

## Dispersión de nanoestructuras de ZnO en un lubricante automotriz obtenidas mediante extracto de *Capsicum annuum* y sus propiedades tribológicas

OLVERA-VENEGAS, Patricia\*†, VILLANUEVA-IBÁÑEZ, Maricela, DE LA FUENTE-LÓPEZ, Carolina, MARTÍNEZ- PÉREZ, Irvin y FLORES-GONZÁLEZ, Marco

Recibido 28 de Octubre, 2017; Aceptado 11 de Diciembre, 2017

### Resumen

En este trabajo se realizó la dispersión de nanoestructuras de ZnO, obtenidas mediante extracto de *Capsicum annuum*, en un lubricante automotriz para observar sus propiedades tribológicas. Las nanoestructuras con tamaño original de 630 nm y morfología irregular se dispersaron en el mismo extracto por medio de sonicación, disminuyendo su tamaño, obteniendo una moda de 380 nm determinada por granulometría láser. Las nanoestructuras se adicionaron en distintos porcentajes en peso por volumen (w/v) de lubricante (0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2%), previamente se funcionalizaron con aceite de oliva, con el fin de obtener una superficie compatible con el aceite. El mapeo en Espectroscopia de Energías Dispersivas (EED) confirmó la presencia de Zn sobre probetas de acero recubiertas con el lubricante adicionado. Se evaluó la interacción del lubricante adicionado entre piezas metálicas con ayuda de un equipo tribológico de desgaste deslizante, la tasa de desgaste indicó que solo el 0.1 % w/v disminuyó la fricción.

**Nanoestructuras, ZnO, Lubricantes, Tribología**

### Abstract

In this work the dispersion of ZnO nanostructures, synthesized by extract of *Capsicum annuum*, was carried out in an automotive lubricant to observe its tribological properties. Nanostructures with original size of 630 nm and irregular morphology were dispersed in the same extract by sonication, decreasing its size, obtaining a mode of 380 nm determined by laser granulometry. The nanostructures were added in different weights percentages (w / v) by volume of lubricant (0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2%), previously functionalized with olive oil, in order to obtain a surface compatible with the lubricant. The mapping in Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS) confirmed the presence of Zn on steel specimens coated with the added lubricant. The interaction of the added lubricant between metallic parts was evaluated using a tribological equipment of sliding wear; the wear rate indicated that only 0.1% w/v decreased friction.

**Nanostructures, ZnO, Lubricants, Tribology**

**Cita:** OLVERA-VENEGAS, Patricia\*†, VILLANUEVA-IBÁÑEZ, Maricela, DE LA FUENTE-LÓPEZ, Carolina, MARTÍNEZ-PÉREZ, Irvin y FLORES-GONZÁLEZ, Marco. Dispersión de nanoestructuras de ZnO en un lubricante automotriz obtenidas mediante extracto de *Capsicum annuum* y sus propiedades tribológicas. Revista de Ingeniería Biomédica y Biotecnología. 2017, 1-2: 24-31

\* Correspondencia al autor (email: patriciaolvera@upp.edu.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

## 1. Introducción

Los materiales poseen características físicas y macroscópicas consideradas en áreas de ciencia e ingeniería para la modificación, diseño o creación de nuevos productos y sistemas (Smith & Hashemi, 2006). En la actualidad se están desarrollando materiales a escala nanométrica debido a que sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas son mejores (Castillo, 2012) (Smith & Hashemi, 2006). Tal es el caso del área automotriz, puesto que nanoestructuras de diferente naturaleza son adicionadas a los lubricantes para mejorar sus propiedades tribológicas. Aditivos solubles en aceites lubricantes se han utilizado ampliamente para reducir la fricción y el desgaste de pares en frotamiento. Sin embargo, el uso de estos ha dado lugar a algunos problemas, tales como; la contaminación, elevada toxicidad, la eliminación de residuos, etc (Addnano, 2013). Por tal motivo, se buscan alternativas que sean de bajo costo y amigables con el ambiente, utilizando métodos biológicos para la síntesis del material empleado como aditivo, haciendo uso de plantas, microorganismos, enzimas, entre otros (Sifontes, 2014). Además, los materiales nanométricos tienen gran potencial mejorando la lubricación y cubriendo a profundidad huecos microscópicos disminuyendo así la fricción y el desgaste de las piezas metálicas en contacto. La eficiencia de los lubricantes se ve afectada por la cantidad del aditivo, es fuertemente afectada por las propiedades físicas y químicas de estos, el tamaño de partícula, la temperatura en las regiones de contacto, etc. En este sentido, en el presente proyecto se propone un método de dispersión de nanoestructuras de óxido de zinc en un lubricante automotriz, obtenidas mediante extracto de *Capsicum annuum* y sus propiedades tribológicas.

## 2. Metodología

### 2.1 Dispersión de nanoestructuras en lubricante automotriz

Se obtuvieron previamente nanoestructuras de ZnO a partir del extracto vegetal de *Capsicum annuum*. Las nanoestructuras con morfología irregular y un tamaño de partícula de 630 nm se dispersaron utilizando el mismo extracto vegetal para disminuir su tamaño, determinado mediante granulometría láser en un equipo Nanotrac Wave de Microtrac. Posteriormente, las nanoestructuras se filtraron y secaron para proceder a dispersarlas en el lubricante automotriz mediante dos formas, en ambos casos se pesaron distintos porcentajes de peso por volumen (w/v) (0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2%) del lubricante. Por una parte, se agregaron las nanoestructuras al lubricante utilizando sonicación durante 1 hora. En el segundo método, se pusieron en contacto con aceite de oliva bajo agitación constante durante 2 horas y sonicación por 20 minutos, se filtraron retirando el exceso de aceite con etanol y se adicionaron en el lubricante. Se analizó la dispersión de las nanoestructuras de ZnO sobre probetas de acero 41-40 las cuales se sumergieron en el lubricante adicionado, se retiró el exceso y se calcinaron a 260°C durante 5 horas. Las probetas se caracterizaron mediante un mapeo y análisis elemental EED en un Microscopio Electrónico de Barrido modelo JSM-6010LA marca JEOL.

### 2.2 Pruebas de desgaste

Se colocaron probetas de aluminio en un equipo tribológico por desgaste deslizante para generar surcos sobre éstas, se realizaron pruebas con cada uno de los lubricantes previamente adicionados con las diferentes relaciones (w/v) de nanoestructuras/lubricante.

Así como a un blanco (lubricante sin adición de nanoestructuras), se utilizaron 9000 ciclos, una frecuencia de 5 Hz, un desplazamiento de 2 mm y una carga normal de 0.29 g. Posteriormente, se midió la profundidad de cada uno de los surcos de desgaste en un perfilómetro marca Mitutoyo SurfTest, con estos datos fue posible calcular el volumen del segmento cilíndrico ( $V_{SC}$ ) y segmento esférico ( $V_{SE}$ ) de un surco perfecto, para después calcular el volumen total de desgaste ( $Wv$ ) y la tasa de desgaste ( $K$ ) mediante las siguientes fórmulas (Green, Lewis, & Dwyer-Joyce, 2006):

$$V_{SC} = \left( R^2 \cos^{-1} \left( \frac{R-d}{R} \right) - (R-d) \sqrt{2Rd-d^2} \right) (l-2r) \quad (1)$$

$$V_{SE} = \frac{1}{3} \pi d^2 (3R-d) \quad (2)$$

$$Wv = V_{SC} + V_{SE} \quad (3)$$

$$K = \frac{Wv}{Fn(s)} \quad (4)$$

Donde:

$V_{SC}$ = Volumen segmento cilíndrico

$R$ = Diámetro de la bola

$d$ = Profundidad media del surco

$r$ = Radio semiesférico del surco

$V_{SE}$ = Volumen segmento esférico

$l$ = Longitud del surco

$Wv$ = Volumen total de desgaste

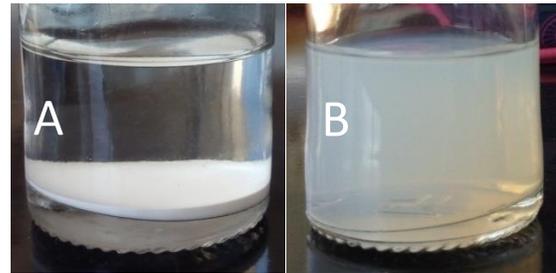
$Fn$ = Fuerza normal

$s$ = Amplitud del deslizamiento

Por último se observó una sección de los surcos en un microscopio óptico modelo BX41 Olympus a un aumento de 100x para determinar su comportamiento de desgaste.

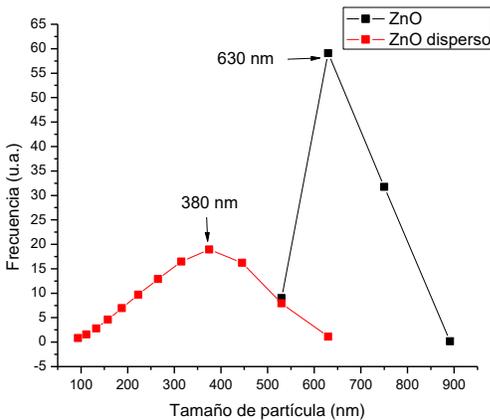
### 3. Resultados

Los viales con las nanoestructuras con y sin dispersión en el extracto de *Capsicum annuum* se muestran en la Figura 1 A y B, el material disperso en el extracto es más estable (Figura 1 B) con respecto al que no fue dispersado, en donde se observó la precipitación de éste en el fondo del vial (Figura 1 A), esto es atribuido a los metabolitos, principalmente el contenido de antioxidantes que el extracto posee, favorece en un principio a que cambie la carga superficial de la partícula para que se repelen entre sí y no formen aglomerados, haciendo que las partículas sean estables (Perico, 2011).



**Figura 1.** A) Nanoestructuras de ZnO sin dispersar. B) Nanoestructuras de ZnO dispersas en extracto de *Capsicum annuum*.

Las distribuciones de tamaño de las nanoestructuras de ZnO con y sin dispersión en el extracto de *Capsicum annuum* son presentadas en el Gráfico 1, se observó una moda de 630 nm para el ZnO sin dispersión y una disminución importante de los tamaños con una moda de 380 nm para el material dispersado en el extracto.



**Figura 2.** Granulometría láser comparando los tamaños obtenidos de las nanoestructuras con y sin dispersión en el extracto.

Uno de los principales inconvenientes reportados con los aditivos convencionales es su dispersión en los lubricantes, es de gran importancia tener nanoestructuras estables y dispersas ya que su aglomeración puede actuar como agente abrasivo entre las piezas metálicas cuando entren en contacto. Las nanoestructuras de ZnO se dispersaron en un lubricante automotriz multigrado SAE 25W-50, en el primer método empleado se observó una buena dispersión de inicio en todos los w/v empleados, sin embargo, dos horas después del proceso de sonicación, las nanoestructuras se aglomeraron y precipitaron en el fondo de los viales como se aprecia en la Figura 3.



**Figura 3.** Nanoestructuras de ZnO precipitadas en lubricante automotriz.

En el segundo método, se recubrieron las nanoestructuras con aceite de oliva. En diversos estudios recubren con ácido oléico las nanopartículas (Huihui, Bin, Shu, Tsugio, & Yuhua, 2015) (Qunji, Weimin, & Zhijun, 1997) para que se produzca una partícula hidrofóbica estable, donde el núcleo es el material de interés y queda protegida del medio externo (Navarro, 2015). En este sentido, el aceite de oliva contiene ácidos grasos como mirístico, palmítico, palmitoléico, heptadecanoico, esteárico, linoléico, araquídico, eicosenoico, oléico, entre otros; y en mayor proporción, el ácido oléico representando una concentración mayor al 68-81.5% que otros ácidos grasos (Lozano, Segura, & Fernandez, 2008). Las nanoestructuras recubiertas con aceite de oliva se adicionaron al lubricante en los diferentes porcentajes de peso/volumen (w/v) descritos en la metodología (Figura 3), se observó un cambio en la coloración del lubricante, tornándose más turbio conforme el porcentaje de ZnO adicionado aumentaba, sin embargo esta turbidez no es un parámetro que determine o afecte el rendimiento del lubricante (Ciancio, 2012). La muestra con concentración 0.2% w/v fue la única que presentó escaso precipitado, atribuido al exceso del material; sin embargo, fue también incluida para los estudios de tribología.



**Figura 4.** Dispersión de nanoestructuras de ZnO recubiertas con aceite de oliva en diferentes porcentajes peso/volumen (w/v).

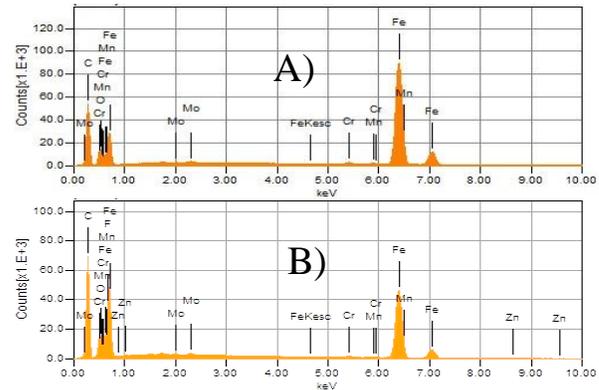
En la Tabla 1, se muestra el mapeo en EED de las probetas de acero 41-40, recubiertas con los lubricantes adicionados con nanoestructuras de ZnO, en donde se confirma la presencia y dispersión del Zn sobre las probetas, se aprecia una cantidad considerable para todos los porcentajes evaluados.

Muestra	Mapeo
Blanco	
0.01%	
0.025%	
0.05%	
0.075%	
0.1%	

**Tabla 1.** Mapeo en EED del blanco y las probetas recubiertas con lubricantes adicionados con diferentes porcentajes de nanoestructuras.

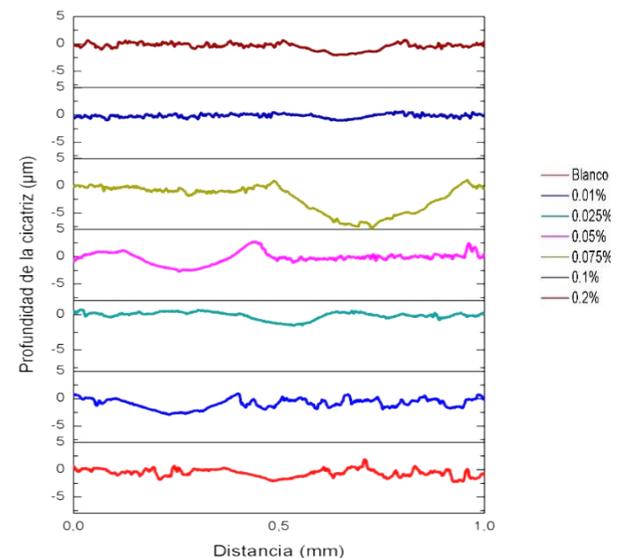
La EED de las probetas recubiertas con el lubricante adicionado con nanoestructuras de ZnO presentaron contenidos de Fe, Mn, Cr, Mo, C, entre otros materiales que se encuentran dentro de la composición química del acero utilizado (Figura 4B) (Sumiteccr, 2011).

Es posible diferenciar el lubricante que contiene nanoestructuras de ZnO en comparación con el blanco, en donde no se identificó Zn (Figura 4A).



**Figura 5.** A) EED de probeta recubierta con lubricante sin nanoestructuras (Blanco). B) EED de probeta recubierta con lubricante adicionado con nanoestructuras de ZnO.

Se realizaron las pruebas de desgaste en el equipo tribológico, con el que se generaron cicatrices o surcos en las probetas. En la Figura 5 se muestran todas las huellas obtenidas con el perfilómetro, mostrando mayor intensidad de desgaste la muestra 0.075 y 0.05% en comparación con el blanco, 0.025, 0.1 y 0.2 % w/v.



**Figura 6.** Perfil de huellas de desgaste en probetas de aluminio.

Es necesario tener un parámetro cuantitativo de desgaste, por tal razón se calcularon las tasas de desgaste mediante la ecuación (4), mediante el volumen total de desgaste de un surco perfecto (ec. 3) que consiste en un segmento cilíndrico (ec. 1) y dos casquillos semi-esféricos (ec. 2) en cada extremo, los datos utilizados para estas ecuaciones incluyeron; una bola de 2.5 mm de radio (R), una fuerza normal de 2.9 N (Fn), una amplitud de deslizamiento de 2 mm (S), así como los datos de la Tabla 2 donde se muestra longitud (l), radio semiesférico (r), y profundidad media (d) de los surcos.

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos para el volumen de desgaste y la tasa de desgaste.

Prueba	d (mm)	r (mm)	l (mm)
Blanco	0,00344	0,154	1,179
0.01	0,00487	0,185	1,321
0.025	0,00376	0,171	1,193
0.05	0,00529	0,202	1,162
0.075	0,00685	0,262	1,396
0.1	0,00321	0,153	1,140
0.2	0,00562	0,183	1,171

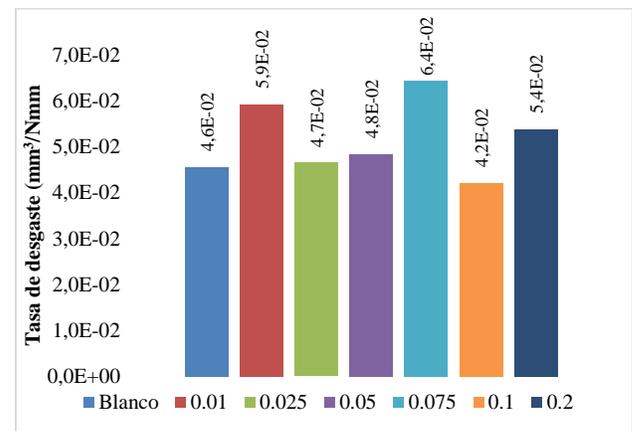
**Tabla 2.** Longitud, radio semiesférico y profundidad media de los surcos de desgaste.

Muestra	V cilíndrico (mm <sup>3</sup> )	V esférico (mm <sup>3</sup> )	Volumen de desgaste	Tasa de desgaste (mm <sup>3</sup> /Nm)
Blanco	0,26427	0,00009	0,26436	4,6E <sup>-02</sup>
0.01	0,34372	0,00018	0,34390	5,9E <sup>-02</sup>
0.025	0,27000	0,00009	0,27010	4,7E <sup>-02</sup>
0.05	0,28090	0,00021	0,28111	4,8E <sup>-02</sup>
0.075	0,37366	0,00035	0,37401	6,4E <sup>-02</sup>
0.1	0,24457	0,00008	0,24465	4,2E <sup>-02</sup>
0.2	0,31244	0,00024	0,31267	5,4E <sup>-02</sup>

**Tabla 3.** Volumen y tasa de desgaste de probetas.

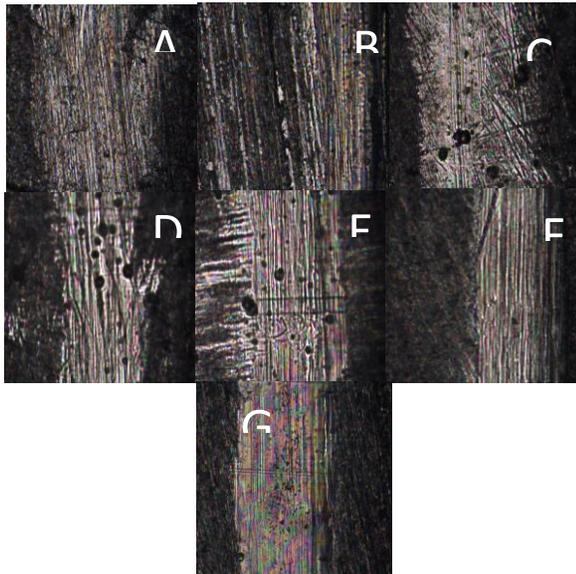
La Figura 7 es una representación de las tasas de desgaste, para una mejor apreciación. Se puede observar que para 0.1% w/v se obtiene una menor tasa de desgaste (4.2E<sup>-01</sup>) que el blanco (4.6E<sup>-01</sup>).

Si se comparan el resto de muestras (0.025, 0.05, 0.075 y 0.2%) se observa un aumento mínimo en el desgaste, que podría atribuirse al desprendimiento de algunas partículas pertenecientes a las probetas las cuales pueden ser consideradas como desechos de desgaste, actuando como partículas abrasivas atrapadas entre la bola y la superficie y aumentando la resistencia al deslizamiento (Vera, Vite, Lewis, Gallardo, & Laguna, 2011).



**Figura 7.** Tasas de desgaste en probetas de aluminio.

La Figura 7 muestra una sección de las cicatrices de desgaste presentes en las probetas al ser sometidas a un contacto continuo con otra pieza metálica, observadas con un microscopio óptico a un aumento de 100x. Las secciones oscuras representan la superficie de las probetas, y las secciones más claras exhiben las áreas desgastadas.



**Figura 8.** Sección surcos de desgaste en probetas observadas en microscopio óptico. A) Blanco. B) 0.01%. C) 0.025%. D) 0.05%. E) 0.075%. F) 0.1%. G) 0.2%.

En la Figura 8 A y B se puede observar una cicatriz más grande que abarca casi toda la imagen en comparación con las otras, lo que significa que tuvo una mayor área de desgaste. En todas las figuras se muestran surcos, que son las líneas que están a lo largo de la cicatriz, siendo más notables en las Figuras 6 B, C, D y E. Las Figuras 6 C, D y E, presentan pequeños orificios en las cicatrices de desgaste que se observan como pequeños puntos oscuros, estos son conocidos como picaduras, generadas por el contacto con terceros cuerpos producidos por los desechos de desgaste de la misma probeta o del balón (Vera, Vite, Lewis, Gallardo, & Laguna, 2011). En cambio la Figuras 6 F y G muestran una cicatriz delgada con bordes bien definidos, sin grietas, uniforme y lisa.

#### 4. Conclusiones

La redispersión de las nanoestructuras en el extracto de *Capsicum annuum* disminuye el tamaño de éstas en casi un 50%. Se funcionalizaron las nanoestructuras de ZnO con aceite de oliva con lo que se logró una superficie compatible con el medio y una mejor dispersión de las nanoestructuras en el lubricante automotriz. El 0.1 % w/v disminuyó la tasa de desgaste con respecto al blanco. Los resultados presentados en esta investigación requieren del estudio de otros aspectos como son la temperatura de contacto de las superficies, el tipo de lubricante, disminuir el tamaño de partícula del aditivo, morfología esférica, etc., estudios relacionados con un mejor desempeño se encuentran aún en curso.

#### 5. Referencias

- Addnano. (2013). *The development and scale-up of innovative nanotechnology-based processes into the value chain of the lubricants market*. Obtenido de [http://cordis.europa.eu/result/rcn/91151\\_es.html](http://cordis.europa.eu/result/rcn/91151_es.html)
- Castillo, F. (2012). *Introducción a los nanomateriales*. Obtenido de [http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina\\_ingenieria/mecanica/mat/mat\\_mec/m6/Introduccion%20a%20los%20nanomateriales.pdf](http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/Introduccion%20a%20los%20nanomateriales.pdf)
- Green, D., Lewis, R., & Dwyer-Joyce, R. (2006). Wear effects and mechanisms of soot-contaminated automotive lubricants. *Journal of Engineering Tribology*, 220(3), págs. 159-169.
- Huihui, L., Bin, L., Shu, Y., Tsugio, S., & Yuhua, W. (2015). Visible Light-Driven Photocatalytic Activity of Oleic Acid-Coated TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized from Absolute Ethanol Solution. *Nanoscale Research Letters*, págs. 1-8.

Lozano, J., Segura, A., & Fernandez, A. (2008). Composición del aceite de oliva.

Navarro, D. (2015). Síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los extractantes CYANEX 272 y LIX 860 y estudio de su aplicación como materiales adsorbentes de iones lantánidos livianos y cobre. Chile.

Perico, L. S. (2011). Antioxidantes de los líquenes *Stereocaulonstrictum* (Stereocaulaceae) y *Lobariella pallida* (Lobariaceae) y determinación de su potencial citotoxicidad. Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia .

Qunji, X., Weimin, L., & Zhijun, Z. (1997). Friction and wear properties of a surface-modified TiO<sub>2</sub> nanoparticle as an additive in liquid paraffin. *Elsevier*, 29-32.

Sifontes, Á. (2014). Biosíntesis de nanomateriales: hacia el avance de la nanotecnología verde. *Mundo Nano*, 7(13), 56-68.

Smith, W., & Hashemi, J. (2006). Nanomateriales. En *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales* (Cuarta edición ed., págs. 16-40). México: McGraw Hill.

Sumiteccr. (2011). *Acero Grado Maquinaria*. Obtenido de <http://www.sumiteccr.com/Aplicaciones/Articulos/pdfs/AISI%204140.pdf>

Vera, E., Vite, M., Lewis, R., Gallardo, E., & Laguna, J. (2011). A Study of the wear performance of TiN, CrN and WC/C coatings on different steel substrates. *Elsevier*(271), 2116-2124.