolhidas preferencialmente as amostras POSS-NH<sub>3</sub>Cl, POSS-NH<sub>2</sub>-2h e POSS-NH<sub>2</sub>-12h para realizar os estudos propostos neste trabalho. Pois a amostra POSS-NH<sub>2</sub>-0,5h, mesmo após a troca, ainda apresenta aglomerados visíveis de POSS-NH<sub>3</sub>Cl e a amostra POSS-NH<sub>2</sub>-48h, em virtude do seu longo tempo de troca, a qual apresenta baixa remoção de íons cloreto quando comparada com a amostra POSS-NH<sub>2</sub>-12h.

A estrutura das amostras de POSS foram analisadas por meio de RMN <sup>29</sup>Si no estado sólido (Figura 21). No espectro do POSS-NH<sub>3</sub>Cl, observa-se um pico intenso em -67,9 ppm e um ombro entre -60 e -45 ppm. Já a amostra POSS-NH<sub>2</sub>-12h apresentou um pico em -68,8 ppm, e um pico de menor intensidade em -60,7ppm. Os deslocamentos químicos dos silsesquioxanos não substituídos (T0), mono- (T1), di-(T2), e trisubstituído (T3), são observados nos espectros de RMN de<sup>29</sup>Si em -41, -49, -59, e -68 ppm, respectivamente [137, 138]. Desta forma, os sinais em aproximadamente -68 ppm (Figura 21) correspondem a espécies do tipo T3, no qual os três grupos hidroxila participaram da reação de condensação, confirmando a formação de estruturas de POSS totalmente condensadas, conforme reportado pela literatura [55, 117, 134, 135, 139].



Deslocamento químico (ppm)

Figura 21- Espectros de RMN<sup>29</sup>Si no estado sólido do POSS-NH<sub>3</sub>Cl e POSS-NH<sub>2</sub>-12h.

Na amostra POSS-NH<sub>3</sub>Cl, há presença de uma pequena quantidade de silsesquioxanos na sua forma T0, T1 e T2, que é confirmada pelo ombro entre -60 e -45 ppm. Já para a amostra POSS-NH<sub>2</sub>-12h, observa-se um pico em -60,7 ppm, o qual é característico de silsesquioxanos na forma T2. A presença das gaiolas abertas pode contribuir diretamente na formação das estruturas supramoleculares, visto que as hidroxilas dos silanóis podem interagir com aminas e outros íons presentes na amostra. Os dados de RMN <sup>29</sup>Si corroboram com os resultados apresentados pelos FTIR.

Os espectros de RMN <sup>1</sup>H para o POSS-NH<sub>3</sub>Cl e POSS-NH<sub>2</sub> após as trocas iônicas são apresentados na Figura 22. Em 4,7 ppm aparece a intensidade do próton da água deuterada. Para todas as amostras de POSS-NH<sub>2</sub> observa-se picos em 0,5 ppm (SiCH<sub>2</sub>), 1,4 ppm (CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 1,6 ppm (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2,8 ppm (CH<sub>2</sub>NH), 5,8 ppm (CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) referentes ao grupo funcional aminopropil que está ligado à gaiola, assim como relatado por Feher [55], Carmo [117] e colaboradores em seus trabalhos. Para a amostra POSS-NH<sub>3</sub>Cl, são observados sinais em: 0,7 ppm (SiCH<sub>2</sub>), 1,7 ppm (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) e 2,9 ppm (CH<sub>2</sub>NH), referentes ao grupo cloropropilamônio. Os sinais do

grupo cloropropilamônio estão levemente deslocados para a esquerda em comparação com os sinais do grupo aminopril, isso ocorre devido à eletronegatividade do cloro.



Figura 22 - RMN <sup>1</sup>H para as amostras de POSS-NH<sub>3</sub>Cl e POSS-NH<sub>2</sub> (0,5h, 2h, 12h e 48h).

São observados em todos os espectros sinais em 1,1 ppm, referente aos prótons metil (tripleto); e na região entre 3,4 - 3,6 ppm tem-se o sinal relativo aos prótons metileno (quarteto) e do próton da hidroxila (tripleto), referentes ao resíduo do etanol, solvente utilizado na síntese. Nas amostras POSS-NH<sub>2</sub> observa-se um sinal em 1,8 ppm (CH<sub>3</sub>) referente solvente metanol utilizado nas trocas iônicas. Com base na análise de RMN <sup>1</sup>H é possível confirmar a presença dos grupos orgânicos aminoprolpil e cloropropolamônio, assim como a presença de resíduos de solventes utilizados ao longo do processo.

Análises de espectrometria de massas foram realizadas nas amostras POSS-NH<sub>2</sub>-2h e POSS-NH<sub>2</sub>-12h (Figura 23) para confirmação de estrutura. Fundamentado em cálculos teóricos, a massa molar do POSS-NH<sub>2</sub> é em torno de 881,5 g/mol. Nos espectros de ambas as amostras foram observados fragmentos em 889,3, 917,3 e 935,3 m/z, os quais são atribuídas ao POSS-NH<sub>2</sub> • H<sub>2</sub>O, POSS-NH<sub>2</sub> • 2H<sub>2</sub>O e ao POSS- NH<sub>2</sub> • 3H<sub>2</sub>O, respectivamente. É possível ainda observar fragmentos menores, que estão relacionados à quebra da estrutura (perda de grupo funcional), 818,1 m/z, seguida de desidratações, 800,1 e 782,1 m/z. Isso ocorre devido à ativação colisional do íon precursor, permitindo que este próton seja transferido para um átomo de oxigênio, induzindo a clivagem da ligação Si-O e levando à formação de um grupo hidroxila e um átomo de Si carregado positivamente. O grupo amina pode, então, atacar este átomo Si obtendo-se um anel de cinco membros dos quais um próton é transferido para o átomo de oxigênio do grupo OH, permitindo a liberação de uma molécula de água e assim sucessivamente [140], conforme apresentado nos espectros (718,8, 700,8 e 682,8 m/z).



Figura 23 - Espectros de massas das amostras POSS-NH<sub>2</sub>-2h e POSS-NH<sub>2</sub>-12h.

Com base nos dados dos espectros de massas, RMN <sup>29</sup>Si pode-se inferir que os POSS-NH<sub>2</sub> sintetizados possuem estruturas do tipo gaiola (T<sub>8</sub>). Procedimentos similares para a determinação da estrutura de POSS-NH<sub>2</sub> foram adotados por Ni e colaboradores [20] e, Feher e Wyndham [55], os quais encontraram resultados semelhantes aos apresentados nesta tese. Conforme foi mencionado anteriormente, estruturas completamente condensadas contendo grupos aminopropil livres são instáveis. Isto pode ser verificado por meio dos espectros de massas, pois não há presença de

fragmento correspondente ao POSS-NH<sub>2</sub> em 881,2 m/z. Em trabalho realizado por Gravel e colaboradores [134], é relatado sua incapacidade em isolar o POSS-NH<sub>2</sub>, tornando-se impossível estudar as propriedades potencias deste material como modelos de poliamidas.

As curvas termogravimétricas do POSS-NH<sub>3</sub>Cl e dos POSS-NH<sub>2</sub> (2 e 12h) são apresentadas na Figura 26 (a), (b) e (c), respectivamente. As temperaturas de máxima degradação foram obtidas a partir da curva da derivada de perda de massa (DTG). A temperatura na qual a amostra perde 5% de massa ( $T_{5\%}$ ) foi de 310°C para o POSS-NH<sub>3</sub>Cl, 322°C para o POSS-NH<sub>2</sub>-2h e de 345°C para o POSS-NH<sub>2</sub>-12h. A curva de perda de massa apresenta um comportamento similar para todas as amostras, onde dois eventos de degradação térmica são observados. Os valores de perda de massa de cada evento são apresentados na Tabela 6.

A primeira perda de massa está relacionada à eliminação dos íons cloreto e aminas ligadas aos radicais, enquanto a segunda perda refere-se à degradação de outra parte do radical ligado na gaiola. As amostras apresentaram massa residual constante a temperaturas acima de 700°C. Ao final do experimento foi notada a presença de resíduo escuro, o qual é atribuído à fração da gaiola e resquícios de grupos orgânicos remanescentes [141, 142].

Os diferentes percentuais de resíduos apresentados nas curvas de TGA ocorrem devido à diferença no percentual de íons cloreto presentes nas amostras, após a realização da troca iônica, conforme dados das análises titulométricas apresentadas anteriormente. Para o POSS-NH<sub>3</sub>Cl, a massa residual corresponde a 49,09% e a quantidade determinada via titulometria de íons cloretos é 24,7%. Levando em consideração que a soma destas duas quantidades resulta em 73,79%, e efetuando este mesmo procedimento para as demais amostras, chega-se a um valor de 70%. Sendo assim, a diferença de massa residual entre as amostras é originada pela quantidade de cloro que foi removido pela troca iônica.


Figura 24 - Termogramas de TGA: a) POSS-NH<sub>3</sub>Cl; b) POSS-NH<sub>2</sub>-2h e c) POSS-NH<sub>2</sub>-12h.

Amostra	1ª perda de massa (250°C-430°C) (%)/Tp <sup>#</sup>	2ª perda de massa (430°C-670°C) (%)/Tp <sup>#</sup>	*Massa residual (%)	
POSS-NH <sub>3</sub> Cl	37,2/351	13,17/496	49,09	
POSS-NH <sub>2</sub> -2h	18,5/347	18,3/486	62,18	
POSS-NH <sub>2</sub> -12h	12,5/386	18,9/500	65,8	

Tabela 6 - Perdas de massa e massas residuais determinados por TGA das amostras POSS-NH<sub>3</sub>Cl e POSS-NH<sub>2</sub> (2h e 12h).

<sup>#</sup>Temperatura de decomposição máxima (°C) \*a 700°C

A análise térmica (TGA) mostrou a ausência de eventos de perda de massa abaixo de 300°C, devido ao elevado teor de SiO<sub>2</sub> presente nestes materiais, o que sugere uma elevada estabilidade térmica. Em virtude disso, vários trabalhos têm sido realizados utilizando o POSS-NH<sub>2</sub> para melhoria na estabilidade térmica de materiais [52, 134, 143]. Seçkin e colaboradores [52] utilizaram o 3-aminopropilsilsesquioxano (POSS-NH<sub>2</sub>) como nanoblocos na preparação de poliimidas, com diferentes monômeros anidridos comerciais por meio de policondensação. Resultados de TGA mostraram que para todas as poliimidas, onde foi adicionado o POSS ocorreu um aumento nas temperaturas de degradação térmica.

Liu e colaboradores [135] modificaram montmorilonita sódica (MMT) usando o POSS-NH<sub>2</sub> como agente de intercalação para posterior aplicação em nanocompósitos de resina epóxi (5%, 10% e 15% em peso de argila modificada). As curvas termogravimétricas mostraram que a incorporação do POSS-MMT em redes epóxi exibiu uma melhora aparente na estabilidade térmica. Em relação às temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) não foram observadas mudanças significativas quando foram utilizado quantidades inferiores a 10% de MMT modificada. No entanto, o nanocompósito contendo 15% em peso de POSS-MMT apresentou uma diminuição de  $T_g$ , o que pode ser atribuído à incompleta reação de cura da resina.

Na Figura 25 são apresentados os termogramas de DSC das amostras de POSS. Não foram observados valores de  $T_g$  para o POSS-NH<sub>3</sub>Cl e o POSS-NH<sub>2</sub> (2h e 12h) dentro da faixa de temperatura de -50°C até 100°C. No entanto, na curva da amostra POSS-NH<sub>2</sub>-12h é observado uma transição endotérmica em torno de 150°C, e na amostra POSS-NH<sub>2</sub>-2h um sinal de transição endotérmica em torno de 130°C, as quais podem estar relacionado à perda da água que pode estar adsorvida nas amostras, visto que estes materiais são higroscópicos. Esta diferença também foi evidenciada nas curvas de TGA (Figura 24), onde as amostras POSS-NH<sub>2</sub> (2 e 12h) apresentaram uma perda de massa em torno dos 120°C, o qual não se observou para a amostra POSS-NH<sub>3</sub>Cl. Isto foi reportado em trabalho realizado por Zhang [9], que observou uma perda de massa na curva de TGA em 150°C que foi atribuída à perda de água presente no POSS-NH<sub>2</sub>.



Figura 25 - Curvas de DSC para as amostras POSS-NH<sub>3</sub>Cl e POSS-NH<sub>2</sub> (2h e 12h).

Na Figura 28 (a) e (b) são ilustradas as micrografias de MET para POSS-NH<sub>3</sub>Cl e POSS-NH<sub>2</sub>-12h, respectivamente. Em ambas as amostras são observados aglomerados em escala manométrica, com diâmetro aproximado de 100 nm. Para a amostra antes do processo de troca iônica não é observado um padrão regular nos aglomerados. No entanto, após a troca iônica as partículas de POSS formam aglomerados em formatos esféricos.

Nanopartículas como POSS podem se autoassociar por meio de atrações eletrostáticas formando estruturas *blackberries*, conforme reportado pela literatura e citado anteriormente [74, 144]. Zhou e colaboradores [74] descreveram a formação de estruturas *blackberries* a partir de POSS-NH<sub>3</sub>Cl em solução aquosa com 20% (volume) de acetona. Com base em análises de DLS e MET verificaram que as estruturas

automontadas possuíam diâmetros em torno de 160 nm e formas esféricas, as quais são semelhantes às observadas neste trabalho, porém através de outra rota de preparação. Sendo assim, o processo de troca iônica parcial contribui para a associação entre as nanoestruturas de POSS formando estruturas do tipo *blackberries* por meio de interações eletrostáticas entre os poliedros.



Figura 26 - MET do a) POSS-NH<sub>3</sub>Cl e b) POSS-NH<sub>2</sub>-12h.

Nos difratogramas mostrados na Figura 27, observa-se para a amostra POSS-NH<sub>3</sub>Cl picos em q = 9, 15, 18 nm<sup>-1</sup>e um pico alargado em 31 nm<sup>-1</sup>, e para as amostras POSS-NH<sub>2</sub> (2 e 12h) picos alargados em q = 9, 15 e 30 nm<sup>-1</sup>. A amplitude do pico em q = 9 nm<sup>-1</sup> está presente em todos os híbridos de POSS. De acordo com a lei de Bragg, esta intensidade pode ser atribuída a segmentos inorgânicos e corresponde a um espaçamento (d) de 0,448 nm. Após a remoção dos íons cloreto, as partículas sólidas de POSS se autoassociam de modo a formar estruturas supramoleculares [145]. Isto fica evidenciado devido ao alargamento dos picos para as amostras de POSS-NH<sub>2</sub>, pois estas estruturas possuem baixa simetria e redução de ordem de longo alcance. Em trabalho realizado por Luvison e colaboradores [73], amostras de POSS líquidos apresentaram resultados semelhantes, onde dois picos alargados foram observados e atribuídos, um à distância entre os centros das estruturas híbridas, ou seja, seus diâmetros e outro à distância média entre os grupos orgânicos ligados ao poliedro. Para muitos POSS, utilizados na preparação de nanocompósitos poliméricos ou em reações de copolimerização, pode ocorrer a redução de ordem atômica a longo alcance, devido à dispersão em nível molecular [146, 147].



Figura 27 - Difratogramas das amostras POSS-NH3Cl, POSS-NH2-2h e POSS-NH2-12h.

A Figura 28 apresenta a curva de distribuição de pares para as amostras de POSS. O primeiro máximo positivo refere-se à distância entre as ligações C-C dos grupos propil ligados ao poliedro. O máximo negativo refere-se à menor distância (atração ~1,17 nm) entre os poliedros (POSS-POSS). O ombro localizado em 0,81 nm (POSS-NH<sub>3</sub>Cl), 0,75 nm (POSS-NH<sub>2</sub>-2h) e 0,68 nm (POSS-NH<sub>2</sub>-12h) refere-se à distância mínima entre os grupos propil para as amostras que foram efetuadas as trocas iônicas. Para a amostra POSS-NH<sub>3</sub>Cl são observadas oscilações na função de distribuição de pares que está relacionado com a simetria molecular formada por estruturas de tamanho semelhante. As oscilações da função g(r) acima de 1 nm estão relacionadas às distância periódica de 2,18 nm (POSS-NH<sub>2</sub>-2h) e 2,10 nm (POSS-NH<sub>2</sub>-12h). Como na estrutura POSS-NH<sub>3</sub>Cl há formação de uma estrutura com ordem de longo alcance (conforme dados de DRX), as distâncias observadas na função g(r) estão relacionadas não somente às distâncias de grupos funcionais, mas também às distâncias entre ós que formam a rede de POSS organizada.



Figura 28-Função de distribuição de pares.

Striolo e colaboradores [148], por meio de experimentos de simulação computacional de estruturas de POSS ( $Si_8O_{12}H_8$ ) dissolvidas em hexadecano encontraram uma distância mínima entre os grupos orgânicos de ~1,05 nm e para distância de separação entre os centros dos poliedros 1,75 nm. A diferença nas distâncias encontradas neste trabalho e por Striolo e colaboradores [148], ocorre devido à constituição dos grupos orgânicos utilizados. Para a amostra POSS-NH<sub>3</sub>Cl foram observadas uma maior quantidade de máximos e mínimos, isso está associado a distâncias atômicas de um sistema com ordem de longo alcance.

Na Figura 29 são ilustradas as curvas de espalhamento de raios X em baixos ângulos. Nesta figura são mostradas as curvas das amostras que foram submetidas a diferentes tempos de troca iônica. As curvas de I (q) vs. q foram deslocadas por um fator arbitrário para melhor visualização e comparação entre as curvas de cada condição. Para os valores de 0,08 até 1 nm<sup>-1</sup> é observado para todas as curvas um decaimento exponencial, que é típico de sistemas que apresentam estruturas de fractais [125]. Neste período, o sistema está na região descrita pela lei de Porod [123, 124]. Posteriormente é observado em cerca de 4,4 nm<sup>-1</sup> um máximo de Bragg, que assim como nos resultados de difração de raios X. se for aplicado uma relação para a lei de Bragg ( $d = 2\pi/q_{max}$ ) é possível estimar o tamanho médio das estruturas. Como o POSS possui certa esfericidade, para o caso de estruturas do tipo  $T_8$ , esse tamanho trata-se do diâmetro médio da partícula primária que forma o agregado. Com isso conclui-se que, independente do tempo de troca, os tamanhos das partículas permanece praticamente sendo o mesmo, ou seja, em torno de 1,4 nm de diâmetro.



Figura 29 - -Curvas de SAXS para as amostras com diferentes tempos de troca. A linha contínua representa o ajuste do modelo.

Na Tabela 7 são ilustrados os parâmetros do ajuste das curvas de SAXS segundo a aplicação da Equação 11, descrita na seção experimental dessa tese. O ajuste de todas as curvas apresentou coeficiente de determinação acima de 0,99. Para o ajuste foi considerado uma partícula com diâmetro de 1,4 nm, ou seja, com raio de 0,7 nm, conforme encontrado nos resultados de SAXS para região de Bragg. Em relação aos parâmetros encontrados, os valores da constante *A* estão entre  $4,3x10^{-5}$  a  $3,8x10^{-4}$  sendo associado somente a uma constante. No geral, essa constante depende do número de partículas irradiadas [149]. A dimensão do fractal encontrada para esse sistema foi de 3,0, o que corresponde a um fractal de massa cujo objetos possuem um regime de autosimilaridade em um domínio de curta distância, o qual depende do tamanho de correlação,  $\xi$ . Nesse tipo de estrutura as partículas estão associadas de modo a formar ramificações pouco definidas e retículos em 3D [123, 124].

			/1		3
Amostra	А	Dimensão fractal (D)	Tamanho de correlação, ξ (nm)	Raio da partícula primária, r (nm)	R <sup>2</sup>
NH <sub>3</sub>	3,8x10 <sup>-4</sup>	3,0	80,0	0,7	0,9996
0,5h	$1,5 \times 10^{-5}$	3,0	37,4	0,7	0,9997
2h	3,5x10 <sup>-5</sup>	3,0	32,0	0,7	0,9998
12h	$4,3x10^{-5}$	3,0	30,0	0,7	0,9998
48h	1,1x10 <sup>-5</sup>	3,0	28,0	0,7	0,9998

Tabela 7 - Resultados de SAXS, parametros descritos pela equação Equação 12.

Para reações de formação de partículas através de reações de sol-gel, comumente as partículas de sílica formadas aglomeram-se de modo a formar fractais de massa. Isso é observado em vários sistemas, como nanocompósitos de polímeros [150] e sílicas [46, 151]. Os valores do tamanho de correlação apresentaram redução com o tempo de troca iônica, ou seja, a medida que ocorre a variação de carga, as partículas do agregado aproximam-se umas das outras em virtude dos grupos que podem formar interações eletrostática, conforme mostrado nos resultados de FTIR.

## Na

Figura 30 é apresentado um esquema de como as partículas se comportam antes e após a troca iônica baseado nos dados apresentados pelos parâmetros de ajuste das curvas de SAXS. Como é possível observar, a distância de correlação entre as partículas muda em virtude das interações secundárias que são originadas pela remoção dos cloretos de forma parcial.



Figura 30 – Esquema de estruturação das partículas de POSS antes e após a troca iônica.

### 6.2 Caracterização do filme POSS-NH<sub>2</sub>

Os filmes híbridos supramoleculares, obtidos por meio da técnica de *coating* depositados sobre lâminas de vidro, mostraram-se frágeis à temperatura ambiente, quebrando-se em pedaços sob a aplicação de uma força externa, solúveis em água e opticamente transparentes. Na Figura 31 - a, é possível observar uma imagem, onde fica evidente sua transparência, acompanhado de uma imagem de MEV em seção transversal (Figura 31 b)), evidenciando que há um filme depositado sobre a lâmina de vidro.



Figura 31 - Filme supramolecur de POSS-NH<sub>2</sub>-12h, a) Imagem fotográfica e b) MEV em seção transversal.

Os filmes formados a partir do POSS-NH<sub>2</sub>, com diferentes tempos de troca iônica, apresentam diferenças em suas morfologias, as quais podem ser observadas pelas imagens de MEV (Figura 32 – (a), (b), (c) e (d)). No filme formado a partir do POSS-NH<sub>2</sub>-0,5h é possível ver partículas sobre a superfície (pontos brancos), assim como para o filme de POSS-NH<sub>2</sub>-2h, os quais não são visíveis nos filmes do POSS-NH<sub>2</sub>-12h e POSS-NH<sub>2</sub>-48h. Estes ainda apresentam uma superfície mais uniforme, sem imperfeições.

Análises de EDS realizadas na superfície dos filmes indicaram a presença de carbono, nitrogênio, silício e ouro, este oriundo do recobrimento das amostras via *sputtering* (Figura 32 – (e), (f), (g) e (h)). Nos filmes formados por POSS-NH<sub>2</sub>-0,5h e POSS-NH<sub>2</sub>-2h, também foi detectado a presença de cloro, o que nos leva a inferir que estas pequenas partículas são de POSS-NH3Cl, remanescentes do processo de troca iônica.



c) POSS-NH<sub>2</sub>-12h





Figura 32 - Micrografia de MEV do filme: a) POSS-NH<sub>2</sub>-0,5h, b)POSS-NH<sub>2</sub>-2h, c) POSS-NH<sub>2</sub>-12h, d) POSS-NH<sub>2</sub>-48h; e seus respectivos EDS: e) POSS-NH<sub>2</sub>-0,5h, f)POSS-NH<sub>2</sub>-2h, g) POSS-NH<sub>2</sub>-12h, h) POSS-NH<sub>2</sub>-48h.

Em virtude das partículas de POSS possuírem tamanhos nanométricos, utilizouse a técnica de MEV-FEG para avaliar mais detalhadamente a morfologia dos filmes. A Figura 33 ilustra a micrografia de superfície do filme POSS-NH<sub>2</sub>-12h, obtida a uma ampliação de 1.000.000 vezes. Observa-se que o filme apresenta uma morfologia de superfície homogênea, formada por estruturas granulares, com tamanhos de aproximadamente 10 nm. A formação do filme, conforme mencionado anteriormente, pode ser descrita como resultante de interações supramoleculares, que formam uma espécie de reticulação física eletrostática. Isto ocorre devido à interação entre gaiolas abertas e fechadas, ou ainda, por meio da formação de íons de hidróxidos decorrentes da reação da água com a amina livre e o cloro remanescente. A confirmação da formação de ligações de hidrogênio entre as unidades de POSS foi prontamente obtida pela espectroscopia de FTIR.



Figura 33–Imagem de MEV-FEG da superfície do filme POSS-NH<sub>2</sub>-12h.

A Figura 34 apresenta os espectros de FTIR da região de interações das ligações de hidrogênio e estiramentos dos grupos OH e NH. Todas as amostras apresentam bandas de absorção largas na faixa de 3000-3600 cm<sup>-1</sup>. Na amostra POSS-NH<sub>3</sub>Cl, conforme relatado anteriormente (Figura 19) foi observado uma banda larga em 3440 cm<sup>-1</sup>, a qual corresponde ao estiramento do OH. Após a troca iônica, duas bandas não resolvidas podem ser vistas nesta região, uma em 3350 cm<sup>-1</sup>, que corresponde às ligações de hidrogênio do grupo OH(OH···OH autoassociação) e outra banda larga em 3130 cm<sup>-1</sup> referente à ligação de hidrogênio N···OH. Além disso, observa-se uma banda em 620 cm<sup>-1</sup> que corresponde ao grupo OH livre. Nas amostras com tempos de troca superiores a 2 h, é observado o aparecimento de uma banda em 650 cm<sup>-1</sup> o qual corresponde às ligações de NH···OH.

Com base nos dados de FTIR fica evidenciado que o surgimento destas bandas está diretamente relacionado à formação do filme supramolecular. No esquema da Figura 35, estão representados os tipos de interações intermoleculares existentes entre as moléculas de POSS: N  $\cdot$  OH (ligações de hidrogênio) e OH  $\cdot$  OH (ligações de hidrogênio). Shih e colaboradores [7] mostraram em seu trabalho que por meio de ligações de hidrogênio entre os grupos funcionais de piridina e fenol ligadas ao POSS, é possível obter filmes supramoleculares com propriedades termicamente reversíveis.



Figura 34 - Espectro de FTIR ampliados para as regiões de 3700-2500 cm<sup>-1</sup> e 900-500 cm<sup>-1</sup> das amostras de POSS-NH<sub>2</sub> em diferentes tempos de troca: 0,5, 2, 12 e 48 h.



Figura 35 - Esquema de interações automontagem.

Zhang e colaboradores [152] sintetizaram materiais híbridos a partir do octa(3cloroamôniopropil)silsesquioxano (OCAPS) e álcool polivinílico (PVA), por meio do método de mistura em solução. Os resultados mostraram que a  $T_g$  e a temperatura de fusão dos materiais OCAPS/PVA aumenta e diminui com o aumento do teor OCAPS, respectivamente. De acordo com os autores, as moléculas de OCAPS atuam como pontos de ligações cruzadas, devido à formação de ligações de hidrogênio entre os grupos amino do OCAPS e grupos hidroxila do PVA, formando um filme híbrido opticamente transparente e solúvel em água.

Embora alguns polímeros/POSS e derivados de POSS possam formar filmes opticamente transparentes, preparar filmes transparentes a partir de um POSS monofuncional é improvável, e o agravante disso é sua estrutura altamente simétrica e cristalina. Os grupos orgânicos das nanoestruturas têm um papel importante na formação de estruturas supramoleculares. O tamanho dos grupos orgânicos, ramificações e natureza das interações secundárias contribuem fortemente para o fenômeno da autoassociação do POSS [6-8, 153, 154].

Recentemente, Tokunaga e colaboradores [139] relataram a síntese por condensação hidrolítica de um POSS de baixa cristalinidade contendo dois tipos de grupos de alquilamônio, o (3-(2-aminoetilamino)propiltrimetoxissilano e o (3-aminopropil)trimetoxissilano. O POSS resultante contendo dois grupos de cadeias laterais diferentes, distribuídos aleatoriamente, levou à formação de uma película fina e opticamente transparente.

As análises de ângulo de contato realizadas em filmes de POSS-NH<sub>2</sub>-2h e POSS-NH<sub>2</sub>-12h (Tabela 8), depositados via *dip-coating* sobre lâminas de vidro, mostraram que os filmes possuem um alto grau de hidrofilicidade. A amostra POSS-NH<sub>2</sub>-12h possui um grau de hidrofilicidade maior do que o POSS-NH<sub>2</sub>-2h. Neste caso, a hidrofilicidade do material está associada à amina livre presente. Desta forma, quanto maior o grau de hidrofilicidade da amostra, maior a quantidade de amina livre e consequentemente, maior a porcentagem de remoção de íons cloretos realizada na troca iônica, conforme observado nas análises titulométricas.

Os cálculos da tensão superficial dos filmes (equação de Owens) mostram que o POSS-NH<sub>2</sub>-12h tem uma tensão superficial maior do que o POSS-NH<sub>2</sub>-2h. A polaridade da amostra está relacionada diretamente com os valores de tensão superficial [155]; logo, quanto maior o número de aminas livres, mais polar o material será, apresentando

assim uma tensão superficial maior. Contudo, se a diminuição do ângulo de contato favorece a molhabilidade do filme por água e n-hexadecano, então as partículas com mais tempo de troca iônica são mais molhadas pelo ácido, favorecendo assim as reações entre os mesmos.

Amostra –	Ângulo	o de contato (°)	Tensão superficial (mN/m)			
	Água	n-Hexadecano	Polar	Dispersiva	Total	
POSS-NH <sub>2</sub> -2h	$73 \pm 4$	$27 \pm 2$	24,7	6,1	30,8	
POSS-NH <sub>2</sub> -12h	$63 \pm 2$	$35 \pm 2$	22,8	16,2	39,0	

DOGG

#### 6.3 Caracterização do biolubrificante aditivado com POSS-NH<sub>2</sub>

Os biolubrificantes foram obtidos por meio de reações de amidação direta assistida por micro-ondas. Utilizou-se ácido oleico (AO) como base para o biolubrificante e POSS-NH2 como aditivo em uma proporção de 3% (em massa). Nenhum catalisador foi adicionado e não houve controle da pressão. Na Figura 36 observa-se o ácido oleico antes da síntese e após, aditivado com POSS-NH2 com diferentes tempos de troca iônica como mencionado na parte experimental.



Figura 36 - Imagem do ácido oleico puro e aditivado com POSS.

Os óleos graxos apresentam índice de acidez, e sua alteração pode indicar que o mesmo está sofrendo quebras em suas cadeias ou reagindo com outras substâncias. Desta forma, a determinação do índice de acidez pode fornecer um dado muito importante na avaliação da reação de modificação do ácido graxo com POSS. Na Tabela 9 estão apresentados os valores do índice de acidez do ácido oleico puro e aditivado. Com base nos resultados, observa-se uma diminuição nos valores do índice de acidez após a aditivação, os quais demonstram que as reações de amidação direta ocorreram. O biolubrificante aditivado com POSS-NH<sub>3</sub>Cl não apresentou redução significativa nos índices de acidez, já as demais amostras, apresentaram maiores reduções à medida que o tempo de troca iônica dos aditivos foi aumentado. Com isso pode-se inferir que quanto menores forem as porcentagem de íons cloretos presentes nos aditivos, maiores serão as taxas de reações entre o ácido oleico e os aditivos, pois o íon cloreto impede que ocorra a formação de ligações peptídicas.

Amostra	Índice de Acidez (mg de KOH/g)
Acido Oleico	208,0
L-POSS_NH <sub>3</sub> Cl	204,5
L-POSS-NH <sub>2</sub> -0,5h	187,3
L-POSS- NH <sub>2</sub> -2h	127,7
L-POSS- NH <sub>2</sub> -12h	85,4
L-POSS- NH <sub>2</sub> -48h	77,6

Tabela 9 – Índice de acidez do ácido oleico puro e aditivado com POSS.

A formação das ligações amídicas e a composição dos biolubrificantes foram investigadas por meio da análise de FTIR. Na Figura 37, observa-se o espectro de FTIR do ácido oleico, o qual apresenta um pico em 3005 cm<sup>-1</sup>correspondente à tensão de C=C presente nos ácidos graxos insaturados e duas bandas em 2924 cm<sup>-1</sup> e 2855 cm<sup>-1</sup>, associados à vibração de alongamento simétrica e assimétrica do CH, respectivamente. O pico em 1709 cm<sup>-1</sup> está associado com o movimento axial do C=O. Na região entre 1460 e 1230 cm<sup>-1</sup> uma banda larga com vários picos é observado, esta faixa está associada com a presença de vibrações de flexão em CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>. Em seguida, exibe uma banda em 1110 cm<sup>-1</sup>, referente ao alongamento vibrações de O-CH<sub>2</sub>. Outra

característica dos espectros de ácido carboxílico (COOH) é o aparecimento de bandas de intensidade média ou grande próximo a 930 cm<sup>-1</sup>, que correspondem à deformação angular do grupo –OH para fora do plano [156]. Finalmente em 724 cm<sup>-1</sup>, observa-se uma banda que corresponde às vibrações de dobragem (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> com n > 4 características de cadeias carbônicas de comprimento considerável.



Figura 37- FTIR do ácido oleico.

A reação dos grupos aminas da nanoestrutura com o ácido carboxílico (oleico) resultou na formação de grupos amidas, os quais foram identificados nos espectros de FTIR (Figura 38), por meio da banda de deformação angular do NH em 1550 cm<sup>-1</sup> e 1120 cm<sup>-1</sup>, o qual não é observado para o ácido oleico e o biolubrificante aditivado com POSS-NH<sub>3</sub>Cl. As bandas características das gaiolas de POSS não foram observadas devido a sua baixa concentração.



Figura 38 - FTIR do ácido oleico aditivado com POSS.

Na Figura 39 são apresentados os espectros de RMN de <sup>1</sup>H para o ácido oleico puro e aditivado. Em 0,0 ppm encontra-se o sinal referente ao TMS e em 7,29 ppm o sinal do cloro deuterado. Em todos os espectros é evidenciado os sinais de ressonância em 0,88 ppm (g -C<u>H</u><sub>3</sub>) característico de grupos metila terminais das cadeias de ácidos graxos, em 1,63 ppm (c -OCO-CH<sub>2</sub>-C<u>H</u><sub>2</sub>), referente aos hidrogênios beta-carboxílicos, em 2,00 ppm (e -C<u>H</u><sub>2</sub>-CH=CH-) grupos de hidrogênios alílicos externos, em 2,34 ppm (b -OCO-C<u>H</u><sub>2</sub>-) grupos alfa-carboxílicos e em 5,35 ppm (f -C<u>H</u>=C<u>H</u>-) grupos de hidrogênios olefínicos. O sinal de ressonância em 1,27 ppm (d -C<u>H</u><sub>2</sub>)<sub>n</sub>- corresponde à presença de hidrogênios metilênicos onde n>3, característico de óleos graxos de cadeia longa e o sinal em 3,5 ppm refere-se ao grupo metil.

Na ampliação da região do espectro entre 8,00 ppm e 5,00 ppm (Figura 39) é possível observar para as amostras de ácido oleico aditivadas com POSS (0,5h, 2h, 12h e 48h), o aparecimento de um singleto alargado em 6,50 ppm (N-H) referente ao grupo amida, o qual não é observado para as amostras de acido oleico puro e aditivado com POSS-NH<sub>3</sub>Cl. A presença do sinal de ressonância em 6,50 ppm, juntamente com os resultados obtidos por meio das análises de FTIR e índice de acidez, confirmam que ocorreu a formação das ligações amídicas entre o acido graxo e o POSS com diferentes

tempos de troca iônica, mas a reação do ácido oleico com o POSS-NH<sub>3</sub>Cl não ocorre devido à presença do contraíon cloreto, o qual mantém neutralizado o grupo amina.



Figura 39– RMN <sup>1</sup>H do ácido oleico puro e aditivado com POSS.

Nas micrografias de MET (Figura 40) é possível observar aglomerados formados pela reação do ácido oleico com as nanopartículas de POSS-NH<sub>2</sub>. Os aglomerados tem aproximadamente 600 nm de diâmetro, e não apresentam um padrão regular. Isto indica que a desaglomeração das partículas de POSS por meio da reação química com o ácido oleico não ocorreu de forma completa e que, as moléculas de ácido oleico reagem com as partículas de POSS-NH<sub>2</sub> que estão na camada mais externa destes aglomerados.





a) L-POSS-NH<sub>2</sub>-2h

b) L-POSS-NH<sub>2</sub>-12h



c) L-POSS-NH<sub>2</sub>-48h

# Figura 40 - Imagens de MET para as amostras de ácido oleico aditivado com POSS-NH $_2$ (2h, 12h e 48h).

Na Figura 41 são apresentadas as curvas de SAXS para os biolubrificantes. Para o ácido oleico puro foi observado um máximo em 2,73 nm<sup>-1</sup> (d<sub>1</sub>), o qual indica uma estrutura com tamanho médio de 2,3 nm. Esse tamanho corresponde a aproximadamente o tamanho molecular do ácido graxo, que é de ~2,0 nm [157]. Já para todas as amostras em que adicionou-se POSS, foi observado o máximo de Bragg em aproximadamente 4,44 nm<sup>-1</sup> (d<sub>2</sub>), o mesmo encontrado nas estruturas sólidas de POSS, conforme visto nos dados de SAXS e DRX, confirmando que a partícula de POSS tem um diâmetro de 1,4 nm. Entretanto, para as amostras em que foi realizada a troca iônica notou-se que a máxima intensidade do ácido oleico (d<sub>3</sub>) é deslocado para valores menores de q (~1,84nm<sup>-1</sup>), ou seja dando origem a uma estrutura com maior tamanho, com cerca de 3,41 nm .



Figura 41- Curvas de SAXS para o ácido oleico puro e aditivado com POSS.

Contudo é possível inferir que algumas moléculas de ácido oleico estão ligadas a uma partícula de POSS, uma vez que se somarmos o tamanho molecular do ácido oleico com o da partícula de POSS que é de 1,4 nm, chegamos a aproximadamente 3,7 nm. As diferenças se devem ao fato que temos uma distribuição de tamanhos e não apenas um tamanho único para o ácido. Na Figura 42 é mostrado um esquema do tipo de estrutura formada no biolubrificante.

Para esse tipo de sistema tem-se partículas ligadas de forma individual ao ácido oleico e aglomerados de POSS ligados ao ácido oleico, conforme mostrado nos resultados de MET (Figura 40), uma vez que a quebra dos aglomerados não foi satisfatória por meio da reação química. Esse tipo de comportamento também é observado em nanocompósitos poliméricos, onde uma reação química pode ser utilizada para auxiliar na separação de partículas como POSS [158]. Para tanto, uma fonte mecânica de energia como ultrassom poderia ser utilizada para auxiliar na desagregação das partículas que tendem a ficarem mais unidas em virtude das interações moleculares promovidas pela troca iônica.



Figura 42 – Representação esquemática do tipo de estrutura formada no biolubrificante. As linhas correspondem as moléculas de ácido oleico e as bolas as partículas de POSS.

Para utilização de óleos vegetais na produção de lubrificantes, combustíveis, dentre outros, faz-se necessário o conhecimento da estabilidade oxidativa e térmica destes óleos. Estas informações são úteis na medida em que auxiliam, definindo muitas vezes suas aplicações, condições e tempo de estocagem, e ainda corroboram na determinação do uso de antioxidantes para melhoria desses parâmetros. Os lubrificantes obtidos a partir de óleos vegetais trazem consigo algumas características próprias desse tipo de matéria-prima, como a susceptibilidade à degradação térmica e oxidativa. Neste contexto, as propriedades térmicas dos biolubrificantes foram avaliadas por meio das técnicas de DSC e TGA.

Na curva de DSC para o ácido oleico (Figura 43) é mostrado um pico endotérmico intenso em 6,27°C, que reflete a fusão da fase  $\alpha$ , e outro em -44,24°C, que pode estar associado a uma transição de fase sólido-sólido, do tipo ordem-desordem ( $\gamma \rightarrow \alpha$ ) comportamento típico de ácidos graxos insaturados [159, 160]. A adição de nanopartículas de POSS não alterou o comportamento térmico do ácido oleico na faixa de temperatura entre – 60°C e 90°C.



Figura 43- Curvas de DSC do ácido oleico puro e aditivado com POSS.

Os óleos lubrificantes podem se degradar por um mecanismo que envolve a reação com o oxigênio do ar atmosférico (oxidação), alterando assim sua composição química e prejudicando sua capacidade de lubricidade. A oxidação é o agente primário da degradação dos óleos lubrificantes, e este fato tem motivado vários estudos nesta área [106, 107, 161]. Neste trabalho, a oxidação dos biolubrificantes foi avaliada pela técnica de TGA, por meio de uma isoterma a 200°C por 2 h, em atmosfera de oxigênio. Como pode ser observado na Figura 44, todos os biolubrificantes mantiveram sempre o mesmo perfil de perda de massa, indicando que a presença das partículas não alterou seu comportamento.

As temperaturas de máxima degradação foram obtidas a partir das curvas de DTG, e seus valores estão apresentados na Tabela 10. Foram observados quatro eventos de degradação térmica para cada amostra. O primeiro evento corresponde à oxidação do ácido oleico (isoterma 200°C/2 h), o segundo evento está relacionado com a eliminação de uma parte de material carbônico do ácido oleico (200°C - 420°C), no terceiro evento ocorre a eliminação dos íons cloreto e material carbônico do POSS e do ácido oleico, no quarto evento ocorre a eliminação de material orgânico. No final do experimento foi

notada a presença de um resíduo escuro, o qual é atribuído à fração da gaiola e resquícios da queima de grupos orgânicos.



Figura 44- Curvas de TGA do ácido oleico puro e aditivado com POSS.

Tabela 10 - Resultados da análise termogravimétrica para o ácido oleico puro e aditivadocom POSS.

Amostra	1ª perda de massa (200°C- 200°C) (%)/Tp	2ª perda de massa (200°C- 420°C) (%)/Tp	3 <sup>a</sup> perda de massa (420°C- 510°C) (%)/Tp	4ª perda de massa (510°C- 670°C) (%)/Tp	*Massa residual (%)
AO	39,3/218	29.77/343	18,59/467	12,10/554	0,24
L-POSS-NH <sub>3</sub> Cl	39,03/218	33,9/353	14,15/447	12,14/564	1,71
L-POSS-NH <sub>2</sub> -0,5h	37,88/218	34,74/313	11,20/449	14,32/579	1,60
L-POSS-NH <sub>2</sub> -2h	36,61/217	38,60/333	10,88/487	12,68/579	2,17
L-POSS-NH <sub>2</sub> -12h	34,37/218	43,88/338	9,76/467	10,16/585	1,83
L-POSS-NH <sub>2</sub> -48h	32,71/218	45,33/313	8,73/449	11,14/585	2,09

Analisando as porcentagens de perda de massa referentes à oxidação do material (1<sup>a</sup> perda de massa) pode-se inferir que, a adição das nanopartículas de POSS ocasiona uma diminuição na taxa de oxidação dos biolubrificantes. As porcentagens referentes à diminuição da oxidação estão diretamente relacionadas com as porcentagens de íons cloreto presentes nas amostras, os quais já foram mencionados anteriormente (Tabela 5). A diminuição da oxidação interfere diretamente na perda de massa do segundo evento, onde se observa um aumento na porcentagem de perda de massa com o aumento dos tempos de troca iônica dos aditivos. Isso porque, com a diminuição da oxidação, mais moléculas de ácido oleico degradam-se na faixa de 200°C a 420°C, aumentando assim inversamente a perda de massa neste evento.

A estabilidade oxidativa de óleos lubrificantes derivados de ácidos graxos normalmente é realizada por meio de modificações químicas, como epoxidação, esterificação e hidrogenação. Em trabalho realizado por Salimon e colaborados [161], o ácido oleico foi epoxidado, e posteriormente esterificado, em um processo onde utilizou-se o isobutil, para produzir o isobutilo-9-hidroxi-10-aciloxioctadecanoate, o qual originou o isobutilo-9-hexanoiloxi-10-aciloxioctadecanoato por meio de modificações dos diésteres com cloreto de ácido hexanoico. A alteração da estrutura molecular resultou na estabilidade à oxidação e no aumento do índice de viscosidade.

A viscosidade é uma das principais propriedades reológicas a ser caracterizada em óleos lubrificantes, uma vez que ela determina a capacidade de suporte de carga, bem como características de fluxo de calor e fluidez, as quais devem ser mantidas dentro de limites pré-estabelecidos para um bom funcionamento dos sistemas [162]. A análise do comportamento reológico de óleos vegetais e de seus derivados identifica importantes propriedades como a viscosidade e o comportamento de fluxo desses materiais.

A viscosidade dinâmica de um fluido é dada pela relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa cisalhante. Quando a razão entre a taxa e a tensão de cisalhamento são constantes, o comportamento de fluxo é descrito por um comportamento newtoniano ( $\tau_{xy} = -\eta \frac{dv_x}{d_y}$ ) [163, 164]. A Figura 45 ilustra os dados de curva de fluxo para as amostras do ácido oleico puro e aditivado com POSS-NH<sub>2</sub>. Para todas as amostras, foram realizados experimentos reológicos de taxas de cisalhamento de 1x10<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> a 1000 s<sup>-1</sup> e posteriormente de 1000 s<sup>-1</sup> a 1x10<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. No início, mesmo o ácido

oleico estando na condição mais aleatória possível, apresentou comportamento newtoniano de  $10^{-1}$ s<sup>-1</sup> até 1000 s<sup>-1</sup>, pois  $\eta = \tau/\gamma$  é constante. Quando o experimento reológico foi realizado das taxas mais elevadas para mais baixa, ou seja, em condições que as amostras já estavam orientadas, não se observou diferença no comportamento. O mesmo foi observado para todas as amostras aditivadas com POSS-NH<sub>2</sub>.



Figura 45 - Curvas de fluxo do ácido oleico puro e aditivado com POSS, a 25°C.

A viscosidade dinâmica apresentada para as amostram foram: 0,032 Pas (ácido oleico); 0,046 Pas (L-POSS-NH<sub>2</sub>-0,5h); 0,046 Pa.s (L-POSS-NH<sub>2</sub>-2h); 0,047 Pas (L-POSS-NH<sub>2</sub>-12h); e 0,046 Pas (L-POSS-NH<sub>2</sub>-48h). Observa-se que há um aumento na viscosidade para as amostras aditivadas em relação ao ácido oleico puro, mas não há uma diferença entre as viscosidades das amostras aditivadas, o que sugere que há uma relação entre a quantidade de POSS adicionado ao ácido oleico, mas que a viscosidade não altera com o tempo de troca, para os experimentos a 25°C.

A relação da viscosidade do ácido oleico puro e aditivado com as partículas de POSS em função da temperatura são mostrados no gráfico da Figura 46. Observa-se que viscosidade decresce rapidamente com o aumento da temperatura até 80°C. Isto ocorre devido a uma maior circulação térmica entre as moléculas, reduzindo forças de atração intermoleculares, tornando o fluxo entre elas mais fácil [163, 164]. As amostras aditivadas com o POSS-NH<sub>2</sub>-12h e 48h apresentaram uma maior estabilidade nas curvas, já a amostra com POSS-NH<sub>2</sub>-0,5h apresentou um aumento na viscosidade a partir de 80°C, o que pode estar relacionado com o fato da reação entre as nanopartículas de POSS e o ácido oleico não ter ocorrido completamente, e possivelmente as nanopartículas estarem reagindo com o óleo. Este aumento na viscosidade também é observado para a amostra com POSS-NH<sub>2</sub>-2h, mas a partir de 105°C.

Logo, pode-se inferir que a viscosidade a 25°C é independente do tempo de troca, mas não da quantidade, entretanto a estabilidade dos lubrificantes é dependente do tempo de troca conforme os dados da viscosidade em função da temperatura apresentados para a amostra POSS-NH<sub>2</sub>-12h e POSS-NH<sub>2</sub>-48h. Isto ocorre, pois como observado anteriormente nas imagens de MET, a quebra total dos aglomerados não ocorreu por meio da reação química, e as moléculas de ácido oleico reagiram com os POSS mais externos dos aglomerados. Desta forma, o tempo de troca exerce uma influência na quantidade de partículas que reagem, pois tempos de trocas maiores apresentaram maior remoção de íons cloreto, ou seja mais aminas livres, ocasionando um maior número de reação entre as nanopartículas de POSS e o ácido oleico, o qual influência diretamente na estabilidade química e térmica dos lubrificantes e que se reflete na viscosidade dos mesmos.



Figura 46- Viscosidade do ácido oleico puro e aditivado com POSS.

### 6.3.1 Análise tribológica dos óleos lubrificantes

Na Figura 47 são apresentados resultados de coeficiente de atrito em função do tempo, correspondentes aos ensaios de deslizamento alternado com rampa de carga de 50 N até 850 N, para as amostras de ácido oleico puro e aditivado com POSS-NH<sub>2</sub>-12h. Os valores do coeficiente de atrito " $\mu$ " apresentaram o período de *running-in* (período de assentamento) durante os primeiros 250 s, onde o coeficiente de atrito teve flutuações significativas, seguido de um período estacionário, em que o coeficiente de atrito tendeu para um valor constante com pequenas flutuações. Os picos no coeficiente de atrito no inicio da etapa de 450 N para o ácido oleico e 500 N para o ácido oleico aditivado podem ser associados à quebra eventual e rápida formação do filme adsorvido (tribofilme), e consequente "travamento instantâneo" do sistema, visto que houve também uma diminuição da amplitude de deslizamento da esfera em relação ao disco.



Figura 47 - Coeficientes de atrito em funções do tempo, e variação de carga (50 a 850 N), para o ácido oleico puro e L-POSS-NH<sub>2</sub>-12h.

Após realizar os ensaios com aumento de carga, foram obtidos os valores da média do coeficiente de atrito e seu desvio padrão para cada período incremental de carga normal (Figura 48). Observa-se que as amostras de ácido oleico e L-POSS-NH<sub>2</sub>-12h apresentam diminuição do coeficiente de atrito até 150 N e 200 N, respectivamente, o qual corresponde ao período de *running-in*, onde o coeficiente de atrito teve flutuações significativas. A partir destas cargas, o coeficiente de atrito aumentou periodicamente conforme o aumento da carga. O ácido oleico apresentou uma oscilação entre 400 N e 450 N. A partir de 500 N os óleos apresentaram o mesmo coeficiente de atrito, sendo que a sua falha ocorreu em 800 N para o ácido oleico e em 850 N, para o L-POSS-NH<sub>2</sub>-12h. Essa carga máxima suportada pelo lubrificante foi considerada como o valor em que ocorreu um aumento repentino no coeficiente de atrito acima de 0,2 durante 20 s, conforme sugerido pela norma ASTM D7421. Para sistemas deslizantes lubrificados, o valor de coeficiente de atrito 0,2 representa a ocorrência de um regime não lubrificado (engripamento ou *scuffing*, do inglês) [165].

A amostra L-POSS-NH<sub>2</sub>-12h mostrou-se mais estável aos aumentos de carga normal do que o lubrificante de ácido oleico (Figura 47), e também apresentou capacidade de suporte de carga mais elevada (de 800 N para 850 N). Este resultado é um indicativo da utilidade prática do ácido oleico aditivado com POSS-NH<sub>2</sub> em condições de extrema pressão. Nas mesmas condições de ensaio, o ácido oleico puro e o aditivado apresentaram uma capacidade de suporte de carga muito superior (800 N e 850 N, respectivamente), em relação a outras formulações contendo óleos básicos sintéticos de polialfaolefína (150 N), éster (500 N) e misturas de ambos (250 N) [133].

A falha do lubrificante ou engripamento do sistema deslizante pode ser explicada pela desabsorção e degradação do filme adsorvido com o aumento da carga normal e da temperatura de contato. O aumento subsequente desses dois parâmetros de contato pode ter produzido um maior número de contatos de asperezas das superfícies metálicas que, consequentemente, produzem um aumento significativo da área de contato e da adesão ou soldagem das superfícies [100, 112, 132] após um valor crítico de carga (carga máxima suportada) ser atingido.



Figura 48 - Média do coeficiente de atrito e seu desvio padrão para cada período incremental de carga.

Na Figura 49 são apresentadas as marcas de desgaste no disco resultantes do ensaio sob movimento alternado com carga crescente, nas quais é possível observar as diferenças no tamanho e no formato das trilhas de desgaste. Essas diferenças auxiliam no entendimento das variações do coeficiente de atrito e nas taxas de desgaste. A superfície de desgaste após ensaios com ácido oleico puro apresentou riscos maiores em

comparação com o óleo aditivado. A trilha formada no disco lubrificado com ácido oleico aditivado foi mais homogênea e apresentou riscos mais finos. A maior diferença é observada nas bordas da trilha de desgaste após o ensaio, nas quais a amostra ensaiada com ácido oleico apresentou maior deformação plástica e acúmulo de material. Este material aderido nas bordas está relacionado com a forte adesão (travamento ou engripamento) que ocorreu entre o par deslizante, a qual fica evidente ao avaliarmos os perfis de rugosidade das trilhas de desgaste (Figura 50).



Figura 49 – Imagens de interferometria laser das trilhas de desgastes dos discos de aço ferramenta H13 após ensaios com carga normal crescente até 800 N (a - ácido oleico) e 850 N (b - L-POSS-NH2-12h.).





100

Na Figura 51 são apresentados resultados de coeficiente de atrito em função do tempo para as amostras de ácido oleico puro e aditivado com POSS-NH<sub>2</sub>, com diferentes tempos de troca iônica sob aplicação de uma carga constante de 150 N, a uma temperatura de 80°C, correspondentes aos ensaios de deslizamento alternado. Para os quatro óleos, foi observado um período de *running-in* (período de assentamento). O ácido oleico apresentou um período de assentamento que durou 850 s, aproximadamente e foi mais intenso (com maiores flutuações e maior frequência de picos). Já os lubrificantes aditivados com POSS-NH<sub>2</sub> tiveram um assentamento com uma duração muito curta, de 50 s.



Figura 51 - Coeficientes de atrito em funções do tempo, para os ensaios de deslizamento alternados com carga de 150 N, para o ácido oleico puro e aditivado com POSS.

Após o período de assentamento, o coeficiente de atrito teve dois comportamentos distintos ao longo do ensaio para as quatro amostras de lubrificante. O ácido oleico apresentou um primeiro período estacionário (Figura 52) com coeficiente de atrito médio de 0,09 até 2550 s, onde ocorreu o aparecimento de um pico, seguido do aumento no valor do coeficiente de atrito médio para 0,14, correspondente a um segundo período estacionário. Essa transição pode ser associada à quebra eventual e rápida formação do filme adsorvido (tribofilme) com características de lubricidade, provavelmente, diferentes do formado anteriormente, ou ainda a possível degradação das moléculas de ácido oleico.

Em contraposição, após o assentamento, os lubrificantes aditivados tiveram uma evolução contrária no coeficiente de atrito, quando comparado com ácido oleico puro; este apresentou primeiramente um coeficiente de atrito mais elevado e diminui posteriormente, independentemente do tempo de troca iônica. O coeficiente de atrito médio no primeiro período estacionário (Figura 52) foi de 0,124 até 1600 s para o lubrificante aditivado com POSS-NH<sub>2</sub>-2h, 0,123 até 1450 s para o lubrificante aditivado com POSS-NH<sub>2</sub>-2h, 0,123 até 1450 s para o lubrificante aditivado com POSS-NH<sub>2</sub>-12h e 0,126 até 1320 s para o lubrificante aditivado com POSS-NH<sub>2</sub>-48h, depois houve uma redução para 0,106, 0,104 e 0,100, respectivamente, o qual se manteve até o final do ensaio. Esta transição pode estar associada à formação do tribofilme na interface de contato com maior lubricidade ou menor tensão de cisalhamento [100]. Nas mesmas condições de ensaio, Trindade e colaboradores [133], observaram coeficientes de atrito para formulações contendo óleos básicos sintéticos de polialfaolefína de 0,16, para éster de 0,15 e para uma mistura dos dois óleos de 0,13, valores superiores aos encontrados neste trabalho, mesmo quando comparados à primeira fase estacionária.



Figura 52 – Coeficientes de atrito médio para cada período estacionário correspondentes aos ensaios alternados com carga constante de 150 N.

Os coeficientes de desgaste dos discos foram calculados conforme sugerido pela norma ASTM D7755-11. O ácido oleico apresentou um coeficiente de desgaste de  $1,230 \times 10^{-7} \text{ mm}^3.(\text{Nm})^{-1}$ , o lubrificante aditivado com POSS-NH<sub>2</sub>-2h de  $3,162 \times 10^{-7}$ , o lubrificante aditivado com POSS-NH<sub>2</sub>-12h de  $1,49 \times 10^{-7} \text{ mm}^3.(\text{Nm})^{-1}$  e o lubrificante

aditivado com POSS-NH<sub>2</sub>-48h de  $6,894 \times 10^{-8} \text{ mm}^3.(\text{Nm})^{-1}$ . Observa-se que o POSS-NH<sub>2</sub>-48h apresentou o menor coeficiente de desgaste (maior resistência ao desgaste) que as outras 3 amostras. Já as amostras aditivadas com POSS-NH<sub>2</sub> 2 e 12h, apresentaram um coeficiente de desgaste maior que o próprio ácido oleico. Esta diferença no coeficiente de desgaste pode estar relacionado ao tamanho e forma dos aglomerados das partículas, ou ainda devido a presença de uma maior quantidade de íons cloretos, os quais poderiam estar corroborando na corrosão da superfície do disco.

Embora não tenham sido realizadas análises para medir o tamanho dos aglomerados, acredita-se que as amostras POSS-NH<sub>2</sub> 2h e 12h possam apresentar aglomerados maiores, os quais estariam causando um aumento no coeficiente de desgaste, enquanto que na amostra POSS-NH<sub>2</sub>.48h, os aglomerados teriam menores tamanhos em virtude da maior disponibilidade de amina livre para reagir com o ácido oleico, com isso há maior quantidade de POSS ligado a nível molecular diminuindo assim o coeficiente de desgaste, por meio de um conceito de rolamento auxiliado por partículas esféricas em escala nanométrica. O que segue um apontamento similar da literatura para o rolamento molecular [13, 166].

Os ensaios tribológicos de deslizamento rotativo foram realizados em sistema de lubrificação limítrofe e utilizando o ácido oleico puro e aditivado com POSS-NH<sub>2</sub>-12h. Na Figura 53 são apresentados resultados de coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento, sob a aplicação de uma carga normal constante de 15 N. O ácido oleico puro apresentou um coeficiente de atrito de  $0,112 \pm 0,002$ , o qual diminuiu com a adição do aditivo para  $0,088 \pm 0,001$ . Essa diminuição também foi observada para o coeficiente de desgaste dos discos de alumina, onde o ácido oleico apresentou um coeficiente de  $3,44\times10^{-10}$  mm<sup>3</sup>.(Nm)<sup>-1</sup> e o lubrificante aditivado com POSS-NH<sub>2</sub>-12h de  $4,72\times10^{-11}$  mm<sup>3</sup>.(Nm)<sup>-1</sup>.



Figura 53 – Coeficientes de atrito em funções do tempo com carga de 15 N para o ácido oleico eo L-POSS-NH<sub>2</sub>-12h.

A adição de moléculas que se ligam quimicamente ou fisicamente aos sítios ativos do sólido metálico e cerâmico favorece a aderência do lubrificante, melhorando assim o deslizamento entre as duas superficies [167]. O ácido oleico por si só já apresentou resultados satisfatórios quanto à adsorção de suas moléculas na superficie metálica, mas quando as nanopartículas de POSS foram adicionadas, ocorreu uma diminuição do coeficiente de atrito e do desgaste, isso porque as partículas de POSS apresentam sítios ativos de N, os quais devem ter também interagido com os sítios ativos do sólido, formando um filme adsorvido mais uniforme e com maior lubricidade [115].

# 7 CONCLUSÕES

Nesta tese nanopartículas híbridas foram sintetizadas por meio de reações de hidrólise e condensação do (3-aminopropil)trimetoxisilano, que resultaram na formação de estruturas híbridas com grupos amônios e contraíons cloro (POSS-NH<sub>3</sub>Cl). Após a troca iônica os contraíons foram parcialmente removidos, obtendo-se uma estrutura auto-organizada de POSS-NH<sub>2</sub>. Estas partículas foram utilizadas na aditivação de lubrificante de fonte renovável (ácido oleico). A estrutura, propriedades térmicas e morfológicas, assim como a produção dos filmes e a sua potencialidade na aditivação de lubrificantes foram avaliadas.

A reação de síntese via hidrólise e condensação resultou na predominância de estruturas em forma de gaiola ( $T_8$ ), que foi comprovado por meio das análises de RMN de <sup>29</sup>Si e dados de espectrometria de massas. Os grupos funcionais característicos do POSS foram identificados a partir dos espectros de FTIR e RMN <sup>1</sup>H.

A remoção dos íons cloreto ocorreu de forma parcial independentemente do tempo utilizado resultando em quantidades de 7,55 a 3,10% de íons cloreto na estrutura. A troca iônica parcial contribuiu significativamente na capacidade de autoassociação das partículas de POSS originando aglomerados tipo estruturas *blackberries* com aproximadamente 100 nm.

Para as amostras de POSS não foram identificados transições térmicas entre -50°C e 100°C. Entretanto, a troca iônica parcial teve influencia na temperatura de degradação das nanopartículas de POSS resultando em um aumento na temperatura de degradação com o aumento do tempo de troca iônica.

As estruturas de POSS-NH<sub>2</sub> estão separadas por uma distância periódica de  $\sim$ 2,10 nm. Os agregados de POSS são constituídos por partículas primárias de aproximadamente 1,4 nm e estão estruturados na forma de fractais de massa, com expoente de 3,0, todavia, a atração eletrostática resultante da troca iônica parcial reduz o tamanho de correlação de 80 para 28 nm.

A formação de filmes supramoleculares ocorre por meio de interações intermoleculares existentes entre as moléculas de POSS. Tendo em vista que a troca iônica parcial, assim como a presença de gaiolas abertas podem contribuir diretamente para a formação dessas estruturas. Estes materiais são opticamente transparentes, mas apresentam diferenças em suas morfologias, as quais estão relacionadas aos seus tempos
de troca. A quantidade de aminas livres influencia diretamente o grau de hidrofilicidade, e consequentemente a tensão superficial do filme.

A aditivação do ácido oleico ocorreu por meio de reações de amidação direta assistida por micro-ondas, sem o uso de catalisador. Isso foi possível devido ao efeito seletivo ocasionado pela orientação dipolar das moléculas. A diminuição no índice de acidez do ácido oleico após a aditivação em 62%, bem como as análises espectroscópicas comprovaram que as reações de amidação entre os grupos carboxílicos e aminas ocorreram.

O POSS quando separado do agregado liga-se com um ácido oleico em média. A estrutura ácido+POSS possui cerca de 3,41 nm. Contudo, ainda é possível constatar que o POSS esta em forma de aglomerado e molecularmente disperso no ácido oleico.

A adição das nanopartículas de POSS, não alterou o ponto de fusão dos lubrificantes, mas foi capaz de reduzir sua taxa de oxidação, de forma que, quanto maior foi o tempo de troca, menores foram às porcentagens de oxidação apresentadas pelos lubrificantes. Os lubrificantes aditivados apresentaram perfil reológico Newtoniano a 25°C, entretanto o tempo de troca iônica influencia diretamente a estabilidade do lubrificante.

O uso de nanopartículas, melhorou a lubrificação de um par deslizante metálico mostrando maior estabilidade do coeficiente de atrito, assim como uma maior capacidade do suporte de carga dos lubrificantes, ou seja a carga máxima para a ocorrência de engripamento (*scuffing*) do sistema. O coeficiente de atrito e a resistência ao desgaste das superfícies metálicas e cerâmicas foram dependentes da aditivação e dos tempos de troca iônica.

## 8 REFERÊNCIAS BILIOGRÁFICAS

- 1. Gomez-Romero, P., *Hybrid Organic*±*Inorganic MaterialsĐ In Search of Synergic Activity*\*. Adv. Mater, 2001. **13**(3): p. 5.
- 2. Salih, N., et al., *Biolubricant basestocks from chemically modified plant oils: ricinoleic acid based-tetraesters.* Chemistry Central Journal, 2013. **7**(1): p. 128.
- Zhang, Z., G. Liang, and T. Lu, Synthesis and characterization of cage octa (aminopropylsilsesquioxane). Journal of applied polymer science, 2007. 103(4): p. 2608-2614.
- 4. Phillips, S.H., T.S. Haddad, and S.J. Tomczak, *Developments in nanoscience: Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers.* Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004. **8**(1): p. 21-29.
- 5. Martins, J.N. and R.V.B. Oliveira, *Thermal Stability of Poly(vinylidene fluoride)/POSS Nanocomposites*. Scientia cum Industria, 2013. **1**(1): p. 1 5.
- 6. Heeley, E.L., et al., *Linear long alkyl chain substituted POSS cages: the effect of alkyl chain length on the self-assembled packing morphology.* Macromolecules, 2013. **46**(12): p. 4944-4954.
- 7. Shih, R.-S., et al., *Hydrogen bond-mediated self-assembly of polyhedral oligomeric silsesquioxane-based supramolecules.* The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(30): p. 12855-12862.
- 8. Wu, Y.-C. and S.-W. Kuo, *Self-assembly supramolecular structure through complementary multiple hydrogen bonding of heteronucleobasemultifunctionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) complexes.* Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(7): p. 2982-2991.
- Zhang, Z., G. Liang, and T. Lu, Synthesis and characterization of cage octa(aminopropylsilsesquioxane). Journal of Applied Polymer Science, 2007. 103(4): p. 2608-2614.
- 10. Salih, N., et al., *Biolubricant basestocks from chemically modified plant oils: ricinoleic acid based-tetraesters.* Chemistry Central Journal, 2013. **7**: p. 128-128.
- 11. Xue, Q., W. Liu, and Z. Zhang, Friction and wear properties of a surfacemodified TiO 2 nanoparticle as an additive in liquid paraffin. Wear, 1997. 213(1): p. 29-32.
- 12. Peng, D., et al., *Tribological properties of diamond and SiO 2 nanoparticles added in paraffin.* Tribology international, 2009. **42**(6): p. 911-917.
- 13. Blanski, R.L., et al., *Lubrication via nanoscopic polyhedral oligomeric silsesquioxanes*, 2007: United Stats.
- 14. Kickelbick, G., *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications*. Vol. 433. 2007: Wiley-vch Weinheim.
- 15. Bizeto, M.A. A inspiração que vem da Natureza. 2011.
- 16. Madbouly, S.A. and J.U. Otaigbe, *Recent advances in synthesis, characterization and rheological properties of polyurethanes and POSS/polyurethane nanocomposites dispersions and films.* Progress in Polymer Science, 2009. **34**(12): p. 1283-1332.

- Gómez-Romero, P. and C. Sanchez, *Hybrid materials. Functional properties. From Maya Blue to 21st century materials.* New journal of chemistry, 2005.
   29(1): p. 57-58.
- 18. José, N.M. and L.A.S.d.A. Prado, *Materiais híbridos orgânico-inorgânicos:* preparação e algumas aplicações. Quimica Nova, 2005. **28**: p. 281-288.
- 19. Esteves, A.C.C., A. Barros-Timmons, and T. Trindade, *Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos*. Quimica Nova, 2004. **27**: p. 798-806.
- 20. Ni, Y., S. Zheng, and K. Nie, Morphology and thermal properties of inorganicorganic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanes. Polymer, 2004. **45**(16): p. 5557-5568.
- 21. Guizhi, L., et al., *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 2001. **11**(3): p. 123-154.
- Lichtenhan, J.D., J.J. Schwab, and W.A. Reinerth, Chem. Innovation, 2001. 31(3).
- 23. Hillson, S.D., et al., *Cages, Baskets, Ladders, and Tubes: Conformational Studies of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes.* The Journal of Physical Chemistry A, 2005. **109**(37): p. 8371-8378.
- 24. Baney, R.H., et al., *Silsesquioxanes*. Chemical Reviews, 1995. **95**(5): p. 1409-1430.
- 25. Dunn, B. and J.I. Zink, *Molecules in glass: probes, ordered assemblies, and functional materials.* Accounts of chemical research, 2007. **40**(9): p. 747-755.
- Yasakau, K., et al., *Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024*. Progress in organic coatings, 2008. 63(3): p. 352-361.
- 27. Shin, J.H., et al., *Fluorinated xerogel-derived microelectrodes for amperometric nitric oxide sensing*. Analytical chemistry, 2008. **80**(18): p. 6850-6859.
- 28. Marangoni, F., et al., *Preparação de Materiais Adsorventes Através da Modificação de Nano-Plataformas de Octa-(hidridodimetilsiloxil) Silsesquioxanos.* Revista Matéria, 2005. **10**(2): p. 338-349.
- 29. Lickiss, P.D. and F. Rataboul, *Chapter 1 Fully Condensed Polyhedral Oligosilsesquioxanes (POSS): From Synthesis to Application*, in *Advances in Organometallic Chemistry*, F.H. Anthony and J.F. Mark, Editors. 2008, Academic Press. p. 1-116.
- 30. Gnanasekaran, D., K. Madhavan, and B. Reddy, *Developments of polyhedral* oligomeric silsesquioxanes (POSS), POSS nanocomposites and their applications: a review. J Sci Ind Res, 2009. **68**(6): p. 437-464.
- 31. Scott, D.W., *Thermal Rearrangement of Branched-Chain Methylpolysiloxanes1*. Journal of the American Chemical Society, 1946. **68**(3): p. 356-358.
- 32. Barry, A.J., et al., *Crystalline Organosilsesquioxanes\**. Journal of the American Chemical Society, 1955. **77**(16): p. 4248-4252.
- 33. Brown Jr, J.F. and L.H. Vogt Jr, *The polycondensation of cyclohexylsilanetriol*. Journal of the American Chemical Society, 1965. **87**(19): p. 4313-4317.
- 34. Feher, F.J., et al., *Facile syntheses of new incompletely condensed polyhedral oligosilsesquioxanes:* [(c-C5H9)7Si7O9(OH)3], [(c-C7H13)7Si7O9(OH)3], and [(c-C7H13)6Si6O7(OH)4]. Organometallics, 1991. **10**(7): p. 2526-2528.
- 35. *Preparation method of POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane) based high-emissivity nano coating*, 2014, Google Patents.

- 36. Lichtenhan, J.D., et al., *Process for the functionalization of polyhedral oligomeric silsesquioxanes*, 2005, Google Patents.
- 37. Burkett, C.M., et al., Organic-inorganic hybrid materials that rapidly swell in non-polar liquids: nanoscale morphology and swelling mechanism. Chemistry of Materials, 2008. **20**(4): p. 1312-1321.
- 38. Colilla, M., A.J. Salinas, and M. Vallet-Regí, *Amino-polysiloxane hybrid materials for bone reconstruction*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(24): p. 5676-5683.
- 39. Benvenutti, E.V., et al., *Silica based hybrid materials obtained by the sol-gel method*. Quimica Nova, 2009. **32**(7): p. 1926-1933.
- 40. Keeling-Tucker, T. and J.D. Brennan, *Fluorescent probes as reporters on the local structure and dynamics in sol-gel-derived nanocomposite materials.* Chemistry of Materials, 2001. **13**(10): p. 3331-3350.
- 41. Coradin, T., et al., *Sol-gel biopolymer/silica nanocomposites in biotechnology*. Current Nanoscience, 2006. **2**(3): p. 219-230.
- 42. Avnir, D., et al., *Recent bio-applications of sol-gel materials*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(11): p. 1013-1030.
- 43. Kickelbick, G., *The search of a homogeneously dispersed material—the art of handling the organic polymer/metal oxide interface*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2008. **46**(3): p. 281-290.
- 44. Duchateau, R., Incompletely condensed silsesquioxanes: versatile tools in developing silica-supported olefin polymerization catalysts. Chemical Reviews, 2002. **102**(10): p. 3525-3542.
- 45. Collinson, M.M., Sol-gel strategies for the preparation of selective materials for chemical analysis. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1999. **29**(4): p. 289-311.
- 46. Brinker, C.J. and G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*1990: Gulf Professional Publishing.
- 47. Silva, C.R. and C. Airoldi, *Acid and base catalysts in the hybrid silica sol–gel process.* Journal of colloid and interface science, 1997. **195**(2): p. 381-387.
- 48. Sanchez, C., F. Ribot, and B. Lebeau, *Molecular design of hybrid organicinorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry*. Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**(1): p. 35-44.
- 49. Sprung, M. and F. Guenther, *The partial hydrolysis of ethyltriethoxysilane*. Journal of the American Chemical Society, 1955. **77**(15): p. 3996-4002.
- Sung, P.-H. and C.-Y. Lin, *Polysiloxane modified epoxy polymer networks—I*. Graft interpenetrating polymeric networks. European Polymer Journal, 1997. 33(6): p. 903-906.
- 51. Männle, F., et al., *Polymer nanocomposite coatings based on polyhedral oligosilsesquioxanes: route for industrial manufacturing and barrier properties.* Journal of Nanoparticle Research, 2011. **13**(10): p. 4691-4701.
- 52. Seçkin, T., S. Köytepe, and H.İ. Adıgüzel, *Molecular design of POSS core star polyimides as a route to low-κ dielectric materials.* Materials Chemistry and Physics, 2008. **112**(3): p. 1040-1046.
- 53. Pena-Alonso, R., et al., Study of the hydrolysis and condensation of  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy. Journal of materials science, 2007. **42**(2): p. 595-603.
- 54. Neudachina, L.K., et al., Sol-gel synthesis and physicochemical properties of organosilicon materials functionalized by amino groups. Glass Physics and Chemistry, 2011. **37**(5): p. 537-544.

- 55. Feher, F. and K. Wyndham, *Amine and ester-substituted silsesquioxanes: synthesis, characterization and use as a core for starburst dendrimers.* Chemical Communications, 1998(3): p. 323-324.
- 56. Ni, C., et al., *The preparation of inorganic/organic hybrid nanomaterials containing silsesquioxane and its reinforcement for an epoxy resin network*. Colloid and Polymer Science, 2010. **288**(4): p. 469-477.
- 57. Lee, B., et al., Synthesis and characterization of periodic mesoporous organosilicas as anion exchange resins for perrhenate adsorption. Langmuir, 2005. **21**(12): p. 5372-5376.
- 58. Arenas, L.T., et al., Anisotropic self-organization of hybrid silica based xerogels containing bridged positively charged 1, 4-diazoniabicycle [2.2. 2] octane chloride group. Journal of colloid and interface science, 2008. **318**(1): p. 96-102.
- 59. Park, T. and S.C. Zimmerman, *Interplay of fidelity, binding strength, and structure in supramolecular polymers*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(44): p. 14236-14237.
- 60. Jeoung, E., J.B. Carroll, and V.M. Rotello, *Surface modification via 'lock and key'specific self-assembly of polyhedral oligomeric silsequioxane (POSS) derivatives to modified gold surfaces.* Chemical Communications, 2002(14): p. 1510-1511.
- 61. Carroll, J.B., et al., "Plug and play" polymers. Thermal and X-ray characterizations of noncovalently grafted polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-Polystyrene nanocomposites. Macromolecules, 2003. **36**(17): p. 6289-6291.
- 62. Cheng, C.C., Y.C. Yen, and F.C. Chang, *Self-supporting Polymer from a POSS Derivative*. Macromolecular rapid communications, 2011. **32**(12): p. 927-932.
- 63. Yandek, G.R., et al., *Effects of Peripheral Architecture on the Properties of Aryl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes.* The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(31): p. 16755-16765.
- 64. Arenas, L.T., et al., *3-n-Propyl-1-azonia-4-azabicyclo* [2.2. 2] octanechloride silsesquioxane: a new water soluble polymer. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2003. **28**(1): p. 51-56.
- 65. Splendore, G., et al., *Cellulose acetate-Al2O3 hybrid material coated with N-Propyl-1, 4-diazabicyclo [2.2, 2] octane chloride: preparation, characterization and study of some metal halides adsorption from ethanol solution.* Journal of the Brazilian Chemical Society, 2005. **16**(2): p. 147-152.
- 66. Pissetti, F.L., et al., *n-Propylpyridinium chloride-modified poly* (*dimethylsiloxane*) elastomeric networks: Preparation, characterization, and study of metal chloride adsorption from ethanol solutions. Journal of colloid and interface science, 2007. **314**(1): p. 38-45.
- 67. Kanungo, M. and M.M. Collinson, *Controlling diffusion in sol-gel derived monoliths*. Langmuir, 2005. **21**(3): p. 827-829.
- 68. Lucho, A.M., et al., 3-n-Propylpyridinium chloride silsesquioxane polymer filmcoated aluminumphosphate and adsorption of cobalt (II) tetrasulphophthalocyanine: an electrocatalytic oxidation study of oxalic acid. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. **573**(1): p. 55-60.
- 69. Lin, C.-L., P. Tien, and L.-K. Chau, *Electrochemical behavior of an anionexchanger modified electrode prepared by sol-gel processing of an organofunctional silicon alkoxide*. Electrochimica acta, 2004. **49**(4): p. 573-580.

- 70. Mori, H., Design and synthesis of functional silsesquioxane-based hybrids by hydrolytic condensation of bulky triethoxysilanes. International Journal of Polymer Science, 2012. **2012**.
- Cuiming, W., X. Tongwen, and Y. Weihua, Fundamental studies of a new hybrid (inorganic-organic) positively charged membrane: membrane preparation and characterizations. Journal of membrane science, 2003. 216(1): p. 269-278.
- 72. Shao, Y., P. Aizhao, and H. Ling, *POSS end-capped diblock copolymers: synthesis, micelle self-assembly and properties.* Journal of colloid and interface science, 2014. **425**: p. 5-11.
- 73. Luvison, C., M.C.M. Farias, and O. Bianchi, *Chemical modification of hybrid nanostructures (POSS) for application as lubricant.* Scientia cum Industria, 2014. **3**(1): p. 19-25.
- 74. Zhou, J., et al., *Self-Assembly of Subnanometer-Scaled Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Macroions in Dilute Solution.* European Journal of Inorganic Chemistry, 2014. **2014**(27): p. 4593-4599.
- 75. Pigga, J.M., et al., Selective monovalent cation association and exchange around keplerate polyoxometalate macroanions in dilute aqueous solutions. Langmuir, 2010. **26**(12): p. 9449-9456.
- 76. McCusker, C., J.B. Carroll, and V.M. Rotello, *Cationic polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) units as carriers for drug delivery processes.* Chemical Communications, 2005(8): p. 996-998.
- 77. Zou, Q.-C., et al., *Detection of DNA using cationic polyhedral oligomeric silsesquioxane nanoparticles as the probe by resonance light scattering technique*. Biosensors and Bioelectronics, 2007. **22**(7): p. 1461-1465.
- Pu, K.-Y., K. Li, and B. Liu, Cationic Oligofluorene-Substituted Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as Light-Harvesting Unimolecular Nanoparticle for Fluorescence Amplification in Cellular Imaging. Advanced Materials, 2010. 22(5): p. 643-646.
- 79. Zhao, F., et al., *Modification of montmorillonite with aminopropylisooctyl* polyhedral oligomeric silsequioxane. Journal of colloid and interface science, 2009. **333**(1): p. 164-170.
- 80. Li, Y.-C., et al., *Growth and fire protection behavior of POSS-based multilayer thin films.* Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(9): p. 3060-3069.
- 81. Wu, G. and Z. Su, *Polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposite thin films via layer-by-layer electrostatic self-assembly*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(16): p. 3726-3732.
- 82. Lundberg, H., F. Tinnis, and H. Adolfsson, *Direct Amide Coupling of Nonactivated Carboxylic Acids and Amines Catalysed by Zirconium(IV) Chloride.* Chemistry – A European Journal, 2012. **18**(13): p. 3822-3826.
- 83. Lanigan, R.M. and T.D. Sheppard, *Recent developments in amide synthesis: direct amidation of carboxylic acids and transamidation Reactions*. European Journal of Organic Chemistry, 2013. **2013**(33): p. 7453-7465.
- 84. Wang, X.J., et al., *Microwave-Assisted Synthesis of Amide under Solvent-free Conditions.* Synthetic Communications, 2008. **38**(7): p. 1028-1035.
- Tinnis, F., H. Lundberg, and H. Adolfsson, Direct Catalytic Formation of Primary and Tertiary Amides from Non-Activated Carboxylic Acids, Employing Carbamates as Amine Source. Advanced Synthesis & Catalysis, 2012. 354(13): p. 2531-2536.

- 86. Jursic, B.S. and Z. Zdravkovski, *A simple preparation of amides from acids and amines by heating of their mixture*. Synthetic Communications, 1993. **23**(19): p. 2761-2770.
- 87. Varma, R., Solvent-free organic syntheses. using supported reagents and microwave irradiation. Green chemistry, 1999. **1**(1): p. 43-55.
- Perreux, L., A. Loupy, and F. Volatron, Solvent-free preparation of amides from acids and primary amines under microwave irradiation. Tetrahedron, 2002. 58(11): p. 2155-2162.
- 89. Charville, H., et al., *The Uncatalyzed Direct Amide Formation Reaction Mechanism Studies and the Key Role of Carboxylic Acid H-Bonding*. European Journal of Organic Chemistry, 2011. **2011**(30): p. 5981-5990.
- 90. Erhan, S.Z., et al., *Lubricant base stock potential of chemically modified vegetable oils*. Journal of agricultural and food chemistry, 2008. **56**(19): p. 8919-8925.
- 91. Eissen, M., et al., 10 years after Rio—concepts on the contribution of chemistry to a sustainable development. Angewandte Chemie International Edition, 2002. 41(3): p. 414-436.
- 92. Metzger, J.O. and M. Eissen, *Concepts on the contribution of chemistry to a sustainable development. Renewable raw materials.* Comptes Rendus Chimie, 2004. **7**(6–7): p. 569-581.
- 93. Bondioli, P., L. Della Bella, and A. Manglaviti, *Synthesis of biolubricants with high viscosity and high oxidation stability*. Oléagineux, Corps gras, Lipides, 2003. **10**(2): p. 150-154.
- 94. Basu, H.N., E.M. Robley, and M.E. Norris, *Preparation of glycol derivatives of partially hydrogenated soybean oil fatty acids and their potential as lubricants.* Journal of the American Oil Chemists' Society, 1994. **71**(11): p. 1227-1230.
- 95. Erhan, S.Z. and J.M. Perez, *Biobased industrial fluids and lubricants*2002: AOCS Press.
- 96. Kaya, C., et al., *Methyl ester of peanut (Arachis hypogea L.) seed oil as a potential feedstock for biodiesel production.* Renewable Energy, 2009. **34**(5): p. 1257-1260.
- 97. Honary, L.A., *Biolubricants: A global overview-Lou AT Honary offers insights into the current and future technology surrounding this market.* International News on Fats, Oils and Related Materials: INFORM, 2009. **20**(4): p. 256.
- 98. Salimon, J., N. Salih, and E. Yousif, *Synthesis, Characterization and Physicochemical Properties of Oleic Acid Ether Derivatives as Biolubricant Basestocks.* Journal of Oleo Science, 2011. **60**(12): p. 613-618.
- Asadauskas, S., J.M. Perez, and J.L. Duda, *Lubrication properties of castor oil-potential basestock for biodegradable Lubricants*©. Lubrication engineering, 1997. 53(12): p. 35-41.
- 100. Stachowiak, G. and A.W. Batchelor, *Engineering tribology*. 3 ed2005: Butterworth-Heinemann.
- 101. Hutchings, I.M., Tribology: friction and wear of engineering materials. 1992.
- 102. Erhan, S., S. Asadauskas, and A. Adhvaryu, *Correlation of viscosities of vegetable oil blends with selected esters and hydrocarbons*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2002. **79**(11): p. 1157-1161.
- 103. Cao, Y., L. Yu, and W. Liu, *Study of the tribological behavior of sulfurized fatty acids as additives in rapeseed oil.* Wear, 2000. **244**(1): p. 126-131.

- Sunqing, Q., D. Junxiu, and C. Guoxu, Wear and friction behaviour of CaCO3 nanoparticles used as additives in lubricating oils. Lubrication Science, 2000. 12(2): p. 205-212.
- 105. Chiñas-Castillo, F. and H. Spikes, *Mechanism of action of colloidal solid dispersions*. Journal of tribology, 2003. **125**(3): p. 552-557.
- 106. Alves, S., et al., *Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication conditions*. Tribology international, 2013. **65**: p. 28-36.
- 107. Trajano, M.F., et al., *Study of oxide nanoparticles as additives for vegetable lubricants.* Materials Research, 2014. **17**(5): p. 1124-1128.
- 108. Bhushan, B., *Modern Tribology Handbook, Principles of Tribology*. Vol. 1. 2001: United States: Crc Press LLC.
- 109. Zum Gahr, K.-H., *Microstructure and wear of materials*. Vol. 10. 1987: Elsevier.
- 110. DUARTE JR, D., *Tribologia, lubrificação e mancais de deslizamento*. Editora Ciência Moderna Ltda, 1º Edição, 2005.
- 111. De Vicente, J., J. Stokes, and H. Spikes, *Soft lubrication of model hydrocolloids*. Food Hydrocolloids, 2006. **20**(4): p. 483-491.
- 112. Bhushan, B., Introduction to tribology2013: John Wiley & Sons.
- 113. Hamrock, B.J., S.R. Schmid, and B.O. Jacobson, *Fundamentals of fluid film lubrication*2004: CRC press.
- 114. Handbook, A., *Volume 18-"Friction*. Lubrication, and Wear Technology, 1992: p. 741-756.
- 115. Doig, M., C.P. Warrens, and P.J. Camp, *Structure and Friction of Stearic Acid and Oleic Acid Films Adsorbed on Iron Oxide Surfaces in Squalane*. Langmuir, 2013. **30**(1): p. 186-195.
- 116. Wood, M.H., et al., *Hexadecylamine Adsorption at the Iron Oxide–Oil Interface*. Langmuir, 2013. **29**(45): p. 13735-13742.
- 117. do Carmo, D.R., et al., Voltammetric Behavior of a Modified Electrode With Azide Copper Octa (3-Aminopropyl) Octasilsesquioxane Composite in the Oxidation of Ascorbic Acid. International Journal of Electrochemical Science, 2011. 6(4): p. 1175.
- Sheen, H. and H. Kahler, *Effect of ions on Mohr method for chloride determination*. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 1938.
  10(11): p. 628-629.
- 119. Billinge, S.J.L., *The atomic pair distribution function: past and present*. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 2004. **219**(3-2004): p. 117-121.
- 120. Fernandez-Martinez, A., et al., X-ray Pair Distribution Function Studies of Nanosize Minerals. Macla, 2008. 9: p. 99 100.
- 121. Fischer, H.E., A.C. Barnes, and P.S. Salmon, *Neutron and x-ray diffraction studies of liquids and glasses.* Reports on Progress in Physics, 2006. **69**(1): p. 233 299.
- 122. Petkov, V., *RAD*, a program for analysis of X-ray diffraction data from amorphous materials for personal computers. Journal of Applied Crystallography, 1989. **22**(4): p. 387-389.
- 123. Feigin, L., D.I. Svergun, and G.W. Taylor, *Structure analysis by small-angle X-ray and neutron scattering* 1987: Springer.
- 124. Glatter, O. and O. Kratky, Small Angle X-ray Scattering1982: Academic Press.

- 125. Sinkó, K., V. Torma, and A. Kovács, *SAXS investigation of porous nanostructures*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(52–54): p. 5466-5474.
- 126. Teixeira, J., *Small-angle scattering by fractal systems*. Journal of Applied Crystallography, 1988. **21**(6): p. 781-785.
- 127. Besselink, R., et al., *Evolution of microstructure in mixed niobia-hybrid silica thin films from sol-gel precursors*. Journal of colloid and interface science, 2013. **404**: p. 24-35.
- Marquardt, D.W., An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. Journal of the Society for Industrial & Applied Mathematics, 1963.
  11(2): p. 431-441.
- 129. Levenberg, K., A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. Quart. Appl. Math., 1944. 2: p. 164-168.
- 130. Owens, D.K. and R. Wendt, *Estimation of the surface free energy of polymers*. Journal of Applied Polymer Science, 1969. **13**(8): p. 1741-1747.
- 131. Committee, A.I.H., ASM Handbook: ASM International.
- 132. Johnson, K.L., *Contact mechanics*1987: Cambridge university press.
- 133. Trindade, E.D., A. Zuleta Durango, and A. Sinatora, *Friction and wear performance of MoDTC-containing and ester-containing lubricants over steel surfaces under reciprocating conditions*. Lubrication Science, 2015. **27**(4): p. 217-229.
- 134. Gravel, M.-C., et al., Octa (3-chloroammoniumpropyl) octasilsesquioxane. 1999.
- 135. Liu, H., W. Zhang, and S. Zheng, *Montmorillonite intercalated by ammonium of octaaminopropyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and its nanocomposites with epoxy resin.* Polymer, 2005. **46**(1): p. 157-165.
- 136. Weidner, R., et al., Organooligosilsesquioxanes, 1991, Google Patents.
- 137. Vezir Kahraman, M., et al., *The novel use of organo alkoxy silane for the synthesis of organic-inorganic hybrid coatings*. Journal of non-crystalline solids, 2006. **352**(21): p. 2143-2151.
- 138. Allauddin, S., R. Narayan, and K. Raju, *Synthesis and properties of alkoxysilane castor oil and their polyurethane/urea-silica hybrid coating films*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013. **1**(8): p. 910-918.
- 139. Tokunaga, T., et al., *Preparation of low-crystalline POSS containing two types of alkylammonium groups and its optically transparent film.* Journal of Materials Chemistry C, 2014. **2**(14): p. 2496-2501.
- 140. Fouquet, T., T.N. Phan, and L. Charles, *Tandem mass spectrometry of electrosprayed polyhedral oligomeric silsesquioxane compounds with different substituents*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2012. **26**(7): p. 765-774.
- 141. Fina, A., et al., *Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation*. Thermochimica Acta, 2006. **440**(1): p. 36-42.
- 142. Bianchi, O., et al., *Kinetics of thermo-oxidative degradation of PS-POSS hybrid nanocomposite*. Polymer Testing, 2013. **32**(4): p. 794-801.
- 143. Seckin, T., A. Gültek, and S. Köytepe, *Synthesis and characterization of novel hyperbranched polyimides based on silsesquioxane nanocomposite networks*. Turkish Journal of Chemistry, 2005. **29**(1): p. 49-60.
- 144. Verhoeff, A.A., et al., *Charge regulation as a stabilization mechanism for shelllike assemblies of polyoxometalates.* Physical review letters, 2007. **99**(6): p. 066104.

- 145. Waddon, A.J. and E.B. Coughlin, Crystal Structure of Polyhedral Oligomeric Silsequioxane (POSS) Nano-materials: A Study by X-ray Diffraction and Electron Microscopy. Chemistry of Materials, 2003. **15**(24): p. 4555-4561.
- 146. Zheng, L., et al., *Polymer Nanocomposites through Controlled Self-Assembly of Cubic Silsesquioxane Scaffolds*. Macromolecules, 2004. **37**(23): p. 8606-8611.
- 147. Wu, J., et al., *Rheological behavior of entangled polystyrene-polyhedral oligosilsesquioxane (POSS) copolymers.* Macromolecules, 2007. **40**(3): p. 544-554.
- 148. Striolo, A., C. McCabe, and P.T. Cummings, *Effective Interactions between Polyhedral Oligomeric Sislesquioxanes Dissolved in Normal Hexadecane from Molecular Simulation.* Macromolecules, 2005. **38**(21): p. 8950-8959.
- 149. Vollet, D.R., D.A. Donatti, and A. Ibañez Ruiz, A SAXS study of kinetics of aggregation of TEOS-derived sonogels at different temperatures. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **288**(1–3): p. 81-87.
- 150. Mihara, S., et al., ULTRA SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING STUDY OF FLOCCULATION IN SILICA-FILLED RUBBER. Rubber Chemistry and Technology, 2014. **87**(2): p. 348-359.
- 151. Freltoft, T., J.K. Kjems, and S.K. Sinha, *Power-law correlations and finite-size effects in silica particle aggregates studied by small-angle neutron scattering*. Physical Review B, 1986. **33**(1): p. 269-275.
- 152. Zhang, X., et al., A water-soluble organic-inorganic hybrid material based on polyhedral oligomeric silsesquioxane and polyvinyl alcohol. Journal of polymer research, 2010. **17**(5): p. 631-638.
- Heeley, E.L., et al., Morphology and crystallization kinetics of polyethylene/long alkyl-chain substituted Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) nanocomposite blends: A SAXS/WAXS study. European Polymer Journal, 2014. 51(0): p. 45-56.
- 154. Heeley, E.L., et al., *Properties and self-assembled packing morphology of long alkyl-chained substituted polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) cages.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(15): p. 5518-5529.
- 155. Jiang, D., et al., *Reinforced unsaturated polyester composites by chemically grafting amino-POSS onto carbon fibers with active double spiral structural spiralphosphodicholor*. Composites Science and Technology, 2014. **100**: p. 158-165.
- 156. Conceição, B.M.d., et al., A study of the initiator concentration s effect on styrene-divinylbenzene polymerization with iron particles. Polímeros, 2011. 21: p. 409-415.
- 157. Zhang, L., R. He, and H.-C. Gu, *Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles*. Applied Surface Science, 2006. **253**(5): p. 2611-2617.
- 158. Bianchi, O., et al., *Reactive melt blending of PS-POSS hybrid nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **128**(1): p. 811-827.
- 159. Wartewig, S., et al., *Structure of stratum corneum lipids characterized by FT-Raman spectroscopy and DSC. IV. Mixtures of ceramides and oleic acid1.* Chemistry and Physics of Lipids, 1998. **91**(2): p. 145-152.
- 160. Tandon, P., et al., *Phase transitions in oleic acid as studied by X-ray diffraction and FT-Raman spectroscopy*. Journal of Molecular Structure, 2000. **524**(1–3): p. 201-215.

- 161. Salimon, J., N. Salih, and E. Yousif, *Chemically modified biolubricant basestocks from epoxidized oleic acid: Improved low temperature properties and oxidative stability.* Journal of Saudi Chemical Society, 2011. **15**(3): p. 195-201.
- 162. MOURA, C.R.S. and R.P. CARRETEIRO, *Lubrificantes e lubrificação*1987, RIO DE JANEIRO: J.R. Editora Técnica.
- 163. Barnes, H.A., J.F. Hutton, and K. Walters, *An Introduction to Rheology*1989: Elsevier.
- 164. Macosko, C.W., *Rheology: principles, measurements, and applications*1994: VCH.
- 165. Begelinger, A. and A. De Gee, *Failure of thin film lubrication—a detailed study of the lubricant film breakdown mechanism.* Wear, 1982. **77**(1): p. 57-63.
- 166. Brick, C.M., et al., *Self-Lubricating Nano-Ball-Bearings*. Advanced Materials, 2007. **19**(1): p. 82-86.
- 167. Galary, J., Study of Wear Properties of Environmentally Friendly Lubricants for Gearing Applications as a Function of Film Thickness Transition, in Environmentally Considerate Lubricants2014, ASTM International.