

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES
(PCT)

(19) Organização Mundial da
Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional



(10) Número de Publicação Internacional
WO 2013/131159 A1

(43) Data de Publicação Internacional
12 de Setembro de 2013 (12.09.2013) **WIPO | PCT**

(51) Classificação Internacional de Patentes :
B82B 3/00 (2006.01) **B82B 1/00** (2006.01)

(21) Número do Pedido Internacional :
PCT/BR2013/000066

(22) Data do Depósito Internacional :
6 de Março de 2013 (06.03.2013)

(25) Língua de Depósito Internacional : Português

(26) Língua de Publicação : Português

(30) Dados Relativos à Prioridade :
BR 1020120052784
9 de Março de 2012 (09.03.2012) BR

(71) Requerente : **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO"**
[BR/BR]; Rua Quirino de Andrade, 215 - Centro, CEP: 01049-010 - São Paulo - SP (BR).

(72) Inventores : **Also Eloizo Job**; Rua Roberto Simonsen, 305, Centro, Presidente, Prudente/SP, CEP 19.060-080 (BR). **Eduardo Roque Budemberg**; Rua Tancredo Neves, 116. Jd. Boa Vista, São Roque/SP, CEP 18132-420 (BR). **Felipe Silva Bellucci**; Rua Roberto Simonsen, 305, Centro, Presidente, Prudente/SP, CEP 19.060-080 (BR). **Leandra Oliveira Salmazo**; Rua Roberto Simonsen, 305, Centro, Presidente, Prudente/SP, CEP 19.060-080 (BR). **Marcos Augusto de Lima Nobre**; Rua Roberto Simonsen, 305, Centro, Presidente, Prudente/SP, CEP 19.060-080 (BR).

(74) Mandatários : **SPIANDORELLO. Fabiola De Moraes** et al.; Rua Dr. Bento Teobaldo Ferraz, 271, Bloco 2, Barra Funda - São Paulo/SP, CEP:01140-070 (BR).

(81) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

— com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING FUNCTIONAL NANOCOMPOSITES MADE OF PARAMAGNETIC NANOPARTICLES OF $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ AND THUS OBTAINED FUNCTIONAL NANOCOMPOSITES

(54) Título : MÉTODO DE PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS FUNCIONAIS CONSTITUÍDOS DE NANOPARTÍCULAS PARAMAGNÉTICAS DE $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ E NANOCOMPÓSITOS FUNCIONAIS OBTIDOS.

(57) Abstract : The patent application relates to the method for producing functional nanocomposites made of paramagnetic nanoparticles with $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ stoichiometry and to the thus obtained product. The method comprises at least the following steps: producing functional nanocomposites by the modified polyol method; mechanically blending the functional nanocomposites with natural rubber and adding vulcanising agents; and thermoforming the functional nanocomposite.

(57) Resumo : O pedido de patente se refere ao método de produção de nanocompósitos funcionais constituídos de nanopartículas paramagnéticas com estequiometria $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e ao produto obtido. O método compreende, no mínimo, as seguintes etapas: obtenção dos nanocompósitos funcionais por meio do método do poliál modificado; mistura mecânica dos nanocompósitos funcionais com borracha natural e adição de agentes vulcanizantes; e termoconformação do nanocompósito funcional.



WO 2013/131159 A1

Método de produção de nanocompósitos funcionais constituídos de nanopartículas paramagnéticas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e nanocompósitos funcionais obtidos.

Trata o presente relatório descritivo da patente de invenção de um inédito método de produção de nanocompósitos funcionais e produtos obtidos, especialmente nanocompósitos de borracha natural vulcanizada e ferrita de níquel-zinco, que podem ser aplicados na indústria de informática, eletroeletrônica, aeronáutica, farmacêutica para o tratamento de doenças, dentre outras inúmeras aplicações, de concepção inovadora e dotado de importantes melhoramentos tecnológicos e funcionais, segundo os mais modernos conceitos de nanotecnologia e de acordo com as normas e especificações exigidas, revestindo-se de características próprias e dotadas com requisitos fundamentais de novidade e atividade inventiva, fazendo resultar uma série de reais e extraordinárias vantagens técnicas, práticas e econômicas.

A principal característica que motivou o desenvolvimento do objeto da presente patente foi o interesse em utilizar a alta capacidade da borracha natural em dispersar cargas e aditivos de natureza diversas como, por exemplo, resíduos de diversas origens, pigmentos cerâmicos, outros polímeros, nanopartículas cerâmicas e metálicas além de apresentar um baixo coeficiente de atenuação ao campo eletromagnético.

Com base no baixo coeficiente de atenuação de campo eletromagnético e alta capacidade de dispersão de cargas apresentadas pela matriz de borracha natural optou-se por realizar a dispersão de uma fase cerâmica com propriedades magnética sendo que as propriedades magnéticas desta fase podem ser acionadas a distância por campos eletromagnéticos. A utilização de materiais magnéticos é ideal para matrizes poliméricas devido ao fato de que as principais propriedades de interação são realizadas no interior do próprio grão sendo as interações

entre grãos menos relevantes nesses materiais diferentemente do que ocorre em materiais ferroelétricos cujas propriedades são extremamente dependentes da interação e contato entre grãos vizinhos.

A nanotecnologia é o estudo de manipulação da
5 matéria numa escala atômica e molecular. Geralmente lida com estruturas com medidas entre 1 a 100 nanômetros em ao menos uma dimensão, e inclui o desenvolvimento de materiais ou componentes e está associada a diversas áreas (como a medicina, eletrônica, ciência da computação, física, química, biologia e engenharia dos materiais) de pesquisa e produção na
10 escala nano (escala atômica). O princípio básico da nanotecnologia é a construção de estruturas e novos materiais a partir dos átomos (os tijolos básicos da natureza). É uma área promissora, mas que dá apenas seus primeiros passos, mostrando, contudo, resultados surpreendentes (na produção de semicondutores, Nanocompósitos, Biomateriais, Chips, entre
15 outros). A nanotecnologia busca inovar invenções, aprimorando-as e proporcionando uma melhor vida ao homem.

Uma das principais técnicas utilizadas para exploração estrutural e morfológica de materiais nessa escala é a técnica de microscopia que utiliza microscópios com alto poder de resolução como,
20 por exemplo, o Microscópio eletrônico de varredura (SEM), Microscópio de força atômica (AFM) e Microscópio eletrônico de transmissão (TEM).

O objetivo principal não é chegar a um controle preciso e individual dos átomos, mas elaborar estruturas estáveis com eles.

Existe muito debate sobre implicações futuras da
25 nanotecnologia, pois os desafios são semelhantes aos de desenvolvimentos de novas tecnologias, incluindo questões sobre a toxicidade e impactos ambientais dos nanomateriais, e os efeitos potenciais na economia global, assim como a especulação sobre cenários apocalípticos. Essas questões levaram ao debate grupos e governos a

respeito de uma regulação sobre nanotecnologia.

Nanocompósitos são formados pela união de dois ou mais componentes, sendo que em um deles as suas partículas possuem dimensões da ordem de nanômetros. Estas dimensões aumentam a
5 interação entre a partícula e o meio, melhorando em muito algumas propriedades do nanocompósito em relação aos componentes individuais.

O principal ponto tecnológico destes materiais reside na sua multifuncionalidade com a possibilidade de realizar únicas combinações de propriedades inatingíveis com materiais tradicionais. As
10 principais particularidades envolvidas no material desenvolvido são:

1º) Alto controle sobre as propriedades das nanopartículas utilizadas como fase dispersa nos nanocompósitos;

2º) Nanocompósitos com elevadas propriedades mecânicas inatingíveis por materiais de natureza não polimérica como os
15 materiais cerâmicos;

3º) Combinação das elevadas propriedades mecânicas propiciada pelas características da matriz polimérica e propriedades magnéticas, elétricas e dielétricas geradas pela inserção de uma fase cerâmica dispersa.

20 ESTADO DA ARTE

O látex é uma dispersão coloidal de uma substância polimérica em um meio aquoso, que apresenta comportamento visco-elástico, e é obtido da árvore "*Hevea brasiliensis*" (seringueira) através do processo de sangria e é essencialmente composto pelo
25 monômero cis-1,4-isopreno, que pode ser coletado de diversos clones de *Hevea brasiliensis* em destaque os clones GT1, RRIM 600, PB 235, IAN 873, PP330, PR261, PR255, RRIM 800 e RRIM 900. É constituído aproximadamente de 30-45% em massa de hidrocarbonetos (BN), os constituintes não borrachas somam 3-5% e a percentagem residual de

água. Tais valores dependem de fatores climáticos como frequência de sangria e tipo de solo. O polímero natural sintetizado pela espécie *Hevea* tem um peso molecular médio próximo a um milhão g/mol. É composto de aproximadamente três unidades: a 1ª unidade é a trans- isoprênicas, responsável pela parte cristalina, seguidas de cerca de 10.000 unidades cis-isoprênicas, responsável pela parte amorfa, do tipo cabeça/calda, combinadas por ligações 1,4 e um grupo α terminal. Como a unidade de repetição da parte cis-isoprênica existe em uma proporção muito maior que a parte trans-isoprênica a borracha natural apresenta características de material com baixa cristalinidade (amorfo).

Ferritas de diferentes composições e estequiometrias com estrutura cristalina tipo espinélio e espinélio inverso têm sido amplamente estudadas por causa de seu potencial na busca de inúmeras aplicações em dispositivos eletrônicos. Uma das aplicações diretas para as ferritas são os absorvedores de microondas com potenciais aplicações em transmissão de dados sem fio, redes locais, televisão por satélite e sistemas de aquecimento. Há uma crescente demanda de pesquisas por tecnologias para dispositivos com alto fator de absorção eletromagnética com o mínimo de poluição eletromagnética e interferências eletromagnéticas.

Para alcançar essas especificações é necessária a obtenção de materiais com características de permissividades elétrica e magnética combinadas na frequência de interesse. Ferrita de níquel-zinco são potenciais materiais para utilização em dispositivos de microondas e em escudos eletromagnéticos, devido à sua estabilidade química, a corrosão resistência e alta magnetização de saturação, além das suas propriedades de absorção de microondas.

O campo de nanocompósitos envolve o estudo de materiais multifásicos em que pelo menos uma das fases constituintes tem

uma dimensão inferior a 100 nm. A promessa dos nanocompósitos reside na sua multifuncionalidade, a possibilidade de realizar únicas combinações de propriedades inatingível com materiais tradicionais. Atualmente desenvolvem-se pesquisas para aperfeiçoar o controle sobre a dispersão dos componentes nanométricos e compreensão do papel das interfaces entre estruturas quimicamente diferentes. Nanocompósitos magnéticos em que as espécies magnéticas são dispersas dentro de matrizes magnéticas ou não-magnéticas apresentam muitas aplicações tecnológicas como nas áreas de gravação magnética, magneto-resistências gigantes e refrigeração magnética. Ímãs formados por materiais nanocompósitos ganham muita atenção por que podem ter remanência alta e produtos $BH_{\text{máx}}$ associados a grandes energias, em relação aos materiais magnéticos convencionais.

ESTRUTURA CRISTALINA TIPO ESPINÉLIO INVERSO E A FERRITA DE NÍQUEL ZINCO

Dentre os materiais com estrutura tipo espinélio inverso destaca-se a fase cerâmica paramagnética ferrita de Ni-Zn com simetria cúbica e grupo espacial $Fd3m$ com cela unitária exibindo sítios tetraédricos e octaédricos.

Em sua fórmula, os cátions metálicos de transição em () ocupam o sítio tetraédrico A e os cátions metálicos em [] ocupam o sítio octaédrico B. Se considerar a inexistência de cátions de Zn^{2+} na ferrita, a quantidade de ferro em ambos os sítios atômicos seria igual e sua contribuição para o momento de dipolo magnético seria cancelada cabendo aos cátions de Ni^{2+} a formação do momento de dipolo magnético do material. Com a dopagem da ferrita com cátions Zn^{2+} obrigatoriamente há uma migração de cátions Fe^{3+} dos sítios tetraedrais para os sítios octaedrais desbalanceando a igualdade inicial de cátions Fe^{3+} . Desta forma há um aumento abrupto na magnitude do momento de dipolo magnético por que os cátions de Fe^{3+} e os de Zn^{2+} passam a contribuir para o momento de

dipolo do material.

A cela unitária é representada pela fórmula $(\text{Zn}_x \text{Fe}_{1-x}) [\text{Ni}_{1-x} \text{Fe}_{1+x}] \text{O}_4$. Os íons oxigênio formam um sistema de empacotamento fechado de face centrada. Os íons metálicos (Fe^{3+}) na rede espinélio podem ocupar as duas posições de simetrias diferentes (sítios tetraédricos e octaédricos). Se os íons de Fe^{3+} estiverem distribuídos igualmente em ambos os sítios, seus momentos magnéticos se cancelam e a magnetização total, portanto, deve ser resultante dos momentos magnéticos dos íons Ni^{2+} , os quais se encontram nos sítios octaédricos da rede espinélio. O momento magnético total é resultante apenas da fase inversa. Por outro lado, os íons de Fe^{3+} podem não estar distribuídos igualmente nos sítios tetraédricos e octaédricos, e isso pode ocorrer por meio do aumento do momento magnético molecular pela adição de ferrita normal, como por exemplo, ZnFe_2O_4 . Neste caso, os íons de Zn^{2+} vão ocupar o sítio tetraédrico e forçar um número igual de íons Fe^{3+} a saírem do sítio tetraédrico para o octaédrico, o que provoca um aumento adicional de magnetização nos sítios octaédricos. Então, o momento magnético é resultante da presença das fases normal e inversa. Dessa forma, é possível produzir um grande número de ferritas Ni-Zn com magnetização intrínseca, pela substituição adequada dos íons metálicos.

As ferritas de Ni-Zn destacam-se por sua elevada resistividade elétrica, propriedades magnéticas e diversas aplicações tecnológicas no campo da eletrônica e telecomunicações. Em geral, são utilizadas em núcleos de transformadores e indutores de alta frequência de equipamentos eletrônicos, dispositivos de microondas empregados em sistemas de telecomunicação e radares, cabeças de leitura e gravação magnética de alta velocidade. São também utilizadas em processamento digital de informações, redes de distribuição de energia, telefonia celular, prevenção de interferência de sinal em aparelhos de TV, segurança em

fornos de microondas, equipamentos hospitalares, representam a maior fatia do mercado para aplicações de materiais absorvedores de radiação eletromagnética no campo civil. No âmbito das cerâmicas magnéticas, a ferrita de Ni-Zn desperta muito interesse da comunidade científica pelo seu
5 elevado valor de permeabilidade e alta resistividade. Este fato constitui um motivo para a aplicação deste material em dispositivos de microondas. Esta capacidade de absorção pode ser provocada alterando-se as propriedades magnéticas e/ou dielétricas do material.

MÉTODO POLIOL MODIFICADO

10 O processo polioliol consiste na redução de íons metálicos (Co^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} , por exemplo) em meio alcoólico, normalmente um poliálcool como o etilenoglicol. O polioliol atua no meio reacional simultaneamente como solvente, agente redutor, passivante e meio para o crescimento de partículas. As principais vantagens deste método são o
15 aumento da homogeneidade química, produção de material cristalino em baixas temperaturas (a partir de aproximadamente 350 °C), a obtenção de pós-monofásicos, pós nanométricos (≈ 30 nm) e submicrométrico (≈ 250 nm) e grande porção de material (10 a 100 g) produzido em um único processo de síntese.

20 Essa rota química de processamento, método polioliol modificado, pode ser utilizada para a produção das ferritas de níquel-zinco ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) a partir do óxido de ferro (Fe_3O_2), óxido de níquel (Ni_2O_3), óxido de zinco (ZnO), ácido nítrico (HNO_3) e etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). Para preparar $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ deve-se realizar a dissolução em ácido nítrico
25 de todos os cátions metálico que fazem parte da estequiometria da fase cerâmica e adicionar etilenoglicol ao sistema. Em um agitador magnético aumenta-se gradualmente a temperatura até que se possa perceber a liberação de um gás amarelo, devido a decomposição do grupo NO_3 . O material deve ser colocado em um forno para a pré-calcinação realizada até

300 °C, sob atmosfera de N₂ para que ocorra a eliminação significativa da fração de material orgânico e gases, obtendo-se o pó precursor na forma de carvão. O precursor será então calcinado em diversas temperaturas e tempo.

5

LÁTEX E BORRACHA NATURAL

Do caule da seringueira (*Hevea brasiliensis*), mais especificamente, do sistema de vasos lactíferos situados no córtex da árvore, que forma um feixe helicoidal ascendente, responsável por levar o alimento para as partes superiores da árvore, é extraído um líquido branco, chamado látex. O látex é uma dispersão coloidal estável de um polímero em um meio aquoso. O polímero disperso se encontra agregado na forma de partículas de geometria aproximadamente esférica (micelas de borracha natural), apresentando diâmetros típicos entre 30 a 1000 nm. Na composição do látex, em média, 35% é de borracha natural (hidrocarbonetos), cujo composto é o 2-metil-1,3-butadieno (C₅H₈), comercialmente conhecido como isopreno, o monômero da borracha. O látex recém extraído e a temperatura ambiente é uma substância neutra, com pH entre 6,0 e 7,2 dependendo de condições climáticas e densidade entre 0,975 e 0,980 g/cm³. Quando exposto ao ar por um período de 12 a 24 horas, o pH diminui para valores próximos a 5,0 e inicia-se o processo de coagulação espontânea, formando o polímero que é a borracha, representada por (C₅H₈)_n, onde n é da ordem de 2.000 a 10.000 e apresenta massa molecular média de 600.000 a 950.000 g/mol.

Os constituintes do látex, além da borracha natural, são os principais componentes ao redor da membrana do látex e são os lipídios que apresentam importante papel no tempo de estabilidade mecânica do látex estabilizado em amônia.

As partículas de borracha natural contêm centenas de moléculas de hidrocarboneto e é envolvida por um filme de proteínas e

fosfolipídios, que lhe confere carga negativa promovendo estabilidade coloidal das partículas. O diâmetro das partículas de borracha pode variar de 5 nm até 3.000 nm, chegando em alguns casos até a 5.000 nm ou 6.000 nm. Aproximadamente 27% do conteúdo total de proteínas no látex recém
5 coletado estão adsorvidos na superfície das partículas de borracha e acredita-se que partes das proteínas estejam no interior das partículas. Esta camada de proteínas adsorvida é quem confere estabilidade as partículas no látex, devido a sua carga negativa. A presença de longas cadeias de hidrocarbonetos nas moléculas de fosfolipídios faz com que
10 tenha forte atividade de superfície, sendo fortemente adsorvidas na superfície das partículas de borracha: as cadeias de hidrocarbonetos ficam ancoradas na borracha e os grupos de cabeça polar na fase aquosa. Assim é possível explicar a forte adsorção de proteínas na superfície das partículas considerando que os fosfolipídios têm carga positiva, enquanto
15 as proteínas têm carga negativa, levando a associação iônica entre dois tipos de moléculas.

O soro do látex natural tem densidade de 1,020 g/cm³ e contém diferentes espécies químicas como carboidratos, eletrólitos, proteínas e aminoácidos. O principal carboidrato encontrado é o
20 quebrachitol (ou 1-metil inositol) e até o momento não se sabe qual a sua função biológica no látex. O soro do látex contém, além de proteínas, bases nitrogenadas como colina, além de aminoácidos, ânions inorgânicos (fosfatos e carbonatos), sais minerais encontrados no soro B e mais outros de rubídio, manganês, sódio, potássio, cobre, magnésio, ferro e zinco.
25 Estes elementos são absorvidos do solo, transportados na seiva e participam de reações que envolvem a biossíntese do látex.

CLONE RRIM 600

O látex, do qual foi extraído a borracha natural utilizada nesta patente, foi colhido de árvores da seringueira, espécie

Hevea brasiliensis, cuja linhagem ou clone foi o RRIM 600. Este é um clone secundário desenvolvido pelo Rubber Research Institute of Malaysia – RRIM, o mais plantado na região do Planalto do Estado de São Paulo/Brasil, por apresentar bom desempenho e vigor na produção.

5 Apresenta árvores altas, com caule vertical e de rápido crescimento quando jovem. A alta produção é seu ponto de destaque, sendo um dos que apresenta maior produtividade de borracha seca. Todas as árvores de um mesmo clone, sob as mesmas condições ambientais, apresentam baixa variabilidade. Cabe salientar que este clone possui diferenciada

10 uniformidade nas propriedades do látex que para propósitos industriais é essencial.

PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO

A vulcanização da borracha é um processo que proporciona principalmente uma evolução nas propriedades mecânicas e

15 químicas da borracha. O processo de vulcanização também denominado de cura é geralmente irreversível, semelhante ao ocorrido com os polímeros termofixos, e consiste na geração de um conjunto de ligações cruzadas (*crosslink*) entre cadeias paralelas do polímero formando retículos de borracha. As ligações cruzadas são geradas principalmente com sistemas

20 de vulcanização a base de enxofre, mas outros sistemas são conhecidos como os sistemas a base de peróxidos orgânicos, uretanos e óxidos metálicos.

Os polímeros mais comuns submetidos a processos de vulcanização são poliisopreno (borracha natural) e borracha

25 de estireno-butadieno (SBR).

O sistema de vulcanização é especificamente ajustado para cada aplicação dependendo da principal propriedade necessária para a borracha. Por exemplo, o aumento nas concentrações de enxofre e acelerador gera altas densidades de ligações cruzadas e,

portanto, alto módulo de elasticidade, rigidez e dureza. Os sítios reativos ou sítios de curas são átomos de hidrogênio ligados aos carbonos alílico. Durante a vulcanização, algumas destas ligações CH são substituídas por cadeias de átomos de enxofre que se ligam também a um sítio de cura de
5 outra cadeia polimérica. Essas pontes contêm entre um e oito átomos de enxofre e originam um processo de entrelaçamento entre as cadeias poliméricas. O número de átomos de enxofre na ligação cruzada influencia as propriedades físicas da borracha vulcanizada. Ligações cruzadas com poucos átomos de carbono conferem a borracha melhor resistência ao
10 calor. Borrachas vulcanizadas com ligações cruzadas formadas por maiores quantidades de átomos de enxofre apresentam menor resistência ao calor, porém com melhores propriedades dinâmicas (flexão, torção e resistência a falhas).

NANOCOMPÓSITOS

15 Os nanocompósitos são materiais em que, pelo menos um dos seus componentes possuem dimensões nanométricas (1-500 nm) e um outro componente é utilizado como matriz, de forma a suportar as partículas nanométricas na sua estrutura. Os componentes utilizados podem ter diferentes naturezas, podendo ser de natureza
20 orgânica/orgânica, inorgânica/inorgânica e inorgânica/orgânica. Em geral, a escolha do polímero torna-se relevante uma vez que possuem propriedades mecânicas e térmicas diferenciadas. Também são levadas em consideração outras propriedades, como por exemplo, o balanço hidrofóbico/hidrofílico, a estabilidade química e a bio-compatibilidade. A
25 componente inorgânica proporciona estabilidades mecânica e térmica diferenciadas e também novas propriedades que dependem da natureza química, estrutural, tamanho e cristalinidade deste componente. É a componente inorgânica que faculta ou melhora as propriedades redox, eletrônicas, magnéticas, densidade, índice de refração, entre outras. Em

geral, as principais características de cada um dos componentes presentes no nanocompósito são preservadas, ou mesmo melhoradas e, além disso, obtêm-se novas propriedades resultantes da sinergia de ambos componentes. As propriedades, a nanoestrutura e o grau de organização dos materiais obtidos não dependem somente da natureza química dos componentes, mas também da sinergia entre eles. Por essa razão, quando se pretende combinar as propriedades de componentes orgânicos e inorgânicos em um único material compósito, é necessário ajustar a natureza, a extensão e a acessibilidade das interfaces. As propriedades destes materiais não se resumem à soma das propriedades dos materiais individuais, mas sim à sinergia da interface dos materiais, uma vez que os materiais resultantes não são a simples mistura física de dois componentes.

O componente majoritário, em volume, num nanocompósito é a matriz, em geral de natureza polimérica. Os polímeros possuem uma enorme variedade de propriedades que dependem fortemente da sua estrutura molecular e do seu processamento. Todos estes fatores influenciam as propriedades mecânicas destes materiais. A utilização de uma matriz polimérica permite o controle do tamanho e da distribuição das partículas, de forma a obter nanocompósitos com massa específica baixa, elevada homogeneidade e elevada processabilidade. Deste modo, obtêm-se, polímeros com características físicas bastante melhoradas, em relação à sua resistência mecânica, estabilidade térmica, propriedades ópticas, magnéticas, elétricas, entre outras.

Desde modo, os nanocompósitos podem ser utilizados em membranas inteligentes, novos catalisadores e sensores, novas gerações de células fotovoltaicas e de combustível, sistemas micro-eletrônicos inteligentes, componentes micro-ópticos e fotônicos, e também, sistemas terapêuticos que combinam a marcação, visualização, terapia e o controle da liberação dos fármacos.

MATERIAIS E MÉTODOS

A pureza, o peso molecular e a origem dos reagentes de partida empregados na síntese do óxido paramagnético com estequiometria $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF), via método poliol modificado, encontram-se listados na tabela a seguir.

Nome	Fórmula Química	Pureza	Peso Molecular	Origem
Óxido de Níquel	Ni_2O_3	P.A.	165,38	Nuclear
Óxido de Zinco	ZnO	P.A.	81,40	Vetec
Óxido de Ferro	Fe_2O_3	P.A.	111,70	Vetec
Etilenoglicol	CH_3O	P.A.	62,07	FMAIA
Ácido Nítrico	HNO_3	65%	63,02	Nuclear

Em um béquer de dois litros, sob agitação e aquecimento, foi realizada a dissolução em ácido nítrico de todos os óxidos precursores, na proporção adequada a estequiometria do óxido de interesse, que neste caso foi de 8,695 g de Ni_2O_3 , 8,560 g de ZnO e 33,584 g de Fe_2O_3 . A quantidade de material cerâmico ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) preparado por síntese foi de 50 g. Os cálculos estequiométricos foram baseados neste valor de massa. Após a dissolução de todos reagentes de partida adicionou-se 100 ml de etilenoglicol. Em capela, a temperatura foi elevada a 180 °C utilizando um agitador magnético. Com o aumento gradual da temperatura ocorre a emissão de um gás de cor amarelo-marrom, devido à decomposição dos grupos NO_3 , similar ao processo que se desenvolve em síntese via Método Pechini. Após esse processo inicial, o material gerado no béquer foi colocado em um forno tipo câmara.

A pré-calcinação do precursor foi realizada em duas etapas, ambas sob atmosfera de N_2 com fluxo de 300 mL/min. Na primeira etapa, a partir da temperatura ambiente, a temperatura foi aumentada a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 150 °C, a qual foi mantida constante por 2 h para eliminação de moléculas de baixa

massa molecular como vapor de água e alguns grupos orgânicos. Na sequência, mantendo a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada a 300 °C, sendo mantida nessa temperatura por 1 h para a eliminação parcial da fração orgânica. Após esta etapa é obtido um material com aparência semelhante a uma cinza. O resfriamento foi realizado a taxa natural, mantendo o fluxo de nitrogênio. Durante a pré-calcinação, ocorre a eliminação significativa da fração de material orgânico, obtendo-se o pó precursor na forma de cinza poroso de cor preta intensa. Após esta etapa é obtido um material com aparência semelhante a um pó de cinza torrado. A

5

10 Figura 1 mostra o ciclo térmico utilizado no processo de pré-calcinação da fase $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

O pó precursor foi então desaglomerado em almofariz de ágata e passado em peneira de 325 mesh, abertura de 45 μm . Após as etapas de desaglomeração e peneiramento, o pó precursor passou a apresentar coloração cinza escuro, exibindo um aspecto fino e homogêneo.

15

CALCINAÇÃO DO PÓ PRECURSOR DA FASE $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

O pó precursor obtido através do Método Poliol Modificado foi tratado termicamente (calcinação) para a preparação de óxidos de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com diversos tamanhos de cristalito. Os parâmetros temperatura e tempo de calcinação foram escolhidos em função da obtenção de pós monofásicos e com elevada cristalinidade, sendo que tais parâmetros já eram de domínio do grupo de pesquisa. A calcinação foi realizada em um forno tipo câmara semelhante ao forno utilizado para a

20

25 preparação do precursor.

A calcinação do pó precursor da fase $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi realizada a 450 °C. Foi realizado um patamar de três horas (180 min) na temperatura final de calcinação para proporcional ao tempo suficiente para a atuação de processos difusionais de massa.

Durante o aquecimento foi utilizando uma taxa de variação de temperatura de 5 °C/min e fluxo de ar de 7 l/min. A Figura 2 mostra o ciclo térmico para o processo de preparação de partículas cerâmicas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL

5 Nesta tecnologia foi utilizada borracha natural seca denominada “Crepe Claro Brasileiro – CCB”, cortesia da Fazenda Santa Helena da cidade de Poloni/SP.

O processo de secagem da borracha natural foi todo realizado na Fazenda Santa Helena envolvendo inicialmente a
10 determinação da quantidade de borracha seca no látex e a estocagem em tanques para a coagulação com ácido acético glacial (1,8 L para 600L de látex) e metabissulfito de sódio (0,78 Kg para 600L de látex). Após esta etapa, a borracha coagulada é calandrada para eliminar a água e passa por um processo de pré-secagem (jato de ar) e secagem em estufa por 72 h
15 com temperatura entre 50 °C e 70 °C. O resultado deste processo é o produto denominado crepe claro brasileiro.

Os nanocompósitos desenvolvidos foram obtidos a partir da mistura mecânica dos componentes e agentes vulcanizantes. Os componentes são listados na tabela a seguir:

Nome	Fórmula Química	Pureza	Peso Molecular	Origem
Borracha Natural	$(\text{C}_5\text{H}_8)_n$		n.68,12	Crepe
Nanopartículas				
Ferrita de Níquel-Zinco	$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$		237,75	Síntese
Sistema de vulcanização e aceleração				
Óxido de Zinco	ZnO	P.A.	81,40	Vetec
Ácido Esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	P.A.	284,47	Vetec
Mercaptobentiazol	$\text{S}_2\text{NC}_7\text{H}_5$	P.A.	167,24	FMAIA
Enxofre	S_8	P.A.	256,48	Nuclear

20

A preparação dos nanocompósitos iniciou-se com

a mistura por 20 minutos em misturador de câmara aberta do sistema de ativação constituído de 4 phr de óxido de zinco e 3 phr de ácido esteárico com 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20 e 50 phr de nanopartículas e 100 phr de borracha natural seca. Tal mistura foi armazenada em temperatura ambiente e sem
 5 exposição a luz durante 24 horas. Após a etapa de armazenamento, o sistema de vulcanização e aceleração constituído de 2 phr de enxofre e 1 phr de 2-mercaptobenzotiazol foi misturado da mesma forma a amostra ativada. As amostras com sistema de vulcanização foram termoconformadas em uma prensa com sistema de aquecimento em
 10 temperatura de 150°C por um intervalo de tempo de 8 minutos e 30 segundos com espessuras de 200 µm e 2 mm. A temperatura de vulcanização utilizada é a indicada para borracha natural e o parâmetro tempo de vulcanização foi determinado via ensaio de reometria.

A tabela abaixo lista a composição detalhada dos
 15 nanocompósitos preparados.

Código	Borracha vulcanizada					Nanopartículas
	Borracha natural	Óxido de zinco	Ácido esteárico	Enxofre	2-Mercapto-benzotiazol	NZF ₄₅₀
BN	100 phr ou (90,91 %p)	4 phr ou (3,64 %p)	3 phr ou (2,73 %p)	2 phr ou (1,82 %p)	1 phr ou (0,91 %p)	-
Nanocompósitos Funcionais Magnéticos						
1 phr	100 phr ou (90,09 %p)	4 phr ou (3,60 %p)	3 phr ou (2,70 %p)	2 phr ou (1,80 %p)	1 phr ou (0,90 %p)	1 phr ou (0,90 %p)
2 phr	100 phr ou (89,29 %p)	4 phr ou (3,57 %p)	3 phr ou (2,68 %p)	2 phr ou (1,79 %p)	1 phr ou (0,89 %p)	2 phr ou (1,79%p)
3 phr	100 phr ou (88,50 %p)	4 phr ou (3,54 %p)	3 phr ou (2,66 %p)	2 phr ou (1,77 %p)	1 phr ou (0,89 %p)	3 phr ou (2,66 %p)
4 phr	100 phr ou (87,72 %p)	4 phr ou (3,51 %p)	3 phr ou (2,63 %p)	2 phr ou (1,75 %p)	1 phr ou (0,87 %p)	4 phr ou (3,51 %p)
5 phr	100 phr ou (86,96 %p)	4 phr ou (3,48 %p)	3 phr ou (2,61 %p)	2 phr ou (1,74 %p)	1 phr ou (0,87 %p)	5 phr ou (4,35 %p)
10 phr	100 phr ou (83,33 %p)	4 phr ou (3,33 %p)	3 phr ou (2,50 %p)	2 phr ou (1,67 %p)	1 phr ou (0,83 %p)	10 phr ou (8,33 %p)

20 phr	100 phr ou (76,92 %p)	4 phr ou (3,08 %p)	3 phr ou (2,31 %p)	2 phr ou (1,54 %p)	1 phr ou (0,77 %p)	20 phr ou (15,38 %p)
50 phr	100 phr ou (62,50 %p)	4 phr ou (2,50 %p)	3 phr ou (1,88 %p)	2 phr ou (1,25 %p)	1 phr ou (0,63 %p)	50 phr ou (31,25 %p)

RESULTADOS OBTIDOS

NANOPARTÍCULAS FERRITA DE NIQUEL-ZINCO - $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de NZF a temperatura ambiente foram realizadas a partir da fração sobrenadante da dispersão, nanopartículas e metanol, depositada em um filme polimérico. Foi utilizando um microscópio tipo campo de emissão (FEG) com filamento de tungstênio, voltagem de aceleração entre 40 e 100 kV e câmara CCD.

A Figura 3 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão a temperatura ambiente das nanopartículas magnética NZF ((a) e (b)) calcinada a 450 °C sendo que a imagem (a) tem ampliação de 10.000 vezes enquanto a imagem (b) tem ampliação de 600.000 vezes. A imagem (b) foi gerada a partir da ampliação de uma região específica da imagem (a).

Como se pode ver na Figura 3 (b) a partícula primária tem geometria aproximadamente esféricas. O diâmetro médio de partícula para a ferrita de níquel-zinco é de aproximadamente 10 nm, sendo este valor coerente com diâmetros de partículas citados na literatura científica e condizente com a complexidade que a estrutura cúbica tipo espinélio inverso (7 átomos/cela, sítios octaédrais e tetraédrais) apresenta. De acordo com a Figura 3 (a) identifica-se que a fase cerâmica apresenta aglomerados ainda na escala nanométrica em decorrência da atuação de forças secundárias e de fenômenos de coalescência. Para a fase NZF, aglomerados com tamanho médio igual a 100 nm, ou seja, aproximadamente 740 nanopartículas/aglomerado. Para essa estimativa

foram considerados aglomerados com forma esférica e um empacotamento tipo *close-packing*.

DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Os pó de NZF calcinado a 450 °C foi caracterizado por difratometria de raios-x (DRX), usando um difratometro Rigaku-Rotaflex (modelo RU-200B), com radiação Cu-Ka ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), ângulo de difração (2θ) entre 5° e 80°, com taxa de variação angular igual a 0,02°. O parâmetro de rede e o volume foram calculados usando o método dos mínimos quadrados. O refinamento dos parâmetros estruturais foi realizado utilizando o programa Fullprof. A fase $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresenta uma estrutura cristalina tipo espinélio inverso e foi indexado com a ficha JCPDS número 08-0234.

A Figura 4 mostra o difratograma de raios X da fase cerâmica $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada a 450°C por duas horas. A formação da estrutura cristalina espinélio inverso da NZF ocorre depois de um curto tempo de calcinação. No interior do difratograma observa-se um modelo da cela unitária da fase NZF sendo octaedrais os sítios em vermelho e tetraedrais os sítios em amarelo.

Na Figura 4 a análise do difratograma de raios X em temperatura ambiente indicou que foi formado a fase espinélio inverso com simetria cúbica. O Refinamento estrutural Rietveld mostrou que a fase NZF é não-centrosimétrica com grupo espacial $Fd3m$ (n° 227), monofásico e apresenta características cristalinas. Com o refinamento estrutural Rietveld e a indexação utilizando o banco de dados JCPDS foi possível concluir que a fase cerâmica é $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Além disso, o difratograma de raios X obtido neste trabalho está de acordo com outros difratogramas relatados na literatura científica. O parâmetro de rede (a) e o volume da cela (V) para a fase NZF foram calculados utilizando o método dos mínimos-quadrados e os valores obtidos são iguais a: $a = 8,394 \text{ \AA}$ e $V =$

591,435 Å³. O tamanho médio de cristalito foi determinando utilizando a equação de Scherrer e o valor obtido foi igual a 14,7 nm. A cristalinidade relativa foi igual a 73,8%, obtida por comparação com o nanopó calcinado a 650 °C considerado como 100% cristalino. A microdeformação da rede é
5 igual a 0,053. O parâmetros estruturais obtidos estão de acordo com dois outros artigos publicados previamente nos quais nanopartículas ferrita de níquel-zinco foram sintetizadas em temperatura ambiente, sem tratamento térmico de calcinação, usando o método das micelas e por outra rota química, (método Sol-Gel) com tratamento térmico em alta temperatura,
10 maior que 1000 °C.

MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM) DAS NANOPARTÍCULAS

Medidas magnéticas das nanopartículas de NZF foram realizadas em temperatura ambiente usando um Magnetômetro de
15 Amostra Vibrante LDJ (Model 9600) com um máximo campo magnético externo igual a 15 kOe.

A curva de histerese magnética em temperatura ambiente para a ferrita de níquel-zinco (Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄) calcinado a 450°C por duas horas está mostrada na Figura 5.

20 De acordo com a Figura 5, o ciclo de histerese em temperatura ambiente para a ferrita apresentou um perfil característico de material ferrimagnético para temperatura abaixo da temperatura de bloqueio, aproximadamente 50 K. A partir do ciclo de histerese foram determinados os parâmetros magnetização de saturação (M_S), campo
25 coercivo (H_C), magnetização remanecente (M_R) e a permeabilidade magnética inicial ($\mu_i = (dB(H)/dH)_{H=0}$) e os valores obtidos foram 36,37 emu/g, 95,56 Oe, 4,42 emu/g e 0,03, respectivamente. Um baixo valor de magnetização para o nanopó de ferrita foi encontrado quando comparado com o material sinterizado (70,3 emu/g e 56 emu/g). Esse valor de

magnetização de saturação, 36,37 emu/g, é aproximadamente igual a 77% da magnetização de saturação para nanopartículas de níquel com tamanho de partícula igual a 26 nm e aproximadamente 79% da magnetização da magnetita (Fe_3O_4) com tamanho de partículas igual a 6 nm. Essa diferença
5 pode estar associada a baixa quantidade de níquel e ferro na fase NZF, ao grau de complexidade para formação desta fase e a dificuldade para formação de domínio magnético. Esse valor é compatível com valores influenciados pelos efeitos de tamanho no nanoregime. O ciclo de histerese mostra um raio de remanescência (M_R/M_S) igual a 0,12. Este valor sugere
10 que no estado de remanescência, as interações dipolares predominantes são negativas por que M_R/M_S é menor que 0,5. Interações negativas ocorrem quando as interações magnéticas entre partículas vizinhas ocasionam uma redução na magnetização resultante do agregado.

NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL VULCANIZADA

15 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

A caracterização morfológica da borracha natural vulcanizada e dos nanocompósitos de borracha natural vulcanizada com 5, 20 e 50 phr de nanopartículas de NZF foi realizada por microscopia eletrônica de varredura utilizando uma microscópio com sistema de
20 emissão de campo (FEG). As medidas foram realizadas diretamente sobre a superfície das amostras fraturadas criogenicamente. Utilizou-se um software para tratamento das imagens para quantificar as partículas cerâmicas na superfície fraturada dos nanocompósitos a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

25 A Figura 6 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) para a borracha natural vulcanizada (a) e para os nanocompósitos com nanopartículas de NZF ((b), (c) e (d)) em concentrações de 5, 20 e 50 phr, respectivamente. A ampliação utilizada para todas as amostras foi de 5.000 vezes.

Como se pode ver na Figura 6, uma aceitável homogeneidade volumétrica foi obtida para todas as amostras investigadas indicando que o método de preparação, o sistema e os parâmetros de vulcanização utilizados foram adequadamente selecionados. Como
 5 esperado, a densidade de pontos no volume das amostras cresce com o aumento da concentração de carga cerâmica. Identifica-se partículas com dimensões nanométricas (≤ 75 nm) e pequenos aglomerados (> 75 nm e ≤ 250 nm) da fase cerâmica utilizada. Partículas submicrométricas (> 250 nm) também são encontradas e estão associadas a partículas do sistema de
 10 vulcanização e aglomerados de maior magnitude dimensional das nanopartículas cerâmicas utilizadas. A tabela a seguir lista os percentuais estimados da fase cerâmica NZF, nas amostras investigadas por SEM, com tamanho de partícula menor que 75 nm, entre 75 nm e 250 nm e maior que 250 nm e lista a porcentagem superficial das amostras ocupadas pelas
 15 nanopartículas.

Concentração de NZF (phr)	≤ 75 nm	[75, 250]	> 250 nm	Porcentagem superficial
	NZF	NZF	NZF	NZF
5	19 %	37 %	44 %	1,4 %
20	13 %	35 %	53 %	2,4 %
50	11 %	43 %	55 %	3,5 %

Há uma redução no percentual de partículas com tamanho menor que 75 nm para as fases cerâmicas investigadas em função do aumento da concentração indicando uma redução na capacidade de dispersão das nanopartículas e a preferência de interação
 20 nanopartícula/nanopartículas frente à interação nanopartícula/polímero. A porcentagem de partículas com esse tamanho é maior para amostras não magnéticas como o KSN do que para amostras com NZF indicando que amostras com nanopartículas magnéticas têm maior tendência a formar

aglomerados de maior tamanho.

Para partículas com tamanho entre 75 nm e 250 nm, a porcentagem de partículas é quase independente da concentração de nanopartículas na matriz polimérica.

5 Para partículas e agregados com tamanho maior que 250 nm observa-se uma evolução diretamente proporcional entre a porcentagem de ocorrência e a concentração de nanopartículas. Tal observação está em concordância com as porcentagens calculadas para partículas com tamanho menor que 75 nm. Como esperado, o percentual
10 superficial ocupado pelas nanopartículas no nanocompósito aumenta com o aumento da concentração de nanopartículas.

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

A técnica de termogravimetria foi realizada no intervalo de temperatura de 50 a 850 °C, em uma razão de aquecimento de
15 20 °C/min em atmosfera inerte de N₂ com fluxo de 60 ml/min. A massa de amostra utilizada nas medidas foi cerca de 10 mg. A temperatura de estabilidade térmica foi considerada com a temperatura para o qual a perda de massa era igual a 1%.

As curvas termogravimétricas para NR/NZF (a) e a
20 evolução da estabilidade térmica para os nanocompósitos em função da concentração (b) são mostradas na Figura 7.

Com se pode ver na Figura 7 (a), todos os materiais investigados apresentam evoluções semelhante da perda de massa em função da temperatura indicando que as características
25 elastoméricas da borracha natural são preservadas. Fundamentalmente, para todos os materiais estudados, observa-se apenas uma única perda de massa de grande magnitude entre 300-490 °C associadas a degradação do poli-isoprene, dipentene e p-menthene. A temperatura de estabilidade térmica da borracha natural vulcanizada é igual a 215 °C. Esse valor é de

aproximadamente 79% superior ao publicado por A. P. Mathew e *et al.* (2001) para borracha natural e aproximadamente 43% superior que a estabilidade térmica da borracha de silicone estudada por Z. Li and *et al.* (2011). A temperatura média de estabilidade térmica para NR/NZF é igual a 232 °C, aproximadamente 8% mais elevado que para NR. O incremento observado na estabilidade térmica dos nanocompósitos está associado com um aumento do grau de reticulação das amostras sendo maior para as amostras de NR/NZF devido à presença de níquel em sua composição responsável por catalisar a reação de vulcanização. Esse aumento no grau de reticulação proporciona um aumento na rigidez mecânica dos nanocompósitos. De acordo com a Figura 7 (b), observa-se um pico de decrescimento em 3phr provavelmente associado ao fenômeno de *stress-induced crystalization* que reduz a estabilidade térmica devido a uma cristalização local. Para NR/NZF identifica-se uma evolução crescente indicando que o processo de reticulação é predominante sobre o processo de inserção de uma segunda fase estável.

A Figura 8 mostra a evolução da primeira derivada para a perda de massa em função da temperatura para NR e NR/NZF.

De acordo com a Figura 8 observa-se um perda de massa principal com máximo em 384 °C associado a degradação da borracha natural. Não se observa alterações na temperatura de máxima perda de massa independentemente da concentração de nanopartículas. Identifica-se apenas uma alteração na área do pico que está associada a quantidade de borracha natural vulcanizada. Uma perda de massa secundária em 243 °C de baixa intensidade, aproximadamente 3%, associada à eliminação de compostos voláteis foi encontrada. Um ombro, *shoulder*, de pequena intensidade em 438 °C foi identificado para todos os materiais investigados está possivelmente associado a uma diferença de temperatura de degradação entre os constituintes da borracha natural.

Como as técnicas de investigação das propriedades térmicas são mais sensíveis as características da matriz, em ambas as técnicas, TG e DTG, não se identifica picos extras para os nanocompósitos com relação a NR indicando que as nanopartículas não apresentam perdas de massa significativas neste intervalo de temperatura.

ENSAIOS MECÂNICOS TIPO TENSÃO-DEFORMAÇÃO

As propriedades mecânicas da borracha natural vulcanizada (NR) e dos nanocompósitos de NZF foram determinadas utilizando uma máquina de ensaios universal. Os testes tensão-deformação foram realizados em concordância com a norma internacional ISO 37:2005 em amostras com 2 mm de espessura e 4 mm de largura, velocidade do ensaio igual a 50 mm/min e o desvio padrão médio obtido para os ensaios foi menor que 13,5%.

A Figura 9 (a) mostra os resultados dos ensaios mecânicos de tração no modo tensão/deformação para NR/NZF com diferentes concentrações de nanopartículas. Em detalhe a região de baixas deformações (0% - 300%). A Figura 9 (b) mostra a evolução dos parâmetros tensão (UTS) em MPa e deformação percentual (ϵ_r) à ruptura para as amostras investigadas.

De acordo com a Figura 9 (a) observa-se que as curvas tensão/deformação apresentadas pela borracha natural vulcanizada e pelos nanocompósitos são curvas típicas de materiais elastoméricos indicando que a inserção de nanocargas nessas quantidades não altera as características globais dos materiais. Como esperado, a adição de nanopartículas na cadeia polimérica reduz os níveis de deformação a ruptura em 31,9% para os NR/NZF-50 phr com relação a NR indicando uma maior rigidez da cadeia polimérica, ver também a curva negra da Figura 9 (b). Esse aumento da rigidez é possivelmente decorrente do aumento do grau de reticulação das cadeias poliméricas dos nanocompósitos que

implica na redução da mobilidade das mesmas. Colaborando para redução na deformação a ruptura, está o fato de que, ao adicionar cargas com baixa interação química com a cadeia polimérica, aumenta-se a quantidade de possíveis pontos de ruptura nas amostras e há uma redução do espaço livre para o estiramento das cadeias poliméricas. Cabe-se salientar que, em condições normais de uso, estes materiais não serão tensionados em valores próximos aos valores de ruptura. De acordo com a Figura 9 (b), a evolução do esforço a ruptura em função da concentração de nanopartículas exibe um decréscimo na concentração de 5 phr. Nós sugerimos que esse decréscimo esteja associado com um efeito de cristalização local da cadeia polimérica o que implica em um pré-estiramento das cadeias sendo necessário então um menor esforço para que ocasione a ruptura do polímero. Tal efeito é bem conhecido como *stress-induced crystalization*. Para maiores concentrações, identifica-se um acréscimo na tensão de ruptura das amostras associado a maiores graus de reticulação das cadeias poliméricas, como discutido acima.

MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM) DOS NANOCOMPÓSITOS

Medidas magnéticas dos nanocompósitos NR/NZF foram realizadas em temperatura ambiente usando um Magnetômetro de Amostra Vibrante. O campo magnético aplicado estava entre -15 e +15 kOe com amostra oscilando a 80 Hz. Uma das formas para investigar a interação carga/matriz pode ser realizada comparando a magnetização de saturação dos nanocompósitos obtida experimental e teoricamente. A magnetização de saturação teórica dos nanocompósitos foi calculada utilizando a Equação 1 de mistura abaixo indicada.

$$M_s (\text{compósito}) = \frac{m_2}{m_1} M_s (\text{ferrita})$$

Onde $M_s(\text{compósito})$ é a magnetização de saturação do compósito, $M_s(\text{ferrita})$ é a das nanopartículas de ferrita, m_1 é a

massa do nanocompósito, m_2 é a massa de nanopartículas de ferrita nas amostra assumindo que os outros componentes são não magnéticos.

As curvas de histerese, obtidas a temperatura ambiente, para a borracha natural vulcanizada e para os nanocompósitos NR/NZF com diferentes concentrações de nanopartículas são mostradas na Figura 10 (a) e a Figura 10 (b) mostra uma ampliação das curvas de histerese na região de baixos campos magnéticos.

A tabela a seguir registra os valores de magnetização de saturação (M_s) experimental e teórico, permeabilidade magnética (μ_i) e magnetização remanescente (M_R) para os nanocompósitos também conhecidos como *Ruber Ferrite Composites - RFC* com diferentes concentrações de nanopartículas de ferrita.

Filler loading (phr)	Magnetização de saturação (emu/g)			Permeabilidade magnética	Magnetização remanescente (emu/g)
	Experimental	Teórico	Δ %		
1	0,34	0,33	- 2,94	$2,04 \times 10^{-5}$	0,04
3	1,02	0,97	- 4,90	$8,64 \times 10^{-4}$	0,13
5	1,63	1,58	- 3,07	$1,47 \times 10^{-3}$	0,22
10	3,02	3,03	+ 0,33	$2,73 \times 10^{-3}$	0,32
50	10,85	11,37	+ 4,79	$1,01 \times 10^{-2}$	1,17

De acordo com a Figura 10 (a) verifica-se que os nanocompósitos apresentam ciclos de histereses semelhantes ao das nanopartículas de ferrita calcinadas a 450 °C ferrimagnéticas em um estado predominantemente paramagnético indicando que as propriedades magnéticas das nanopartículas são preservadas nos NR/NZF já que a matriz polimérica de borracha natural é originalmente um material não magnético (diamagnético). Como para as nanopartículas, os nanocompósitos apresentam ciclos de histereses estreitos típico de materiais magnéticos moles e ocasiona baixas perdas por histerese. Com o

aumento da concentração de nanopartículas nas amostras não se observa significativas alterações no campo coercivo indicando uma baixa interação entre as nanopartículas no aglomerado na matriz polimérica. De acordo com os dados listados na tabela anterior, observa-se uma evolução linear dos dados magnetização de saturação experimental e teórica, calculado pela Equação 1, permeabilidade inicial e magnetização remanesce com o aumento da concentração de nanopartículas. A evolução linear apresentada pelos parâmetros é decorrente da baixa interação química nanopartículas/matriz e dependência apenas da quantidade de material magnético na matriz que pode ser evidenciado pela baixa diferença percentual entre as magnetizações de saturação experimental e teórica. Cabe salientar que a inserção de nanopartículas na matriz de borracha natural vulcanizada ocasiona baixa redução de propriedades mecânicas nos nanocompósitos.

15 ENSAIOS DE COMPRESSÃO ASSISTIDOS POR CAMPO MAGNÉTICO

Os ensaios de compressão dos nanocompósitos NR/NZF foram realizados utilizando um equipamento universal de ensaios mecânicos. Os testes compressão foram realizados em concordância com a norma internacional ISO 7743:1989. Foram utilizadas amostras com geometria cilíndrica com 15 mm de diâmetro e 6 mm de espessura. Foram utilizadas compressões entre 0 e 75%, a velocidade do ensaio foi igual a 1 mm/min e o desvio padrão médio obtido foi menor que 5%. Os ensaios de compressão assistidos por campo magnético foram realizados utilizando ímãs entre os pratos do sistema de compressão como mostrado na Figura 11. Foram utilizados ímãs comerciais de terras raras (Ne-Fe-B), modelo N42, com geometria cilíndrica, diâmetro igual a 30mm, espessura igual a 20mm, campo magnético remanescente igual a 13.200 G ou 1,32 T e $BH_{Máx} = 42 \text{ MGOe}$.

Com o objetivo de apresentarmos somente os

efeitos da amostra submetida ao campo magnético, os efeitos da força magnética sobre os resultados foram descontados a partir dos dados obtidos em um ensaio realizado sem amostra. O desvio padrão médio obtido foi menor que 4%.

5 As Figuras 12 (a) e (b) mostram os ensaios mecânicos no modo compressão sem aplicação de campo magnético e com aplicação de campo magnético para NR/NZF com diferentes concentrações de nanopartículas e a evolução do módulo de compressões constantes de 25, 50, 70 e 75% em função da concentração nanopartículas
10 sem e com campo magnético constante estão mostrados nas Figuras 12 (c) e (d), respectivamente.

A tabela a seguir mostra a comparação entre os módulos de compressão a 50%, 70% e 75% para os nanocompósitos de NR/NZF com ausência e presença de um campo magnético constante e
15 diferentes concentrações de nanopartículas.

Filler loading (phr)	Módulo a 50 % deformação (MPa)				Módulo a 70 % deformação (MPa)				Módulo a 75 % deformação (MPa)			
	H = 0	H ≠ 0	Δ	Δ %	H = 0	H ≠ 0	Δ	Δ %	H = 0	H ≠ 0	Δ	Δ %
5	1,22	1,09	- 0,13	- 10,66	6,00	5,04	- 0,96	- 16,00	11,40	8,79	- 2,61	- 22,90
20	2,14	1,64	- 0,50	- 23,36	10,41	7,39	- 3,02	- 29,01	18,96	12,72	- 6,24	- 32,91
50	1,61	1,13	- 0,48	- 29,81	9,55	6,48	- 3,07	- 32,15	20,35	12,52	- 7,83	- 38,48

De acordo com a Figura 12 (b), a adição de nanopartículas magnéticas na matriz de borracha natural e a presença de campo magnético não alteram a forma de evolução da curva esforço/compressão quando comparado com a borracha natural e os nanocompósitos mostrados na Figura 12 (a), mas alteram os valores do módulo de compressão como visto na tabela acima. Para todas as amostras investigadas, independente da concentração de nanopartículas de NZF ou valor de compressão, a presença de um campo magnético constante diminui os valores de resistência a compressão. As
20 nanopartículas de NZF são materiais ferrimagnéticos em um estado
25

paramagnético e na presença de campo magnético sofrem um processo de magnetização gerando um campo magnético induzido de mesma direção e sentido que o campo externo aplicado que tendem a amplificar o campo magnético externo. Desta forma exercem uma força magnética adicional na
5 mesma direção e sentido do campo magnético externo e na mesma direção da força exercida pelos pratos de compressão, porém com sentido oposto justificando assim a redução nos valores de módulo de compressão na presença de um campo magnético.

As nanopartículas ferrita de níquel-zinco utilizadas
10 como fase dispersa nos nanocompósitos são sintetizadas utilizando uma rota química denominada "Método Poliol Modificado". Desta forma obtém-se nanopartículas com um maior grau de pureza e cristalinidade além de poder controlar parâmetros como tamanho de partículas e propriedades de superfície. Tais parâmetros são fundamentais para a modulação das
15 propriedades magnéticas dos nanocompósitos e para a reprodutibilidade dos mesmos. Cabe salientar também que a eficiência deste método é superior a eficiência dos métodos químicos mais comuns.

O processo de vulcanização dos nanocompósitos confere a esse material uma densidade de ligações cruzadas entre as
20 cadeias isoprênicas da borracha natural que originam propriedades mecânicas elevadas aos nanocompósitos. Esta característica representa um grande diferencial frente as baixas propriedades mecânicas apresentadas pelos materiais cerâmicos, principal matéria prima da indústria de componentes eletrônicos, como, por exemplo, a alta fragilidade
25 e alta característica hidrofílica.

Desta forma a grande inovação desta tecnologia é a versatilidade de propriedades apresentadas por este material que une as elevadas propriedades mecânicas da borracha natural com as refinadas propriedades magnéticas, elétricas e dielétricas da fase cerâmica. Além

disso, a alta capacidade de dispersão apresentada por este tipo de matriz polimérica permite a inserção de diversas quantidades de nanopartículas proporcionando uma grande flexibilidade nas propriedades magnéticas dos nanocompósitos que são dependentes não somente da quantidade de nanopartículas, mas também das interações nanopartículas/ nanopartículas e nanopartículas/matriz.

Nanocompósitos com matriz polimérica e fase dispersa em escala nanométrica estão sendo amplamente estudados pela grande possibilidade de combinação de propriedades ampliando as possibilidades de aplicação tecnológica. Destacamos algumas possibilidades de aplicação tecnológicas:

1º) Mídia magnética com alta capacidade de armazenamento e dispositivos magnéticos para leitura e gravação em mídias magnéticas;

2º) Matéria prima para a fabricação de elementos de circuito integrado em nanoescala para utilização em chips e processadores para computador;

3º) Processamento de nanoestruturas auto-sustentáveis mais leves e resistentes, que deverão reduzir o consumo energético de sistemas e custos de viagens aeroespaciais;

4º) Películas submicrométrica (1 micrômetro) autosustentáveis com alta resistência mecânica capazes de absorver, refletir ou amplificar comprimentos ou frequências de onda eletromagnéticas específicas;

5º) Matéria prima para a produção de dispositivos eletrônicos flexíveis e a prova de água como indutores, ressonadores, capacitores, microchoque, elementos de potência, núcleos magnéticos e chaves magnéticas. Cabe salientar que os nanocompósitos são estáveis de temperaturas criogênicas (5 K) a temperaturas elevadas (373 K).

6º) Fabricação de componentes e películas absorvedoras de ondas eletromagnéticas na região de microondas para blindagem eletromagnética.

7º) Componente ativo responsável por alterar o ciclo de desenvolvimento populacional de colônias de parasitas da Leishmaniose.

Para complementar a presente descrição, de modo a obter uma melhor compreensão das características da presente patente, e de acordo com uma preferencial realização prática da mesma, acompanha a descrição, em anexo, um conjunto de desenhos, onde de maneira exemplificada embora não limitativa, se representa o seguinte:

A Figura 1 mostra a rampa térmica utilizada no processo de pré-calcinação da fase $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$;

A Figura 2 mostra o ciclo térmico para o processo de calcinação das partículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$;

A Figura 3 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão a temperatura ambiente das nanopartículas magnética NZF ((a) e (b)) calcinada a 450 °C sendo que a imagem (a) tem ampliação de 10.000 vezes enquanto a imagem (b) tem ampliação de 600.000 vezes. A imagem (b) foi gerada a partir da ampliação de uma região específica da imagem (a);

A Figura 4 mostra o difratograma de raios X da fase cerâmica $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada a 450 °C por duas horas;

A Figura 5 mostra a curva de histerese magnética para a fase cerâmica $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada a 450 °C por duas horas. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

A Figura 6 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) para a borracha natural vulcanizada (a) e para os nanocompósitos com nanopartículas de NZF ((b), (c) e (d)) em

concentrações de 5, 20 e 50 phr, respectivamente. A ampliação utilizada para todas as amostras foi de 5.000 vezes.

A Figura 7 representa os termogramas ((a) e (b)) para NR/KSN e NR/NZF, respectivamente, e em destaque a massa residual em função da concentração de nanopartículas. Evolução da estabilidade térmica dos nanocompósitos em função da concentração de nanopartículas;

A Figura 8 mostra a evolução da primeira derivada para a perda de massa em função da temperatura para NR e NR/NZF;

A Figura 9 mostra as curvas tensão/deformação para os nanocompósitos de NZF (a) e evolução dos parâmetros tensão (UTS) e deformação (er) à ruptura para os nanocompósitos de NZF (d).

A Figura 10 mostra as curvas de histerese magnética (a) e ampliação das curvas de histerese magnética na região de baixos campos (b), a temperatura ambiente, para os rubber ferrite composites com diferentes concentrações de nanopartículas.

A Figura 11 ilustra o diagrama do sistema de ensaios mecânicos de compressão assistidos por campo magnético;

As Figuras 12 (a) e (b) mostram os ensaios mecânicos no modo compressão sem campo magnético e com campo magnético para NR/NZF com diferentes concentrações de nanopartículas e a evolução do módulo de compressões constantes de 25, 50, 70 e 75% em função da concentração nanopartículas sem e com campo magnético constante estão mostrados nas Figuras 12 (c) e (d), respectivamente.

REIVINDICAÇÕES

1 - **“MÉTODO DE PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS FUNCIONAIS”**, caracterizado pelo fato de utilizar óxido de níquel (Ni_2O), óxido de zinco (ZnO), óxido de ferro (Fe_2O_3),
5 etilenoglicol (CH_3O) e ácido nítrico (HNO_3) como reagentes de partida empregados na síntese do óxido paramagnético com estequiometria $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF).

2 - **“MÉTODO DE PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS FUNCIONAIS”**, caracterizado pelo fato de ser
10 composto, no mínimo, pelas as seguintes etapas:

- obtenção dos nanocompósitos funcionais por meio do método do poliol modificado;
- mistura mecânica dos nanocompósitos funcionais com borracha natural, com adição de agentes vulcanizantes;
- 15 - termoconformação do nanocompósito funcional.

3 - **“MÉTODO DE PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS FUNCIONAIS”**, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato do processo de obtenção das nanopartículas funcionais ser composto, no mínimo, pelas as seguintes etapas:

- 20 - dissolução em 50 mL ácido nítrico dos óxidos precursores descritos na Reivindicação 1;
- adição de 100 mL de etileno glicol à solução ácida, concomitante a aquecimento a temperaturas entre 160 e 200 °C, sob agitação mecânica, e posterior resfriamento;
- 25 - pré-calcinação, realizada em atmosfera inerte, preferencialmente sob fluxo de N_2 , com taxa de aquecimento de 10 °C/min até temperatura entre 145 e 160 °C, por um período mínimo de 1,5 hora, e posterior aquecimento até temperatura entre 290 e 310 °C, por um período mínimo de 45 min, permitindo após seu resfriamento natural;

- desaglomeração mecânica do material obtido, até tamanho de partícula máximo de 325 mesh;

- calcinação, realizada em atmosfera de ar sintético com fluxo de 7 l/min sob temperatura entre 430 e 460 °C, por um período
5 mínimo de 150 min e utilizando-se taxa de aquecimento de 5 °C/min, com posterior resfriamento a taxa natural.

4 - “MÉTODO DE PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS FUNCIONAIS”, de acordo com as reivindicações 2 e 3, caracterizado pelo fato de misturarem-se os óxidos precursores Ni_2O_3 ,
10 ZnO e Fe_2O_3 na proporção em massa (Ni_2O_3 : ZnO : Fe_2O_3) entre (0,95 : 1,00 : 3,72) e (1,05 : 1,00 : 4,12), particularmente de (1,02 : 1,00 : 3,92), para a obtenção de nanocompósito com estequiometria $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

5 - “MÉTODO DE PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS FUNCIONAIS”, de acordo com as reivindicações 2 e
15 3, caracterizado pelo fato do processo de mistura mecânica dos nanocompósitos funcionais com borracha natural, com adição de agentes vulcanizantes, ser composto, no mínimo, pelas as seguintes etapas:

- preparação das amostras ativadas, obtidas pela mistura por no mínimo 15 min em misturador de câmara aberta de 4 phr de
20 ZnO e 3 phr de ácido esteárico com 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20 e 50 phr de nanopartículas funcionais e 100 phr de borracha natural seca;

- armazenamento das amostras ativadas a temperatura ambiente e sem exposição à luz por no mínimo 20 horas;

- adição, por mistura mecânica, do sistema de
25 vulcanização e aceleração às amostras ativadas, sendo o sistema de vulcanização e aceleração constituído por 2 phr de enxofre e 1 phr de 2-mercaptobenzotiazol.

6 - “MÉTODO DE PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS FUNCIONAIS”, de acordo com as reivindicações 2 a

4, caracterizado pelo fato da termoconformação do nanocompósito funcional ser realizada por meio de prensagem do material obtido em uma prensa com sistema de aquecimento em temperatura em temperatura entre 135 e 160 °C por um intervalo de tempo entre 8 e 9 minutos para
5 espessuras entre 0,2 e 2,2 mm.

7 - “NANOCOMPÓSITOS FUNCIONAIS”

caracterizados pelo fato de serem obtidos por meio da execução das etapas de processo descritas nas reivindicações 1 a 6.

8 - “NANOCOMPÓSITOS FUNCIONAIS”, de

10 acordo com a reivindicação 7, caracterizados pelo fato de, com base no baixo coeficiente de atenuação de campo eletromagnético e alta capacidade de dispersão de cargas apresentadas pela matriz de borracha natural, as propriedades magnéticas das nanopartículas funcionais podem ser acionadas a distância por campos eletromagnéticos.

15 **9 - “NANOCOMPÓSITOS FUNCIONAIS”, de**
acordo com a reivindicação 7, caracterizados pelo fato de uma de suas aplicações diretas serem os absorvedores de microondas com potenciais aplicações em transmissão de dados sem fio, redes locais, televisão por satélite e sistemas de aquecimento.

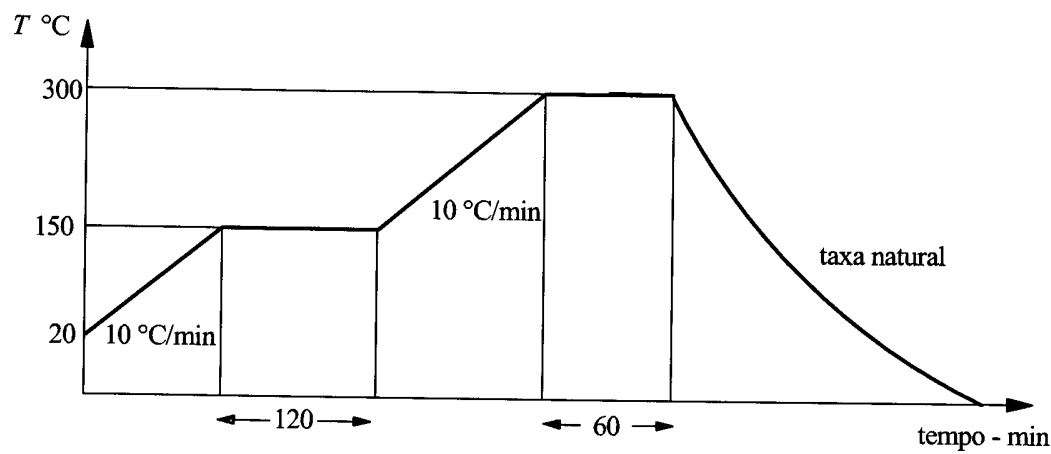


FIGURA 1

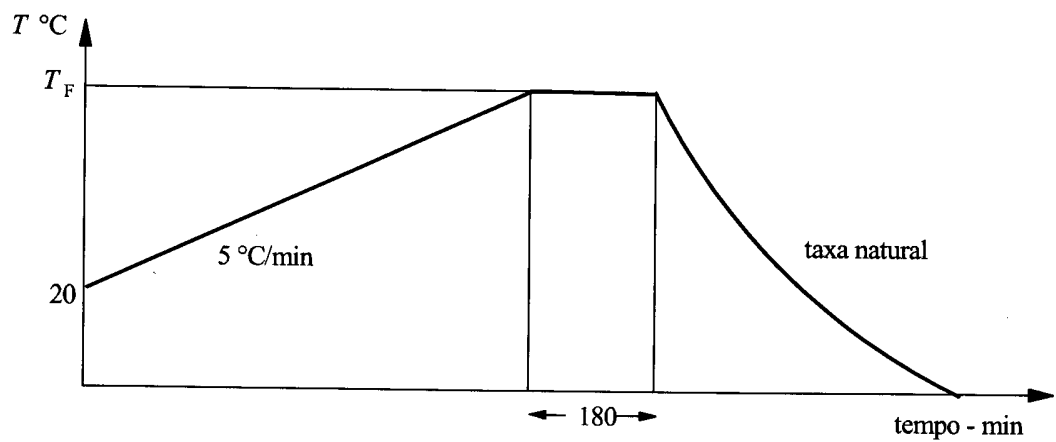


FIGURA 2

2 / 10

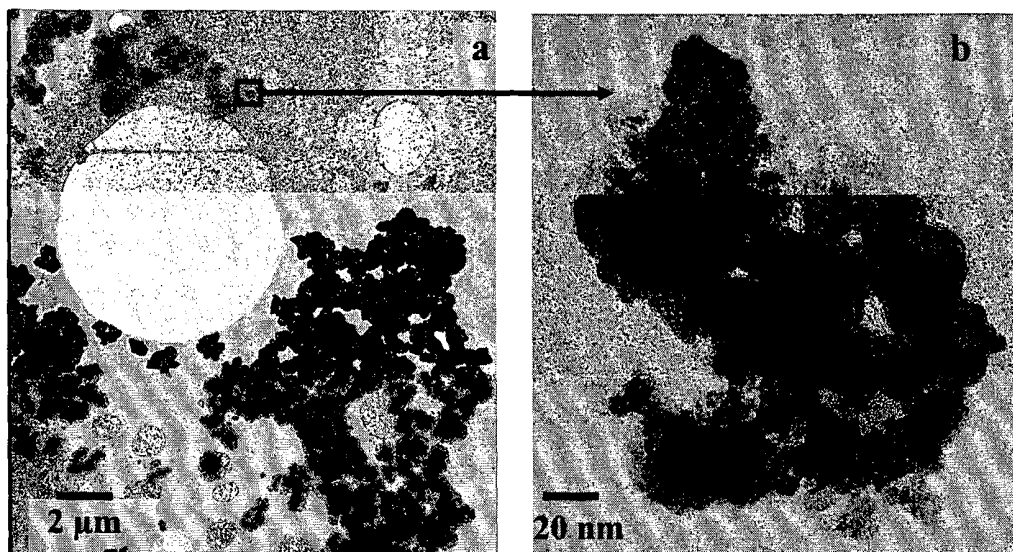


FIGURA 3

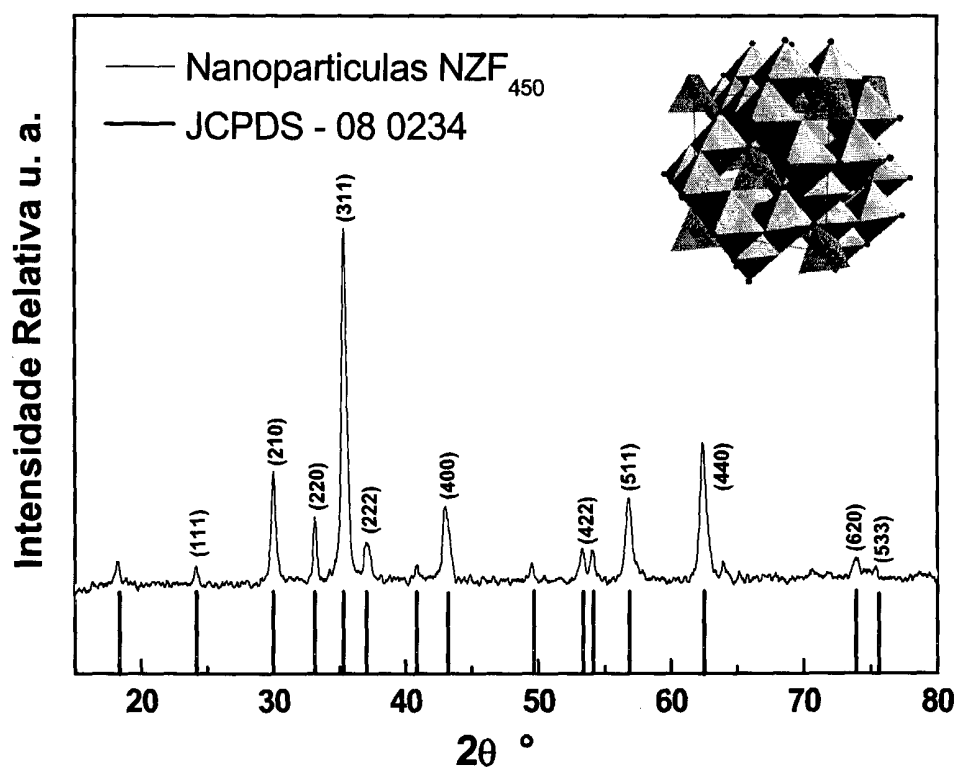


FIGURA 4

3 / 10

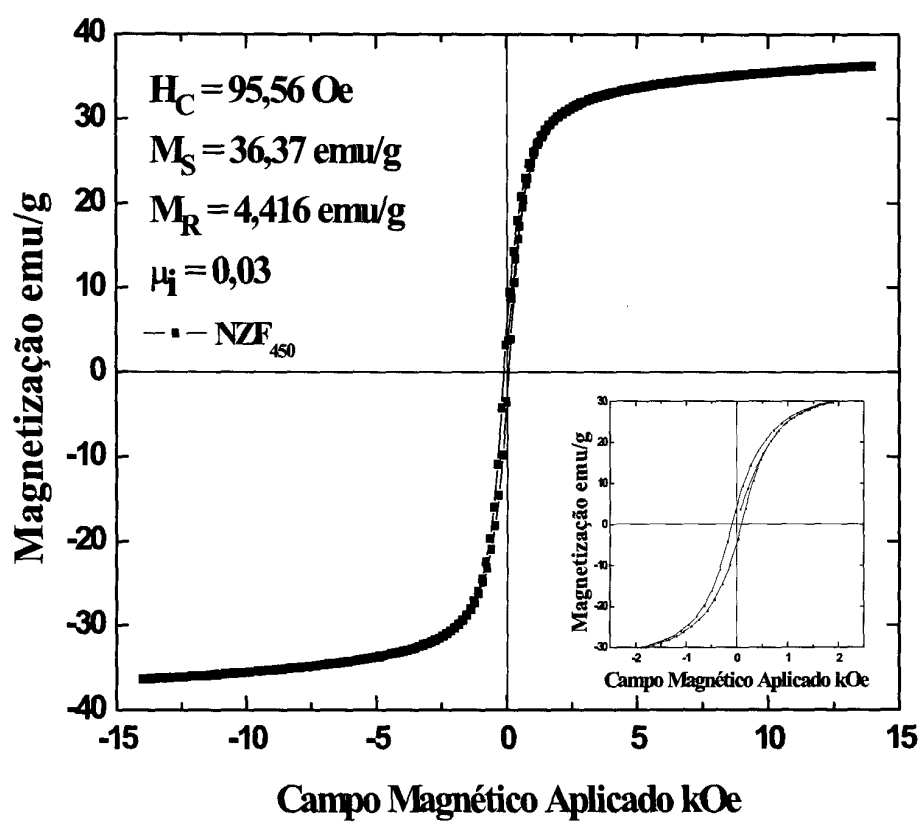


FIGURA 5

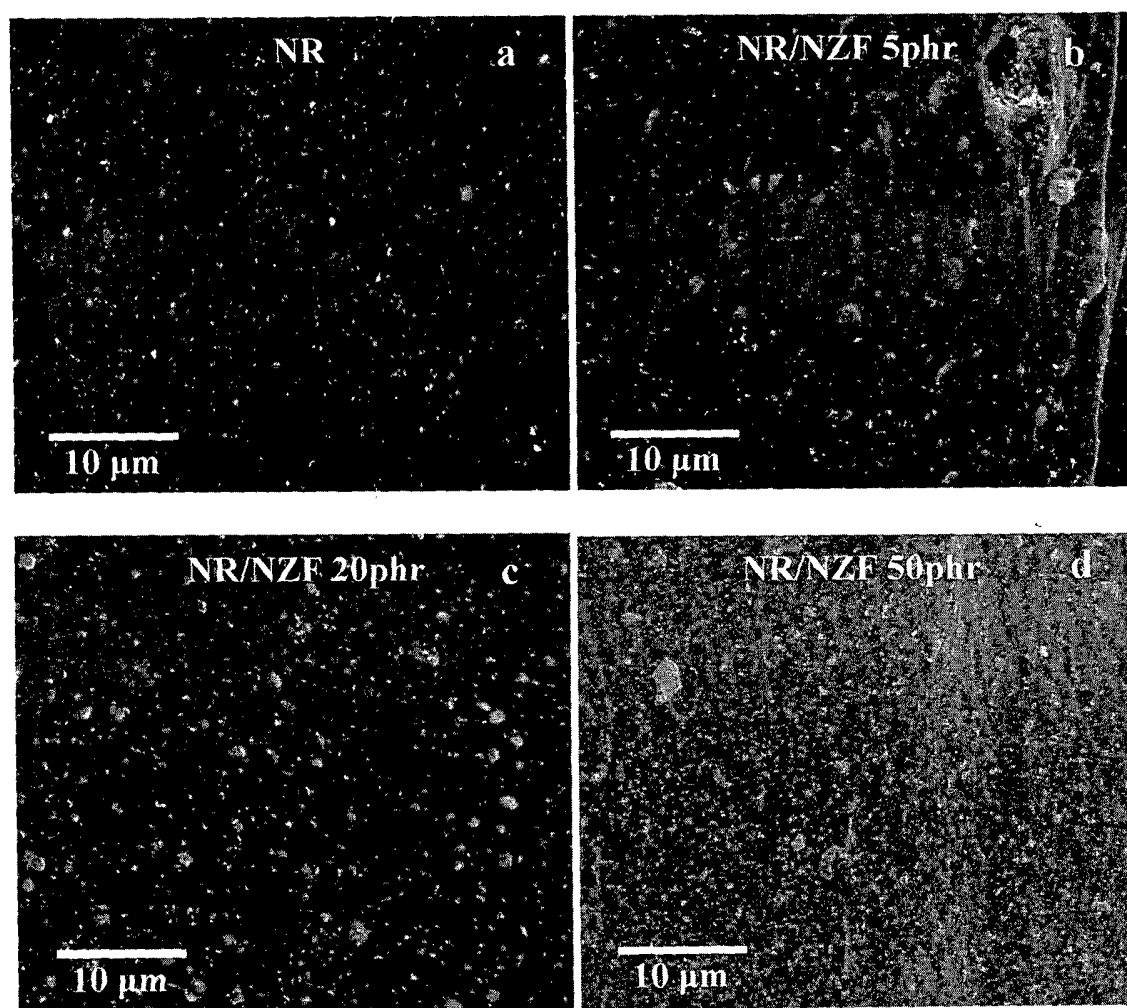


FIGURA 6

5 / 10

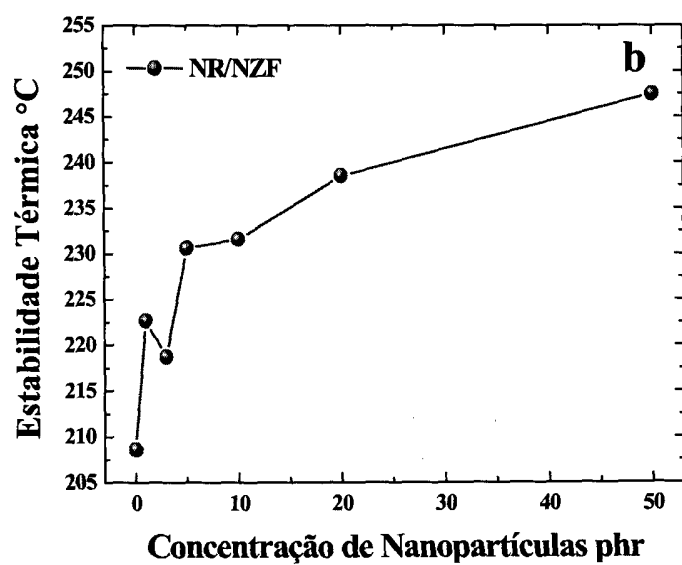
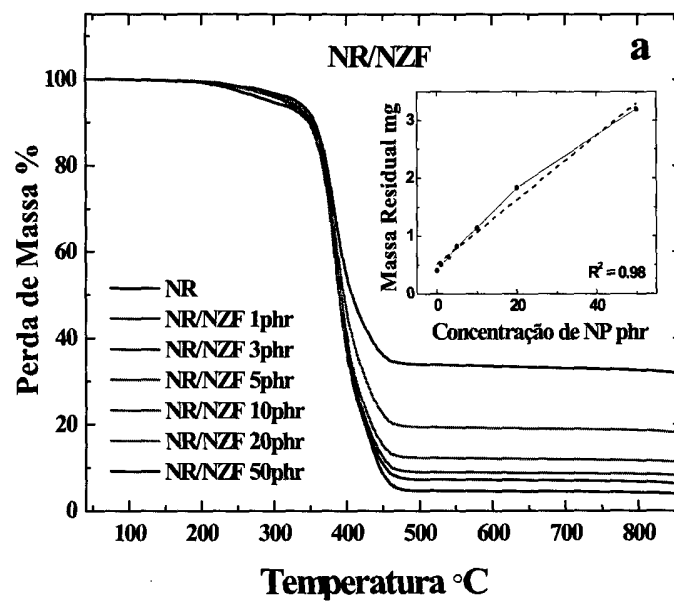


FIGURA 7

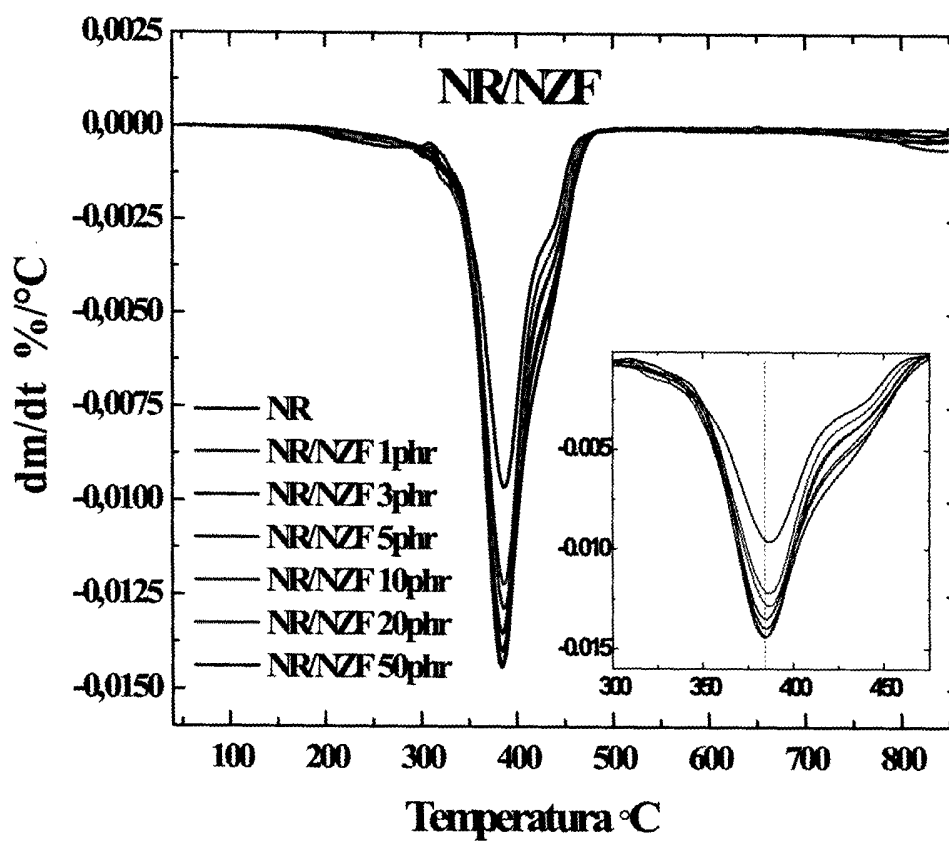


FIGURA 8

7 / 10

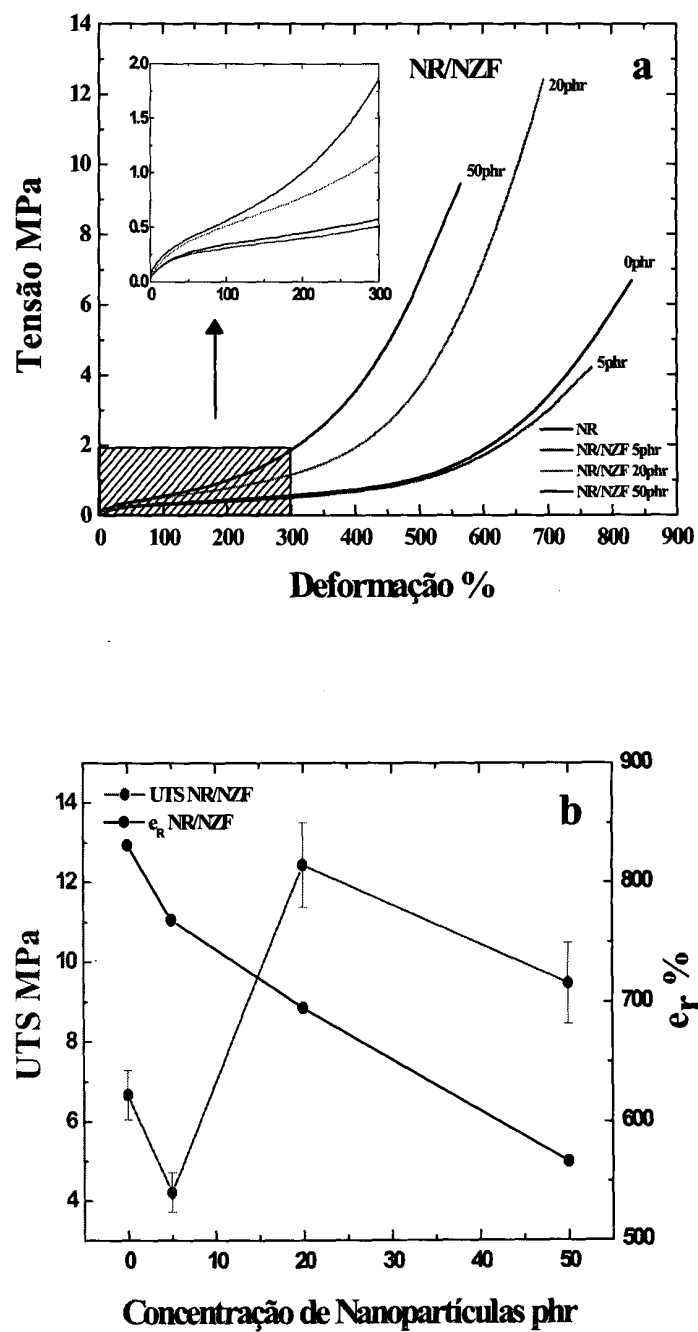


FIGURA 9

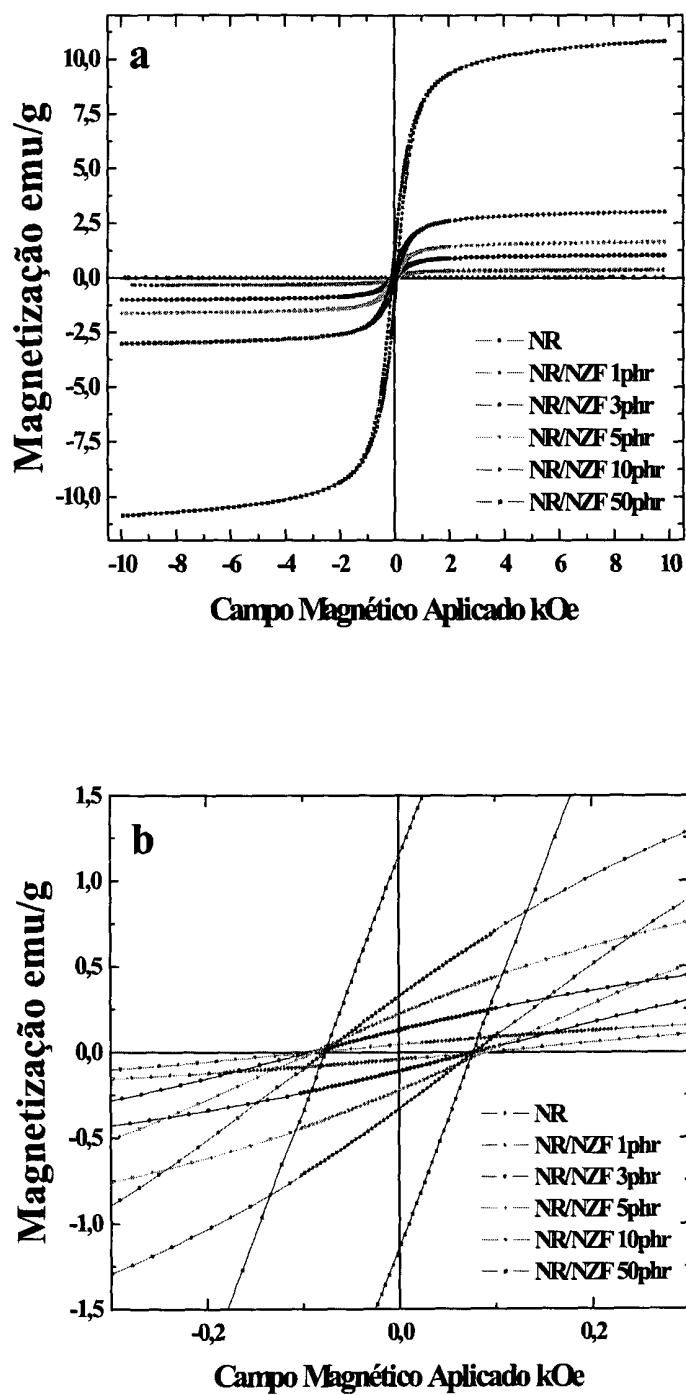


FIGURA 10

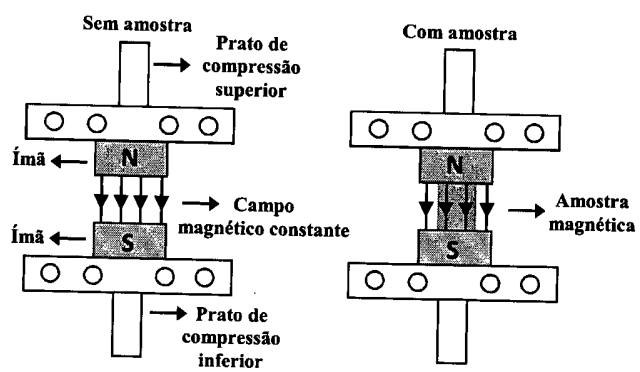


FIGURA 11

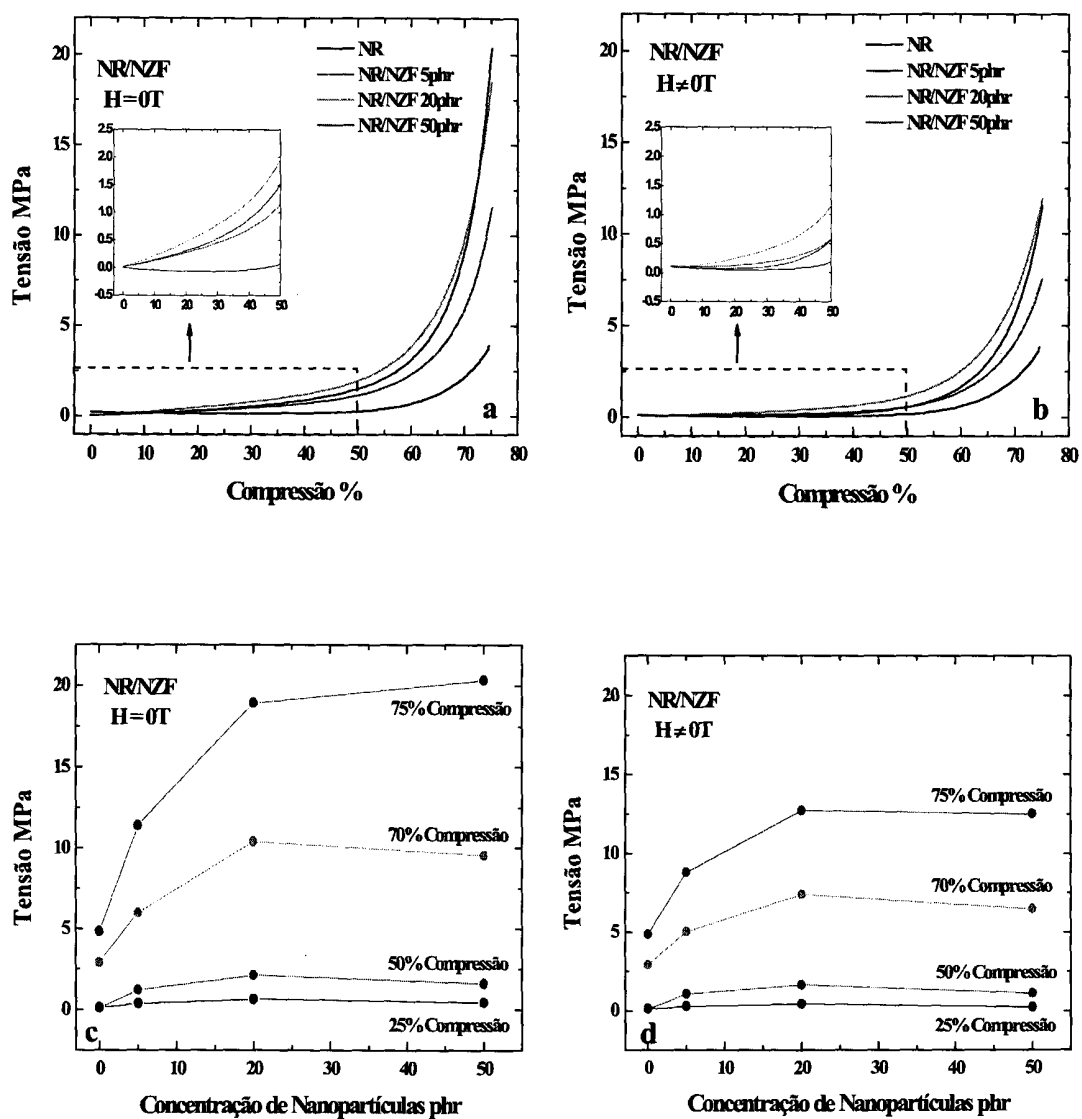


FIGURA 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2013/000066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B82B3/00 (2006.01), B82B1/00 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B82B3/00 (2006.01), B82B1/00 (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Banco de Patentes INPI - BR (SINPI), Portal CAPES

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, Google Patents, USPTO

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SALMAZO, L. O. Influência da adição de nanopartículas paramagnéticas de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nas propriedades estruturais e dielétricas de filmes de borracha natural: preparação e caracterização. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2011. pages 95-114.	1-9
P, X	SALMAZO, L. O. et al. Análise da temperatura de transição vítrea de nanocompósitos paramagnéticos. VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria. Campos do Jordão, SP, Brasil. 01 - 04 April 2012. pages 1-3.	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03/05/2013

Date of mailing of the international search report

24/05/2013Name and mailing address of the ISA/ **BR**

INPI INSTITUTO NACIONAL DA
 PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 Rua Sao Bento nº 1, 17º andar
 Facsimile No. cep: 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ
 +55 21 3037-3663

Authorized officer

Aline Marta Vasconcelos LoureiroTelephone No. ≥: **+55 21 3037-3984/3742**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2013/000066

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	SALMAZO, L. O. et al. Evolução das propriedades térmicas de nanocompósitos funcionais de borracha natural vulcanizada. VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria. Campos do Jordão, SP, Brasil. 01 a 04 de abril de 2012. pages 1-2.	1-9
P, X	BELLUCCI, F. S. et al. Preparation and structural characterization of vulcanized natural rubber nanocomposites containing nickel-zinc ferrite nanopowders. J. Nanosci. Nanotechnol., March 2012, Vol.12, N.3, Pag.2691-2699. abstract	1-9
A	SINDHU, S. et al. Synthesis and characterization of ferrite nanocomposite spheres from hydroxylated polymers. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, Vol.296, Pag.104-113. the whole document	1-9
A	BRITO, V. L. O. Ferritas Ni-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica. Cerâmica, 2006, Vol. 52, Pag.221-231. the whole document	1-9
A	CN 1962454 A (UNIV ZHEJIANG [CN]) 16 May 2007 (2007-05-16) abstract	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/BR2013/000066

CN 1962454 A

2007-05-16

CN 100480187 C

2009-04-22

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional Nº

PCT/BR2013/000066

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO

B82B3/00 (2006.01), B82B1/00 (2006.01)

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC

B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)

B82B3/00 (2006.01), B82B1/00 (2006.01)

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

Banco de Patentes INPI - BR (SINPI), Portal CAPES

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)

EPODOC, Google Patents, USPTO

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
X	SALMAZO, L. O. Influência da adição de nanopartículas paramagnéticas de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nas propriedades estruturais e dielétricas de filmes de borracha natural: preparação e caracterização. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2011. Páginas 95-114.	1-9
P, X	SALMAZO, L. O. et al. Análise da temperatura de transição vítrea de nanocompósitos paramagnéticos. VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria. Campos do Jordão, SP, Brasil. 01 a 04 de abril de 2012. Páginas 1-3.	1-9

☒ Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C☒ Ver o anexo de famílias das patentes

* Categorias especiais dos documentos citados:

"A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.

"E" pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional

"L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial

"O" documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.

"P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.

"T" documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não confita como depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.

"X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.

"Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.

"&" documento membro da mesma família de patentes.

Data da conclusão da pesquisa internacional

03/05/2013

Data do envio do relatório de pesquisa internacional:

240513

Nome e endereço postal da ISA/BR



INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Rua São Bento nº 1, 17º andar
cep: 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ

Nº de fax:

+55 21 3037-3663

Funcionário autorizado

Aline Marta Vasconcelos Loureiro

Nº de telefone:

+55 21 3037-3984/3742

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações N°
P, X	SALMAZO, L. O. et al. Evolução das propriedades térmicas de nanocompósitos funcionais de borracha natural vulcanizada. VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria. Campos do Jordão, SP, Brasil. 01 a 04 de abril de 2012. Páginas 1-2.	1-9
P, X	BELLUCCI, F. S. et al. Preparation and structural characterization of vulcanized natural rubber nanocomposites containing nickel-zinc ferrite nanopowders. J. Nanosci. Nanotechnol., Março de 2012, Vol.12, N.3, Pág.2691-2699. Resumo.	1-9
A	SINDHU, S. et al. Synthesis and characterization of ferrite nanocomposite spheres from hydroxylated polymers. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, Vol.296, Pág.104-113. Todo o documento.	1-9
A	BRITO, V. L. O. Ferritas Ni-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica. Cerâmica, 2006, Vol. 52, Pág.221-231. Todo o documento.	1-9
A	CN 1962454 A (UNIV ZHEJIANG [CN]) 16 maio 2007 (2007-05-16) Resumo.	1-9

Informação relativa a membros da família da patentes

PCT/BR2013/000066

Formulário PCT/ISA/210 (anexo da família de patentes) (Julho 2009)