

Universidade Estadual Paulista – UNESP

Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente – FCT

Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – POSMAT

TESE DE DOUTORADO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
MULTIFUNCIONAIS OBTIDOS COM NANOPARTÍCULAS
FERROELÉTRICAS E PARAMAGNÉTICAS EM FILMES DE
BORRACHA NATURAL**

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOCOMPUESTOS MULTIFUNCIONALES OBTENIDOS CON
NANOPARTÍCULAS FERROELÉCTRICAS Y
PARAMAGNÉTICAS EN PELÍCULAS DE CAUCHO NATURAL**



Felipe Silva Bellucci

Presidente Prudente - Brasil

2013



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA
CONDENSADA, CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA**

TESIS DOCTORAL:

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOCOMPUESTOS MULTIFUNCIONALES OBTENIDOS CON
NANOPARTÍCULAS FERROELÉCTRICAS Y
PARAMAGNÉTICAS EN PELÍCULAS DE CAUCHO NATURAL**

**Presentada por D. Felipe Silva Bellucci para
optar al grado de doctor por la Universidad de
Valladolid**

**Dirigida por: Dr. Aldo Eloizo Job, Dr. Miguel Ángel
Rodríguez Pérez y Prof. Dr. José Antonio de Saja-Sáez**

FELIPE SILVA BELLUCCI

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
MULTIFUNCIONAIS OBTIDOS COM NANOPARTÍCULAS
FERROELÉTRICAS E PARAMAGNÉTICAS EM FILMES DE
BORRACHA NATURAL

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS
MULTIFUNCIONALES OBTENIDOS CON NANOPARTÍCULAS
FERROELÉCTRICAS Y PARAMAGNÉTICAS EN PELÍCULAS DE
CAUCHO NATURAL

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP/Brasil – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais e para obtenção do título de Doutor em Ciências Física pela Universidad de Valladolid - UVa/Espanha. Área de concentração Caracterização de Materiais. Sob a orientação do Prof. Dr. Aldo Eloizo Job e supervisão do Prof. Dr. José Antonio de Saja-Sáez e Prof. Dr. Miguel Ángel Rodríguez Pérez

FICHA CATALOGRÁFICA

Bellucci, Felipe Silva.
Preparação e caracterização de nanocompósitos
multifuncionais obtidos com nanopartículas ferroelétricas e
paramagnéticas em filmes de borracha natural/ Felipe Silva
Bellucci, 2013
185 f.

Orientador: Aldo Eloizo Job
Directores: José Antonio de Saja-Sáez e Miguel Ángel
Rodríguez Pérez

Tese (Doutorado)- Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente
Prudente, 2013

1. Nanopartículas cerâmicas. 2. Borracha natural
vulcanizada. 3. Nanocompósitos. 4. Propriedades magnéticas.
5. Propriedades Elétricas. I. Universidade Estadual Paulista.
II. Título.

ATA DA DEFESA



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Bauru

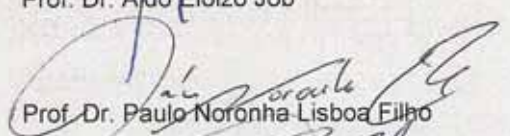


ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE FELIPE SILVA BELLUCCI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 8 dias do mês de março de 2013, às 9h, na Sala de Conferências da Faculdade de Ciências e Tecnologia do Campus de Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Aldo Eloizo Job, do Departamento de Física, Química e Biologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho, do Departamento de Física da Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, do Departamento de Física, Química e Biologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. Miguel Ángel Rodríguez Pérez, da Facultad de Física de La Materia Condensada da Universidad de Valladolid e Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo, do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO, de FELIPE SILVA BELLUCCI, intitulada: *"Preparação e caracterização de nanocompósitos multifuncionais obtidos com nanopartículas ferroelétricas e paramagnéticas em filmes de borracha natural"*. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. De acordo com o R.D. 1125/2003, o discente recebeu a qualificação numérica: 10 "CUM LAUDE".

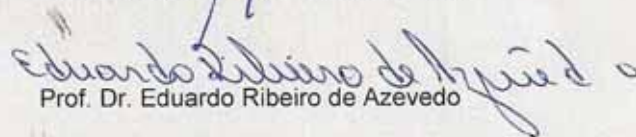
Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. Aldo Eloizo Job


Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho


Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira


Prof. Dr. Miguel Ángel Rodríguez Pérez


Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Luiz e Lúcia Bellucci, irmãos Camila e Rafael e a minha afilhada Flávia que sempre foram meus pilares de sustentação, amor e moral.

Dedico também ao meu orientador, colaboradores, tios, primos, namorada e amigos que sempre me apoiaram incondicionalmente em todas as etapas da realização desta tese.

AGRADECIMENTOS

Meus mais sinceros agradecimentos:

- A Deus pela dádiva da saúde e amparo proporcionados a mim e a todas as pessoas envolvidas na realização deste trabalho. Minha infinita gratidão aos meus pais Luiz e Lúcia, aos meus irmãos Camila e Rafael, a minha afilhada Flávia e minha namorada Jackeline que sempre me apoiaram com amor, carinho e compreensão acreditando incondicionalmente no meu êxito;

- Ao meu orientador, Prof. Dr. Aldo Eloizo Job, pela forma extremamente profissional e amiga que conduziu os trabalhos, pela credibilidade, confiança e apoio incondicional que me proporcionou tranquilidade nos bons e menos bons momentos, além das frutíferas discussões científicas em torno dos resultados;

- Aos integrantes do Laboratório de Tecnologia da Borracha - UNESP: Eng. Eduardo, Elton, Renivaldo, Leandra, Flávio, Jaguar, Deuber, Nelissa, Maiza, Carol e demais integrantes. O apoio de todos, não só profissionalmente como também no âmbito da amizade, somou de forma significativa para a conclusão deste trabalho;

- Aos integrantes do Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais/LaCCeF - UNESP, Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre, Prof. Dra Silvania Lanfredi e demais integrantes, por toda a ajuda, confiança e apoio em mim depositada. Este laboratório me recebeu de braços abertos em 2007 e os laços continuam ativos até hoje;

- A mis directores de tesis en la Universidad de Valladolid – UVa, Prof. Dr. José Antonio de Saja-Saéz y Prof. Dr. Miguel-Ángel Rodrigues-Pérez y a todo el staff del Laboratorio de Materiales Celulares – CELLMAT por la receptividad, acogida y amabilidad con que fui recibido en 2010/11 en Valladolid/España;

- The staff of the Materials and Surface Science Group - MSSG by receiving me at the University of Windsor in Windsor/Canada and it supplied me in all moments during my stage in Canada. I would like to register my thanks for my friends from the "Science Without Borders Program" and Withgift house that always helped me, welcomed me unreservedly and provided me undreamed moments;

- Aos professores: Dr. Paulo Noronha Lisboa-Filho, Dra. Mariselma Ferreira, Dr. Silvio Rainho, Dr. Miguel-Ángel, Dr. José De Saja, Dr. Eduardo Ribeiro e Dr. José Renato por participarem do meu "Exame Geral de Qualificação" e/ou "Defesa Pública de Doutorado" com significativas discussões e sugestões para o aprimoramento desta tese. Em especial ao

Prof. Dr. Paulo Noronha, Andressa (POSMAT) e Juvanir (DFQB) que acompanharam minha trajetória desde o mestrado e nunca mediram esforços para nos ajudar;

- Aos meus tios, tias, padrinho, primos, primas, namorada e amigos de Dourados, Presidente Prudente, Campo Grande, Valladolid/ESP e Windsor/CAN, que sempre me apoiaram e me ajudaram nessa jornada. O auxílio deles foi fundamental principalmente nos momentos iniciais desse novo trabalho;

- A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, processo 2009/00523-8, pelo apoio financeiro indispensável para a realização do trabalho, formação de recursos humanos, início de várias colaborações entre laboratórios e divulgação nacional e internacional dos principais resultados científicos alcançados;

- A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal em Nível Superior – CAPES, Programa de Doutorado com Estágio no Exterior – PDDE, processo BEX 5129/09-5 pelo financiamento do doutorado sanduiche em colaboração com a Universidade de Valladolid/UVa na Espanha que culminou com a celebração do convênio de co-tutela para a obtenção titulação de doutor em ambas as universidades;

- Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT, Pró-Reitoria de Pós-Graduação - PROPG/UNESP e as redes Nanobio, Nanobiomed e INEO que colaboraram financeiramente para a participação em congressos e para missão de trabalho realizada na University of Windsor - UW/Canadá e Massachusetts Institute of Technology - MIT/Estados Unidos.

EPÍGRAFE

*Brasil, de amor eterno seja símbolo
O lábaro que ostentas estrelado,
E diga o verde-louro dessa flâmula
Paz no futuro e glória no passado*

*Mas, se ergues da justiça a clava forte,
Verás que um filho teu não foge à luta,
Nem teme, quem te adora, a própria morte.*

*Terra adorada...
Entre outras mil, es tu, Brasil,
Ó Pátria amada!
Dos filhos deste solo és mãe gentil,
Pátria amada,
Brasil!*

(Hino Nacional Brasileiro)
(Letra: Joaquim Osório Duque Estrada)

RESUMO

BELLUCCI, F. S., **Preparação e caracterização de nanocompósitos multifuncionais obtidos com nanopartículas ferroelétricas e paramagnéticas em filmes de borracha natural**. 2013. 185f. Tese (Doutor em Ciências e Tecnologia de Materiais e Ciências Físicas) - UNESP e UVa, Presidente Prudente, 2013.

Nanocompósitos são materiais multifásicos em que pelo menos uma das fases constituintes tem dimensão inferior a 100 nm. Tais materiais têm despertado interesse científico e tecnológico devido ao seu caráter multifuncional e potencial para realizar únicas combinações de propriedades inatingíveis com materiais tradicionais. Este trabalho teve como objetivo desenvolver uma metodologia para a preparação de nanocompósitos funcionais e multifuncionais a base de borracha natural vulcanizada com diversas concentrações de nanopartículas cerâmicas ferroelétricas de niobato de potássio estrôncio $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) e paramagnéticas de ferrita de níquel-zinco $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF). As nanopartículas foram sintetizadas pela rota química denominada Método Poliol Modificado obtendo-se partículas com geometria aproximadamente esférica e tamanho igual a 15 nm para a fase niobato e 10 nm para a fase ferrita. Foram produzidos nanocompósitos vulcanizados utilizando um sistema de vulcanização a base de enxofre e um processo de prensagem a quente, *hot pressing*, com parâmetros determinados via ensaios de reometria. Ensaio mecânicos de tensão/deformação e tensão/compressão foram realizados e efeitos de reticulação combinados com efeitos de superfície das nanopartículas ocasionaram propriedades mecânicas 20% superiores frente as da borracha natural vulcanizada. Foi iniciado o desenvolvimento de quatro potenciais aplicações para os compósitos e nanocompósitos a base de borracha natural vulcanizada e os resultados preliminares são encorajadores. A saber: (i) Modulação das propriedades mecânicas dos compósitos utilizando campo magnético; (ii) Utilização dos nanocompósitos ferroelétricos e paramagnéticos como agentes de modulação do desenvolvimento de colônias de *Leishmaniose brasiliense*; (iii) Emprego de uma nova metodologia de espumação para borracha natural vulcanizada; e (iv) Espumas de amido biodegradável para produção de bandejas para o setor alimentício reforçadas por borracha natural vulcanizada.

Palavras-chave: Nanopartículas ferroelétricas, Nanopartículas paramagnéticas, Borracha natural vulcanizada, Nanocompósitos ferroelétrico, Nanocompósito paramagnético, Caracterização estrutural, térmica, mecânica e biológica e Aplicações tecnológicas.

ABSTRACT

BELLUCCI, F. S., **Preparation and characterization of multifunctional nanocomposites obtained with ferroelectric and paramagnetic nanoparticles in natural rubber films.** 2013. 185s. Thesis (Doctor in Science and Technology of Materials and Physics Science) - UNESP and UVA, Presidente Prudente, 2013.

Nanocomposites are multiphase materials in which at least one of the constituent phases is made up of nanoparticles with size less than 100 nm. These materials have attracted scientific and technological interest because its multifunctionality and the possibility of unique combinations of properties not attainable with traditional materials. This present work is intended to develop a methodology for preparation of functional and multifunctional nanocomposites of vulcanized natural rubber with different concentrations of ferroelectric ceramic nanoparticles of strontium potassium niobate $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) and paramagnetic nickel-zinc ferrite $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF). The nanoparticles were synthesized using a chemical approach termed Modified Polyol Method, allowing the production of particles with approximately spherical geometry and size equal to 15 nm for the niobate phase and 10 nm for the ferrite phase. Using a cure system based on sulfur, vulcanized nanocomposites are produced using a process of hot pressing with parameters determined by rheometer test. Mechanical tests were carried out and stress/strain and tension/compression curves are discussed. A combined effect between cross-linking and surface effects of nanoparticles caused an increase of about 20% in the mechanical properties of the nanocomposites when compared with the vulcanized natural rubber. Four potential applications for the composites and nanocomposites based on vulcanized natural rubber are explored, and the results are encouraging. They are: (i) Modulation of mechanical properties of the composites by constant magnetic field; (ii) Utilization of ferroelectric and paramagnetic nanocomposites as modulation agent in *Leishmaniasis* parasites colonies, (iii) Employment of a new foam methodology for vulcanized natural rubber; and (iv) Using of biodegradable starch foam to prepare trays for the food industry reinforced by vulcanized natural rubber.

Keywords: Ferroelectric nanoparticles, Paramagnetic nanoparticles, Vulcanized natural rubber, Ferroelectric nanocomposites, Paramagnetic nanocomposites, Structural, thermal, mechanical and biological characterization and Technological applications.

RESUMEN

BELLUCCI, F. S., **Preparación y caracterización de nanocompuestos multifuncionales obtenidos con nanopartículas ferroeléctricas y paramagnéticas en películas de caucho natural**, 2013. 185f. Tesis (Doctor en Ciencias y Tecnología de Materiales y Ciencias Físicas) - UNESP y UVa, Presidente Prudente, 2013.

Los nanocompuestos son materiales multifásicos en lo que al menos una de las fases constituyentes tienen un tamaño inferior a 100 nm. Estos materiales han atraído el interés científico y tecnológico debido a su multifuncionalidad y la posibilidad de alcanzar combinaciones únicas relacionadas con propiedades que no se puede realizar con materiales tradicionales. La presente investigación tuvo como objetivo desarrollar una metodología para la preparación de nanocompuestos funcionales y multifuncionales a partir de caucho natural vulcanizado combinado con distintas concentraciones de nanopartículas de cerámicas ferroeléctricas de niobato de potasio y estroncio $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) y de una cerámica paramagnética con base níquel-zinc denominada ferrita $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF). Las nanopartículas fueron sintetizadas por una ruta química llamada “Método del Poliol Modificado” y fueron obtenidas con una geometría aproximadamente esférica y tamaño igual a 15 nm para la fase niobato y 10 nm para la fase ferrita. Los nanocompuestos vulcanizados se prepararon mediante mezclado en caliente y prensado en condiciones previamente optimizadas mediante ensayos de reometría. Se realizaron ensayos mecánicos tipo esfuerzo/deformación y compresión/deformación demostrándose que los efectos combinados de los enlaces cruzados y los efectos de superficie de las nanopartículas fueron los responsables de un aumento del 20% en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos versus las propiedades del caucho vulcanizado. Por otra parte se puso a punto, con satisfactorios resultados, el desarrollo de las siguientes cuatro potenciales aplicaciones para compuestos y nanocompuestos: (i) Modulación de las propiedades mecánicas de los compuestos bajo campo magnético; (ii) Utilización de los nanocompuestos ferroeléctricos y paramagnéticos como agentes de modulación en las colonias de parásitos de *Leishmaniasis*; (iii) Empleo de una nueva metodología de espumación para el caucho natural vulcanizado; y (iv) Preparación de materiales espumados con base almidón biodegradable y caucho natural, para la fabricación de bandejas utilizables en el sector industrial de la alimentación.

Palabras clave: Nanopartículas ferroeléctricas, Nanopartículas paramagnéticas, Caucho natural vulcanizado, Nanocompuestos ferroeléctricos, Nanocompuestos paramagnéticos, Caracterización estructural, térmica, mecánica y biológica e Aplicaciones tecnológicas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Temperatura de transición vítrea (a) y temperatura de estabilidad térmica (b) para el caucho natural vulcanizado y para los nanocompuestos ferroeléctricos NR/KSN y magnéticos NR/NZF, en función de la concentración de nanopartículas.	33
Figura 1.2. Curvas de histéresis magnética (a) y ampliación de las curvas de histéresis magnética en la región de bajos campos (b). Las curvas se han determinado a temperatura ambiente, para los nanocompuestos de ferrita con diferentes concentraciones de nanopartículas.	34
Figura 1.3. Curvas esfuerzo/compresión para los materiales NR/NZF sin (a) y con (b) campo magnético (H), respectivamente. Se presenta también una ampliación de estos resultados a bajas deformaciones entre 0 y 50%	36
Figura 1.4. Cinéticas de crecimiento poblacional de promastigotas de <i>Leishmania Braziliensis</i> (LB) en las muestras de caucho natural vulcanizado y nanocompuestos de KSN y NZF ,con distintas concentraciones de nanopartículas y muestra de control. Se ilustran también comparaciones morfológicas de los parásitos visualizadas por microscopia óptica.	38
Figura 1.5. Fotografías de la espuma de caucho natural vulcanizado preparadas utilizando un proceso de moldeio asistido por temperatura: Vista frontal (a), vista de la sección transversal y su respectiva micrografía por Microscopía electrónica de barrido (c). Crédito: Leandra Oliveira Salmazo.	39
Figura 1.6. (a) Imagen comparativa entre los diversos tipos de almidones espumados, utilizando agua destilada y solución salina de NaCl ($\eta = 3M$) como agente plastificante. (b) Imagen de la mejor muestra obtenida: almidón de trigo plastificado con la solución salina. (c) y (d) Imágenes de microscopia óptica de las celdas de la espuma de almidón de trigo (b). Crédito: Propio autor.	41
Figura 3.1. (a) Representação da estrutura de uma cela unitária tipo perovskita abaixo da temperatura de Curie. (b) Representação da vista lateral do octaedro BO_6 no qual o átomo B está deslocado da posição central ao longo do eixo “c” originando a não coincidência entre os centros de cargas positivas e negativas ^[33] . Créditos: Próprio autor.	50
Figura 3.2. Representação do óxido niobato de potássio e estrôncio $KSr_2Nb_5O_{15}$ com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze. Destacados na figura os sítios pentagonais ocupado por átomos de potássio (K^{1+}), os sítios tetragonais ocupados por átomos de estrôncio (Sr^{2+}) e os sítios trigonais que estão vacantes. Crédito: Próprio autor.....	52
Figura 3.3. Ilustração do comportamento de um material paramagnético sem aplicação (a) e com aplicação de um campo magnético externo (b). As flechas representam o momento de dipolo magnético atômico.....	54

Figura 3.4. Representação do óxido ferrita de níquel-zinco $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com estrutura tipo espinélio inverso. Destacados na figura os sítios octaédrais FeO_6 ou NiO_6 em azul e os sítios tetraédrais FeO_4 ou ZnO_4 em vermelho. Crédito: Próprio autor.	56
Figura 3.5. Representação do monômero tetrafluoretileno e do mero do politetrafluoretileno com “n” unidades de repetição. O polímero politetrafluoretileno, comercialmente conhecido como teflon, pode ser sintetizado por um processo de polimerização por adição.	59
Figura 3.6. Representação estrutural do monômero e do mero de alguns homopolímeros e copolímero com “n” unidades de repetição. Tais polímeros podem ser sintetizados via processos de polimerização por adição e condensação.	60
Figura 3.7. Representação da estrutura química do polímero Poli(<i>cis</i> -1,4-isopreno) ou $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, conhecido como borracha natural, formado por reação de polimerização tipo adição e cuja a massa molecular média está entre 600.000 e 950.000 g/mol.	62
Figura 3.8. Representação da reação química de vulcanização para a borracha natural (poli(<i>cis</i> -1,4-isopreno)) utilizando um sistema de vulcanização a base de enxofre (S_8) produzindo ligações cruzadas ou <i>crosslinks</i> entre as cadeias isoprênicas.	65
Figura 3.9. Representação de uma típica curva de vulcanização torque <i>versus</i> tempo a partir da qual obtêm-se o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}). Designados por "a", "b", "c" e "d" os principais estágios do processo de vulcanização em função do tempo. Crédito: próprio autor.	66
Figura 3.10. Representação de três modelos de compósitos ideais submetidos a uma tensão unidimensional (σ) aplicada de forma: (a) paralela as fibras de reforço, (b) perpendicular as fibras de reforço e (c) compósito tipo agregado submetido a uma tensão. Crédito: próprio autor.	68
Figura 5.1. Representação do ciclo térmico de pré-calcinação das fases cerâmicas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Para o pó ferroelétrico foi utilizada atmosfera oxidante enquanto para o pó paramagnético foi utilizado atmosfera inerte de N_2 . Crédito: próprio autor.	75
Figura 5.2. Representação do ciclo térmico de calcinação para as fases cerâmicas. A temperatura final de calcinação para ambas as fases foi 450°C , porém para o óxido $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, linha azul, foi utilizada atmosfera de N_2 enquanto para o óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, linha vermelha, foi utilizado atmosfera de ar. Crédito: próprio autor.	77
Figura 5.3. Fluxograma da preparação das fases cerâmicas ferroelétrica $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e paramagnética $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ através do Método Poliol Modificado. Em azul os reagentes de partida da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e em vermelho os reagentes de partida da fase $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Crédito: próprio autor.	77

Figura 5.4. Fotografia: Plantação de seringueira espécie <i>Hevea brasiliensis</i> (a), processo de coleta do látex utilizando o método da sangria com detalhe para o recipiente de armazenamento (b) e borracha natural seca tipo “Crepe Claro Brasileiro – CCB” (c). Crédito: próprio autor.....	78
Figura 5.5. Fotografias: Misturador de câmara aberta da marca Makintec comercialmente conhecido como calandra (a) e prensa uniaxial com sistema de aquecimento automatizado (b). Crédito: próprio autor.	79
Figura 5.6. Organograma de sistematização das amostras produzidas: Borracha natural vulcanizada (NR), nanocompósitos funcionais ferroelétricos (NR/KSN), nanocompósitos funcionais magnéticos (NR/NZF) e nanocompósitos multifuncionais ferroelétrico/magnético (NR/KSN/NZF).	80
Figura 5.7. Fotografia: Filmes finos com espessura igual a 200 µm (a, b, c e d) e membranas com espessura igual a 2 mm (e, f, g e h) de NR, NR/NZF, NR/KSN e NR/KSN/NZF com 5 phr de nanopartículas, respectivamente. Crédito: próprio autor.....	81
Figura 5.8. Representação gráfica do ensaio mecânico tipo tensão/compressão assistido por campo magnético realizado com as amostras magnéticas NR/NZF. O campo magnético uniforme foi gerado a partir de ímãs comerciais.	90
Figura 6.1. Curva termogravimétrica (TG) e primeira derivada da função perda de massa (DTG) no intervalo de temperatura entre 25 e 800°C para os pós precursores das fases cerâmicas ferroelétrica $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (a) e paramagnética $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (b).	94
Figura 6.2. Espectros FTIR entre 4000 e 400 cm^{-1} das fases ferroelétrica $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (a) e paramagnética $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (b) nanométricas sintetizadas pelo Método Poliol Modificado e calcinadas a 450°C.....	95
Figura 6.3. Espectro Raman entre 3200 e 200 cm^{-1} das nanopartículas cerâmicas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinadas a 450°C (curva azul) e 1150°C (curva laranja) (a) e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada a 450°C (curva vermelho escuro) (b). Em detalhe, a região do espectro com número de onda entre 700 e 150 cm^{-1} . Laser utilizado: $\lambda = 785 \text{ nm}$ e potência do laser: 9,6 mW (50% da potência máxima do laser).	97
Figura 6.4. Difrátogramas de raios X: (a) fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, calcinado na temperatura de 450°C, junto aos dados experimentais, colunas da ficha de identificação JCPDS – 34-0108 e (b) fase $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, calcinado na temperatura de 450°C, junto aos dados experimentais, colunas da ficha de identificação JCPDS – 08-0234.	99
Figura 6.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) a temperatura ambiente de 25°C das nanopartículas ferroelétricas KSN [(a) e (b)] e paramagnética NZF [(c) e (d)], calcinadas a 450°C e em diferentes magnitudes de ampliação.....	100

Figura 6.6. Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) geradas a partir dos dados de amplitude, elevação superficial e deflexão do ângulo de fase para as nanopartículas ferroelétricas KSN (a) e paramagnéticas NZF (b). À direita, detalhes sobre o contorno de grão e a projeção tridimensional das nanopartículas.....	102
Figura 6.7. Curva de histerese magnética a temperatura ambiente de 25°C para as nanopartículas de ferrita de níquel-zinco com estequiometria $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada a 450°C por duas horas. Em detalhe a região de baixo campo magnético e indicações do M_s , M_R e H_C	103
Figura 6.8. Curvas reométricas à temperatura constante de 150°C para obtenção do tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) para a borracha natural (a) e para o nanocompósito ferroelétrico NR/KSN-1phr (b).	106
Figura 6.9. Intensidade dipolar residual normalizada em função do tempo de relaxação das interações dipolares para a borracha natural vulcanizada e para os nanocompósitos ferroelétricos NR/KSN (a) e magnéticos NR/NZF (b) com diferentes concentrações de nanopartículas e a distribuição da intensidade da interação dipolar residual (c) monitorada por RMN.	108
Figura 6.10. Espectro de absorção na região do infravermelho entre 3500 a 500 cm^{-1} a temperatura ambiente de 25°C para a borracha natural seca (crepe) sem os agentes vulcanizantes. Em detalhe, um mero da borracha natural, poli(<i>cis</i> -1,4-isopreno).	110
Figura 6.11. Espectros FTIR entre 3200 a 500 cm^{-1} realizado a temperatura ambiente de 25°C para a borracha natural vulcanizada e para os nanocompósitos funcionais NR/KSN (a), NR/NZF (b) contendo diferentes concentrações de nanopartículas.	111
Figura 6.12. Espectro Raman entre 3200 e 200 cm^{-1} dos nanocompósitos ferroelétricos NR/KSN (a) e magnéticos NR/NZF (b) em função da concentração de nanopartículas. O comprimento de onda do laser utilizado foi 785nm e a potência igual 9,6 mW (50% da potência máxima do laser).	113
Figura 6.13. Difratogramas de raios X da borracha natural vulcanizada e dos nanocompósitos contendo nanopartículas em diferentes concentrações de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (a) e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (b). Redução percentual da área do halo em função da concentração de nanopartículas (c).	115
Figura 6.14. Modelo da estrutura da borracha natural vulcanizada, em específico, para regiões de intercruzamento entre as cadeias isoprênicas. Entre as cadeias isoprênicas sugere-se a presença das nanopartículas com atividade de superfície.	117
Figura 6.15. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra, representação da cadeia polimérica e espectro de EDX para a borracha natural vulcanizada (a), nanocompósito ferroelétrico NR/KSN-1phr (b) e nanocompósito magnético NR/NZF-1phr (c).	118

Figura 6.16. Imagens de MEV dos nanocompósitos a base de borracha natural vulcanizada com 5, 20 e 50 phr de nanopartículas ferroelétricas de KSN [(a), (b) e (c)] e paramagnéticas de NZF [(d), (e) e (f)].....	120
Figura 6.17. Imagens obtidas utilizando a técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) para: borracha natural vulcanizada (a), nanocompósito ferroelétrico NR/KSN-10phr (b) e nanocompósito magnético NR/NZF-10phr (c) realizadas diretamente sobre a superfície das amostras e suas respectivas projeções tridimensionais.	123
Figura 6.18. Curvas termogravimétricas para NR/KSN (a) e NR/NZF (b). <i>Inset</i> , a massa residual em função da concentração de nanopartículas. Evolução da estabilidade térmica dos nanocompósitos (c) em função da concentração de nanopartículas.	124
Figura 6.19. Primeira derivada da função perda de massa entre 40°C e 860°C para a borracha natural vulcanizada e para os nanocompósitos NR/KSN (a) e NR/NZF (b). Em destaque a região entre 300 e 490°C na qual observa-se em detalhe o pico de máxima perda de massa.	125
Figura 6.20. Curvas de DSC para a borracha natural vulcanizada e para os nanocompósitos NR/KSN (a) e NR/NZF (b). Em destaque, a região de alteração na linha de base, característico da transição vítrea em materiais poliméricos.....	126
Figura 6.21. Temperatura de transição vítrea (T_g) (a) e constante dielétrica (b) obtida a temperatura ambiente de 25°C e frequência de 100 kHz para a NR e os nanocompósitos NR/KSN e NR/NZF em função da concentração de nanopartículas.	127
Figura 6.22. Componentes real [$Z'(\omega)$] e imaginária [$Z''(\omega)$] da impedância normalizadas pelo fator geométrico em função da frequência para os nanocompósitos NR/KSN (a) e (c) e NR/NZF (b) e (d), respectivamente. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente de 25°C com as amostras submetidas a pressão uniaxial de 0,0038 kgf/m entre os eletrodos.	130
Figura 6.23. Evolução do parâmetro elétrico "Fator de Qualidade Q" obtido calculando o recíproco da função tangente das perdas [$Q = (\tan\delta)^{-1}$] para a borracha natural vulcanizadas e para os nanocompósitos funcionais NR/KSN (a) e NR/NZF (b) em função da frequência de medida entre 1 Hz e 2,5 kHz.....	132
Figura 6.24. Componente real [$\epsilon'(\omega)$] (a) e (b) e imaginária [$\epsilon''(\omega)$] (c) e (d) da permissividade dielétrica em função do logaritmo da frequência para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos NR/KSN e NR/NZF. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente de 25°C e com as amostras submetidas a pressão uniaxial de 0,0038 kgf/m. Em detalhes, o processo de relaxação tipo chaveamento em 64 Hz.....	133
Figura 6.25. Ciclos de histerese ferroelétrica campo elétrico (kV/mm) versus polarização ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), a temperatura ambiente de 25°C e frequência de 1 kHz para a borracha natural vulcanizada (a) e nanocompósito funcional NR/KSN-10phr (b). Os campos elétricos utilizados foram 0,6, 1,5, 2,4, 3,0 e 3,5 kV/mm.	135

Figura 6.26. Curvas de histerese magnética (a) e ampliação das curvas de histerese magnética na região de baixos campos (b) para os nanocompósitos de ferrita de níquel-zinco com diferentes concentrações de partículas.....	136
Figura 6.27. (a) Representação do ensaio magnético tipo VSM realizado sobre os nanocompósitos magnéticos NR/NZF com diferentes ângulos entre o campo magnético (H) e o vetor normal (n) a superfície da amostra. Ciclos de histerese magnética para o nanocompósito magnético NR/NZF-1phr realizados com os ângulos de 0, 45, 90 e 135° entre o H e n	138
Figura 6.28. Evolução do parâmetro dureza superficial tipo Shore A em função da concentração de nanopartículas para os nanocompósitos NR/KSN e NR/NZF. Os pontos representam os valores teóricos enquanto a linha contínua representa o ajuste teórico obtido a partir de uma função polinomial de grau 3.....	139
Figura 6.29. Curvas tensão/deformação para a borracha natural vulcanizada NR e para os nanocompósitos NR/KSN (a) e NR/NZF (b). Em destaque a região de baixas deformações e região elástica. Evolução dos parâmetros Tensão (UTS) e Deformação (ϵ_r) à Ruptura para os nanocompósitos NR/KSN e NR/NZF.....	141
Figura 6.30. Ensaios mecânicos tipo tensão/compressão entre 0 e 75% para a borracha natural vulcanizada e para os nanocompósitos funcionais NR/KSN (a) e NR/NZF (b) com diferentes concentrações de nanopartículas. Em destaque, a região de baixa compressão entre 0 e 50%.	143
Figura 7.1. Curvas tensão/compressão para NR/NZF sem campo magnético (a) e com campo magnético (b). Evolução do tensão para compressões constantes de 25, 50, 70 e 75% em função da concentração nanopartículas na ausência (c) e na presença (d) de campo magnético constante.....	147
Figura 7.2. Representação do ensaio mecânico de compressão assistido por campo magnético com a análise vetorial das forças que atuam no sistema. A ilustração a esquerda representa o ensaio mecânico tradicional sem campo magnético enquanto a ilustração a direita representa o ensaio mecânico assistido por campo magnético.	148
Figura 7.3. Viabilidade celular na presença de nanopartículas ferroelétricos (a), magnéticas (b) e seus respectivos elementos constituintes em função da concentração de partículas presentes no meio de cultura. Foram utilizadas células de mamífero tipo Vero que foram cultivadas na presença das partículas.....	150
Figura 7.4. Viabilidade celular na presença de borracha natural vulcanizada, nanocompósitos ferroelétricos NR/KSN (a) e magnéticos NR/NZF (b) em função da concentração de amostra no meio celular. Em detalhe as imagens geradas por microscopia óptica das células expostas e não expostas aos nanocompósitos. Foram utilizadas células de mamífero tipo Vero que foram cultivadas na presença de nanocompósitos.	152

Figura 7.5. Cinéticas de crescimento populacional da colônia de parasitas da <i>Leishmania braziliensis</i> (LB) exposta às amostras de borracha natural vulcanizada e nanocompósitos NR/KSN (a) e NR/NZF (b). Em destaque, a comparação morfológica dos parasitas via microscopia óptica.	153
Figura 7.6. Fotografias da espuma de borracha natural vulcanizada preparada utilizando o processo de moldeio assistido por temperatura: Vista frontal (a), vista da secção transversal (b) e vista da secção longitudinal sob tração e suas respectivas micrografias por MEV. Crédito: Leandra Oliveira Salmazo.	158
Figura 7.7. (a) Ciclos de histerese mecânica, modo tensão/compressão entre 0 e 70%, para a espuma de borracha natural vulcanizada e para a espuma de borracha natural comercial. (b) Evolução do coeficiente de absorção sonora (α) em função da frequência entre 0 e 4 kHz para a espuma de borracha natural vulcanizada e para a espuma de borracha natural reportada na literatura ^[111]	159
Figura 7.8. (a) Imagem comparativa entre os diversos tipos de amidos espumados utilizados água destilada e solução salina de NaCl como agente plastificante. (b) Imagem da melhor amostra obtida: amido de trigo plastificado com solução salina. (c) e (d) Imagens de microscopia óptica das células da espuma de amido (b).....	162
Figura 7.9. Imagem das amostras de amido plastificado puro (a), amido plastificado com 1% (b), 3% (c) e 5% (d) de borracha natural vulcanizada. Em detalhe na parte inferior direita de cada imagem estão seus respectivos testes para determinar o ângulo de contato médio (θ_c). Crédito: Próprio autor.	164

LISTA DE TABELAS

Tabla 1.1. Lista con los nombres, fórmula química y pureza de los materiales utilizados en la preparación de las nanopartículas ferroeléctricas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, magnéticas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y de los nanocompuestos funcionales a base de caucho natural vulcanizado.	30
Tabla 1.2. Relación de equivalencia entre la concentración de nanopartículas de KSN y NZF en "phr", porcentual en masa y porcentual en volumen que fueron utilizadas en las formulaciones de los nanocompuestos funcionales NR/KSN y NR/NZF.	31
Tabla 1.3. Valores de magnetización de saturación (M_S) experimental y teórica, permeabilidad magnética (μ_i) y magnetización remanente (M_R) para los nanocompuestos NR/NZF con distintas concentraciones de nanopartículas de ferrita. El error del equipo es $\pm 1,5\%$	34
Tabla 1.4. Comparación entre los módulos de compresión a 50%, 70% y 75% para los nanocompuestos NR/NZF con ausencia y presencia de campo magnético uniforme y distintas concentraciones de nanopartículas.	36
Tabela 3.1. Lista de valores para a constante dielétrica (ϵ_r) a 1 MHz e 25°C para alguns policátions complexos e sinterizados com estrutura tetragonal tungstênio bronze. Em destaque, a constante dielétrica para a fase cerâmica niobato de potássio estrôncio.	52
Tabela 3.2. Lista de valores para permeabilidade magnética relativa obtida a 25°C para alguns materiais paramagnéticos.	54
Tabela 3.3. Lista de valores para a permeabilidade magnética relativa obtida a temperatura ambiente de 25°C para ferritas de Ni-Zn com diferentes estequiometrias. Em destaque, a permeabilidade magnética relativa da ferrita com estequiometria $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	57
Tabela 3.4. Lista dos constituintes de cada fase do látex recém coletado e seus respectivos valores percentuais médios: fase borracha e fase não borracha ou soro. Tais valores dependem das condições climáticas de extração, bem como da espécie e clone da seringueira.	63
Tabela 3.5. Lista com os componentes, fórmula química e quantidades utilizadas em uma formulação modelo empregando um sistema de vulcanização a base de enxofre (S_8) para a borracha natural sugerida pela Divisão de Química da Borracha da Sociedade Americana de Química.	66
Tabela 5.1. Lista com os nomes, fórmula química e pureza dos materiais utilizados na preparação das nanopartículas ferroeléctricas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, paramagnéticas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e dos nanocompósitos funcionais a base de borracha natural vulcanizada.	74
Tabela 6.1. Lista de atribuições tentativas para as bandas vibracionais de FTIR das nanopartículas de niobato de potássio estrôncio $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e nanopartículas de ferrita de níquel-zinco $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinadas a 450°C.	96

Tabela 6.2. Lista com os valores para o parâmetro tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), tempo para 10% de vulcanização (t_{10}) e taxa percentual de vulcanização (CRI) para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos funcionais.	107
Tabela 6.3. Lista de atribuições tentativas para as bandas vibracionais de FTIR observadas nos espectros dos nanocompósitos funcionais NR/KSN e NR/NZF com diferentes concentrações de nanopartículas.	112
Tabela 6.4. Lista a distribuição percentual estimada das fases cerâmicas KSN e NZF na superfície dos nanocompósitos NR/KSN e NR/NZF em função do diâmetro das nanopartículas e o valor percentual da superfície do nanocompósito recoberta pelas nanopartículas.	121
Tabela 6.5. Lista os valores de rugosidade superficial obtidos a partir das imagens de AFM, modo elevação, para a borracha natural vulcanizada (NR) e para os nanocompósitos NR/KSN e NR/NZF.	122
Tabela 6.6. Lista os valores da temperatura de transição vítrea (T_g), a permissividade dielétrica (ϵ), energia de ativação (E_a), variação da entropia do sistema (ΔS) e variação da entalpia de reação (ΔH), para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos funcionais.	128
Tabela 6.7. Lista de valores de magnetização de saturação (M_s) experimental e teórico, permeabilidade magnética (μ_i) e magnetização remanescente (M_R) para os NR/NZF com diferentes concentrações de nanopartículas de ferrita. Imprecisão do equipamento: $\pm 1,5\%$	136
Tabela 6.8. Lista de valores de magnetização de saturação (M_s) experimental para a borracha natural vulcanizada e para os nanocompósitos magnético NR/NZF realizados com os ângulos de 0, 45, 90 e 135° entre o campo magnético (H) e o vetor normal (n).	138
Tabela 6.9. Lista com os valores para os parâmetros Módulo de Young, Tensão (UTS) e Deformação (ϵ_r) à Ruptura para a borracha natural vulcanizada (NR), nanocompósitos NR/KSN e NR/NZF com diferentes concentrações de nanopartículas.	141
Tabela 6.10. Lista com os valores dos módulos de compressão a 50%, 70% e 75% para NR, NR/KSN e NR/NZF com diferentes concentrações de nanopartículas. Em destaque, a diferença percentual entre os módulos de compressão ($\Delta\%$).	143
Tabela 7.1. 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 diferentes concentrações de nanopartículas.	147
Tabela 7.2. Lista de valores para os parâmetros de desenvolvimento populacional das colônias de promastigotas de <i>Leishmania braziliensis</i> (LB) expostas às amostras de borracha natural vulcanizada e nanocompósitos com diferentes concentrações de nanopartículas.	154
Tabela 7.3. Lista de valores para os parâmetros Ângulo de Contato Médio ($^\circ$), Módulo de Young (kPa) e a Tensão de Ruptura (MPa) para as amostras de amido plastificado puro e amido reforçado com concentrações entre 1 e 5% de borracha natural vulcanizada.	165

LISTA DE SÍMBOLOS

2θ	Ângulo de Bragg
Θ	Ângulo de descentralização do semicírculo de impedância
A	Átomo no vértice do tetraedro na estrutura perovskita
B	Átomo no centro do octaedro na estrutura perovskita
$Z''(\omega)$	Componente imaginária da impedância
$\varepsilon''(\omega)$	Componente imaginária da permissividade dielétrica
$Z'(\omega)$	Componente real da impedância
$\varepsilon'(\omega)$	Componente real da permissividade dielétrica
ε	Constante ou permissividade dielétrica do meio
K	Fator de forma ou constante de proporcionalidade
Λ	Fator Geométrico
NZF	Ferrita de níquel-zinco com estequiometria $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
x_1	Fração volumétrica de partículas
x_2	Fração volumétrica do meio hospedeiro
ω	Frequência angular
Hz	Hertz
$Z^*(\omega)$	Impedância
hkl	Índices de Miller
β	Largura do pico a meia altura
MHz	Megahertz
γ	Microdeformação da rede
$ Z''(\omega) $	Módulo da impedância
KSN	Niobato de potássio estrôncio com estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$
Ωm	Ohms vezes metro
j	Operador número complexo
a	Parâmetro de rede
b	Parâmetro de rede
c	Parâmetro de rede
μ_0	Permeabilidade magnética do vácuo
μ_r	Permeabilidade magnética relativa
$\varepsilon^*(\omega)$	Permissividade dielétrica

ϵ_0	Permissividade dielétrica do vácuo
ϵ_r	Permissividade dielétrica relativa
R	Resistência
R_0	Resistência estática
R_∞	Resistência infinita
A'	Sítio pentagonal da estrutura TTB
B'	Sítio tetragonal da estrutura TTB
C'	Sítio trigonal da estrutura TTB
D	Elemento di-valente que ocupa o sítio tetraedral da estrutura espinélio
E	Elemento tri-valente que ocupa o sítio octaedral da estrutura espinélio
t_c	Tamanho de cristalito
TTB	Tetragonal tungstênio bronze

ESTRUTURA DO DOCUMENTO

Esta tese é resultado de um projeto de pesquisa desenvolvido entre 2009 e 2012 no Laboratório de Tecnologia da Borracha na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP em parceria com o Laboratorio de Materiales Celulares da Universidad de Valladolid – UVa na Espanha. Em decorrência desta parceria e da realização satisfatória do estágio na UVa foi celebrado em comum acordo um convênio específico de co-tutela para a obtenção do título de doutor por ambas as instituições, UNESP processo nº 2065/46/01/11-FC-Ba e UVa processo nº 266019.

Para atender os termos vigentes na “Resolução UNESP nº68” de 27 de novembro de 2008 que regulamenta os convênios de co-tutela na UNESP, em especial a cláusula quarta, e os termos vigentes na "Normas Reguladoras del Tercer Ciclo. Resolución del 30 de marzo de 1999 (B.O.C. y L. del 11 de junio de 1999)" que regulamenta os convênios de co-tutela na UVa foi adicionado o capítulo intitulado “Resumen Extendido en Castellano” que apresenta um resumo expandido da tese em língua Castellana uma vez que a tese também será depositada na Universidad de Valladolid. Desta forma, esta tese passa a conter os seguintes capítulos:

- 1º Capítulo – Resumen Extendido en Castellano;
- 2º Capítulo – Introdução;
- 3º Capítulo – Revisão Bibliográfica;
- 4º Capítulo – Objetivos;
- 5º Capítulo – Materiais e Métodos;
- 6º Capítulo – Resultados e Discussões;
- 7º Capítulo – Conclusões;
- 8º Capítulo – Potenciais Aplicações;
- 9º Capítulo – Perspectivas Para Trabalhos Futuros;
- 10º Capítulo – Referências Bibliográficas;

SUMÁRIO

RESUMO.....	VII
ABSTRACT	VIII
RESUMEN	IX
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XVII
LISTA DE SÍMBOLOS	XIX
ESTRUTURA DO DOCUMENTO.....	XXI
1º CAPÍTULO – RESUMEN EXTENDIDO EN CASTELLANO.....	26
1.1 INTRODUCCIÓN.....	26
1.2 OBJETIVOS.....	29
1.3 MATERIALES Y MÉTODOS	30
1.4 RESULTADOS Y DISCUSIONES	32
1.5 POTENCIALES APLICACIONES.....	35
1.6 CONCLUSIONES.....	42
2º CAPÍTULO – INTRODUÇÃO	44
2.1 SOBRE O TRABALHO	44
2.2 SOBRE O ESTADO DA ARTE.....	44
2.3 SOBRE A MOTIVAÇÃO DO TRABALHO	46
2.4 SOBRE OS OBJETIVOS DO TRABALHO.....	47
3º CAPÍTULO – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	49
3.1 ASPECTOS ESTRUTURAIS	49
3.1.1 Comportamentos elétrico dos materiais.....	49
3.1.2 Materiais ferroelétricos	49
3.1.3 Estrutura TTB e o niobato de potássio estrôncio.....	51
3.1.4 Comportamentos magnético dos materiais	52
3.1.5 Materiais paramagnéticos	53
3.1.6 Estrutura espinélio inverso e a ferrita de níquel zinco.....	55
3.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE NANOPÓS	57
3.2.1 Método poliol modificado	57
3.3 POLÍMEROS.....	59
3.3.1 Látex e Borracha Natural.....	61

3.3.2	Clone RRIM 600.....	64
3.4	PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO.....	64
3.5	COMPÓSITOS.....	67
3.5.1	Nanocompósitos.....	69
4º	CAPÍTULO – OBJETIVOS	72
4.1	OBJETIVOS GERAIS.....	72
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	72
5º	CAPÍTULO – MATERIAIS E MÉTODOS.....	74
5.1	MATERIAIS UTILIZADOS	74
5.2	MÉTODO DE PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	74
5.2.1	Síntese dos precursores dos óxidos $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	75
5.2.2	Calcinação das fases $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	76
5.3	MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	78
5.3.1	Látex e borracha natural utilizados.....	78
5.3.2	Mistura mecânica e conformação dos nanocompósitos.....	79
5.4	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	82
5.4.1	Caracterização estrutural, morfológica e reométrica	82
5.4.2	Caracterização térmica.....	85
5.4.3	Caracterização elétrica e dielétrica	87
5.4.4	Caracterização ferroelétrica e magnética.....	88
5.4.5	Caracterização mecânica.....	89
5.4.6	Caracterização biológica.....	91
6º	CAPÍTULO – RESULTADOS E DISCUSSÕES	94
6.1	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	94
6.1.1	Termogravimetria dos precursores das nanopartículas.....	94
6.1.2	Espectroscopia FTIR e Raman das nanopartículas.....	95
6.1.3	Difratometria de Raios X das nanopartículas	98
6.1.4	Ensaio morfológico das nanopartículas: TEM e AFM.....	100
6.1.5	Ensaio magnético das nanopartículas	103
6.2	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	106
6.2.1	Ensaio de reologia dos nanocompósitos	106
6.2.2	Experimentos de RMN dos nanocompósitos.....	107
6.2.3	Espectroscopia FTIR e Raman dos nanocompósitos.....	110

6.2.4	Difratometria de Raios X dos nanocompósitos	114
6.2.5	Estudo morfológico dos nanocompósitos: MEV/EDX e AFM	117
6.2.6	Análises térmicas dos nanocompósitos: TG e DSC.....	124
6.2.7	Ensaio elétricos e dielétricos dos nanocompósitos	129
6.2.8	Ensaio ferroelétrico dos nanocompósitos	135
6.2.9	Ensaio magnético dos nanocompósitos	136
6.2.10	Ensaio mecânicos dos nanocompósitos.....	139
7º	CAPÍTULO – POTENCIAIS APLICAÇÕES.....	146
7.1	APLICAÇÃO 1: SISTEMA DE AMORTECIMENTO MODULADO POR <i>B</i>.....	146
7.2	APLICAÇÃO 2: AGENTE DE CONTROLE EM COLÔNIAS DE LEISHMANIOSE ..	150
7.3	APLICAÇÃO 3: ESPUMAS DE BORRACHA NATURAL VULCANIZADA	157
7.4	APLICAÇÃO 4: ESPUMAS DE AMIDO BIODEGRADÁVEIS.....	161
8º	CAPÍTULO – CONCLUSÕES	167
9º	CAPÍTULO – PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	170
10º	CAPÍTULO – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172
	APÊNDICE A - Nanocompósitos preparados	180
	APÊNDICE B - Principais atividades realizadas	182



*1º CAPÍTULO – RESUMEN EXTENDIDO EN
CASTELLANO*

1º CAPÍTULO – RESUMEN EXTENDIDO EN CASTELLANO

1.1 Introducción

Sobre el Proyecto

El trabajo "Preparación y caracterización de nanocompuestos multifuncionales obtenidos con nanopartículas ferroeléctricas y paramagnéticas en películas de caucho natural", fue desarrollado por el alumno Felipe Silva Bellucci, a nivel de doctorado, con el apoyo de la Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, proceso N° 2009/00523-8, en el marco del Programa de Postgrado en Ciencia y Tecnología de Materiales - POSMAT, en conjunto con el Laboratório de Tecnologia da Borracha perteneciente al Grupo de Investigação em Novos Materiais e Aplicações de la Faculdade de Ciência e Tecnologia, UNESP de Presidente Prudente. Durante los estudios de máster, se habían preparado nanopartículas ferroeléctricas ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ o KSN) ^[1] utilizando el método del Poliol Modificado y se habían caracterizado estructural, eléctrica y dieléctricamente. En este trabajo de doctorado, además de las nanopartículas de KSN, se han preparado nanopartículas paramagnéticas de la fase cerámica $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF) ^[2] por el mismo método. Los dos tipos de nanopartículas fueron incorporadas al caucho natural (NR) (*Hevea brasiliensis* clone RRIM 600) ^[3,4] formando nanocompuestos funcionales (paramagnéticos o ferroeléctricos) o multifuncionales (paramagnéticos y ferroeléctricos).

Durante el doctorado se obtuvo una beca para la realización de una estancia en el extranjero junto a la Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal em Nível Superior – CAPES, Programa de Doutorado com Estágio no Exterior – PDEE, proceso BEX 5129/09-5. La estancia fue realizada entre 09/2010 y 08/2011 en el Laboratorio de Materiales Celulares – CELLMAT del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Valladolid – UVa, bajo la dirección de los catedráticos Dr. José Antonio de Saja-Saéz y Dr. Miguel-Ángel Rodríguez-Pérez. En la estancia en la Universidad de Valladolid se realizó la caracterización estructural, térmica y mecánica de los nanocompuestos previamente mencionados. En este período, también se estableció un convenio de doctorado cotutelado entre la Universidad de Valladolid - UVa y la Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita” – UNESP conducente a la consecución de un doble título del Grado de Doctor expedido por ambas universidades.

Revisión de la Bibliografía

El látex es una dispersión coloidal de una sustancia polimérica en un medio acuoso, que presenta comportamiento visco-elástico, y es obtenido del árbol “*Hevea brasiliensis*” (siringueira) utilizando el proceso denominado “sangría”. Este material contiene básicamente monómero *cis*-1,4-isopreno. El látex está constituido de aproximadamente 30-45% en masa de hidrocarbonatos (NR), el resto de componentes sólidos está entre el 3 y el 5% y el porcentaje residual es agua. Estos valores dependen de factores climáticos como la frecuencia de la sangría y el tipo de suelo. El polímero natural producido por la especie *Hevea* tiene una masa molecular media próxima a un millón de g/mol. El compuesto tiene fundamentalmente dos unidades. La primera unidad es la *trans*-isoprenicas, responsable de la ordenación cristalina, y la segunda unidad es la *cis*-isoprenicas, responsable de la configuración amorfa. Como existe en una proporción mayor de la parte *cis*-isoprenica, el caucho natural presenta características de material organización de corto alcance (baja cristalinidad o amorfo) ^[3,5].

En términos generales, es de interés científico y tecnológico determinar las propiedades de los materiales cuando se les introduce en el seno de campos eléctricos o magnéticos. Y entre ellos la respuesta de los denominados ferroelectricos cuando se les aplica un campo eléctrico. Estos materiales se caracterizan por poseer un momento dipolar eléctrico permanente, originado por una asimetría molecular en su celda unidad. Muchos dispositivos electrónicos utilizan componentes basados en materiales ferroeléctricos. La ferroelectricidad es una propiedad que permite al material retener informaciones y transformarla en pulsos eléctricos y vice-versa. Añadir que algunos óxidos ferroeléctricos son los principales responsables del rápido desarrollo de la telecomunicación microondas, satélites y otros dispositivos relacionados, en particular en el área de telecomunicación sin cables (*wireless telecommunication*) ^[6,7]. Los sistemas ferroeléctricos basados en materiales con estructura tipo perovskita como el titanato de bario (BaTiO_3), zirconato de plomo (PbZnO_3) y el titanato de plomo (PbTiO_3) son los más utilizados actualmente. En los últimos años, los niobatos con estructura tetragonal tungsteno bronce (TTB) como el $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{KBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ y $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ han ido ganando atención como materiales ferroeléctricos, principalmente por la alta anisotropía de la estructura cristalina y la alta complejidad de la fase cristalina ^[8,9]. Finalmente destacar que Brasil posee una de las mayores reservas mundiales de niobio (Araxá/MG).

Diferentes tipos de ferritas con composiciones y estequiometrias variables y con estructura cristalina tipo espinela y espinela invertida se han estudiado en detalle por su potencial y sus innumerables aplicaciones en dispositivos electrónicos ^[10]. Una de las utilizaciones directas para estos materiales son los absolvedores de microondas con potenciales aplicaciones en transmisión de datos sin cables, redes locales, televisión por satélite y sistemas de calentamiento ^[11,12]. Existe un aumento en la demanda de investigación en tecnologías para dispositivos con alto factor de absorción electromagnética con un mínimo de polución e interferencias electromagnéticas. Para obtener estas especificaciones es necesaria la obtención de materiales con características singulares de permitividades eléctrica y magnética, combinadas en las frecuencias de interés. Actualmente las ferritas, en especial la ferrita de níquel-zinc, son materiales con mayor potencial para la utilización en dispositivos de microondas y en escudos electromagnéticos, y ellos son debido a su estabilidad química, resistencia a la corrosión y alta magnetización de saturación, además de su propiedad de absorción de microondas ^[13]. Las ferritas de níquel-zinc exhiben simetría cúbica, grupo espacial $Fd3m$ con celda unidad, con una configuración molecular representada por $(Zn_x^{2+} Fe_{1-x}^{3+})[Ni_x^{2+} Fe_{1+x}^{3+}]O_4^{2-}$ ^[14,15]. En esta disposición los cationes metálicos de transición en () ocupan el sitio tetraédrico y los cationes metálicos en [] ocupan el sitio octaédrico ^[16].

El campo de los materiales nanocompuestos implica el estudio de materiales multifásicos en la cual al menos una de las fases constituyentes tiene una dimensión más pequeña que 100 nm. La ventaja de los nanocompuestos está en su multifuncionalidad, o sea, en la posibilidad de realizar únicas combinaciones de propiedades, imposibles de obtener con materiales tradicionales. Actualmente se están desarrollando investigaciones para perfeccionar el control sobre la dispersión de los componentes nanométricos así como la explicación del papel de las interfaces entre materiales químicamente distintos. La incorporación de nanopartículas de una fase piezoeléctrica, piroeléctrica o ferroeléctrica en una matriz, por ejemplo, polimérica, hace con que el nanocompuesto pase a presentar las propiedades diferenciadas de las nanopartículas. Los nanocompuestos magnéticos en los cuales la especie magnética es dispersa en matrices magnéticas o no-magnéticas presentan muchas aplicaciones tecnológicas, entre otras en las áreas de grabación magnética, magneto-resistencia gigante y refrigeración magnética. Los imanes formados por nanocompuestos están ganando mucha atención fundamentalmente por presentar una alta remanencia y productos $BH_{máx}$ asociados a grandes energías, comparadas con las asociadas a los materiales magnéticos típicos ^[17].

En esta investigación se han preparado, nanopartículas cerámicas de niobato de potasio estroncio con estequiometría $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ y de ferrita de níquel-zinc con estequiometría $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ utilizando el “Método Poliol Modificado”. Además, se ha desarrollado una nueva ruta para la preparación de nanocompuestos vulcanizados en base caucho natural, en forma de membrana y películas. Estos materiales se han caracterizado estructural, morfológica, mecánica, térmica, magnética, eléctrica y dieléctricamente. Por último, se han analizado aplicaciones en el área biomedicina, de la magnetostricción así como lo referente a la espumación del caucho natural vulcanizado y almidón biodegradable.

1.2 Objetivos

Científicos

- Sintetizar mediante la ruta química denominada Método del Poliol Modificado, partículas monofásicas ferroeléctricas de niobato de potasio y estroncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ o KSN) y partículas monofásicas paramagnéticas de ferrita de níquel-zinc ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ o NZF) en escala nanométrica;
- Desarrollar una metodología de preparación de nanocompuestos funcionales y multifuncionales de caucho natural vulcanizado con diversas concentraciones de nanopartículas cerámicas ferroeléctricas, paramagnéticas y de ambas fases;
- Realizar la caracterización estructural, morfológica, mecánica, térmica, magnética, eléctrica y dieléctrica de los nanocompuestos y correlacionar los parámetros investigados con la concentración de nanopartículas cerámicas y con la morfología de los nanocompuestos; y
- Buscar y testar potenciales aplicaciones para los compuestos y nanocompuestos de caucho natural vulcanizado desarrollados en las áreas de la biomedicina, de los materiales celulares y otras áreas tecnológicas.

Formación de recursos humanos

- Permitir al estudiante dar continuidad a la investigación científica, en el área de Ciencias de los Materiales, Química y Física Aplicada;
- Posibilitar el contacto con un ambiente científico de un laboratorio de investigación buscando soluciones a problemas reales.

1.3 Materiales y Métodos

Materiales para la preparación de las nanopartículas y de los nanocompuestos

La fórmula química y la pureza de los materiales de partida que se utilizaron para la preparación de las nanopartículas ferroeléctricas de niobato de potasio estroncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ o KSN), nanopartículas magnéticas de ferrita de níquel-zinc ($\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ o NZF), caucho natural vulcanizado y nanocompuestos están relacionadas en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Lista con los nombres, fórmula química y pureza de los materiales utilizados en la preparación de las nanopartículas ferroeléctricas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, magnéticas de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y de los nanocompuestos funcionales a base de caucho natural vulcanizado.

Componente	Fórmula química	Pureza
Combustibles para la síntesis das nanopartículas		
Etilenglicol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	P.A.*
Ácido Nítrico	HNO_3	65%
Nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$		
Carbonato de Estroncio	SrCO_3	P.A.
Carbonato de Potasio	K_2CO_3	P.A.
Complejo de Niobio	$\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	P.A.
Nanopartículas de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$		
Óxido de Níquel	Ni_2O_3	P.A.
Óxido de Zinc	ZnO	P.A.
Óxido de Hierro	Fe_2O_3	P.A.
Nanocompuestos		
Caucho Natural	$(\text{C}_5\text{H}_8)_n^\dagger$	
Óxido de Zinc	ZnO	P.A.
Ácido Esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	P.A.
2-Mercaptobenzotiazol	$\text{S}_2\text{NC}_7\text{H}_5$	P.A.
Azufre	S_8	P.A.

* P.A.: Pureza analítica.

[†] n: Número de meros de la cadena polimérica. En general, este valor está entre 2.000 y 10.000 unidades.

Métodos de preparación y caracterización

Preparación de las nanopartículas de KSN y NZF

El Método del Poliol Modificado ^[18, 19, 20] es una modificación del Método Poliol y comienza con la disolución en ácido nítrico de todos los óxidos metálicos que forman la estequiometría de cada fase cerámica sintetizada. Después de la disolución se adiciona etilenglicol a cada sistema. Para elevar la temperatura a cerca de 300°C se usó un agitador magnético. El incremento de la temperatura en ambos casos provocó la liberación de un gas amarillento, debido a la descomposición del grupo NO_3 . La pre-calcinación y calcinación de las muestras se efectuó en un horno tipo cámara INTI. La calcinación del polvo precursor de KSN fue realizada con temperatura final igual a 450°C con una velocidad de calentamiento de

5°C/min, flujo de 150 mL/min de N₂ y un tiempo de 2 horas en la temperatura final. La calcinación del polvo precursor del NZF se realizó con una temperatura final igual a 450°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, flujo de 7 L/min de aire y durante un tiempo de 3 horas en la temperatura final. Ambos procesos de enfriamiento se llevaron a cabo en un flujo de aire.

Preparación de los nanocompuestos

Los nanocompuestos utilizados fueron obtenidos a partir de la mezcla mecánica del caucho natural seco, diversas concentraciones de nanopartículas cerámicas y el sistema de vulcanización. Las concentraciones de nanopartículas se recogen en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Relación de equivalencia entre la concentración de nanopartículas de KSN y NZF en "phr", porcentual en masa y porcentual en volumen que fueron utilizadas en las formulaciones de los nanocompuestos funcionales NR/KSN y NR/NZF.

Concentración de nanopartículas	Porcentual en masa (% m)	Porcentual en volumen (% v)
	KSN o NZF	KSN o NZF
1 phr*	0,90	0,17
3 phr	2,66	0,50
5 phr	4,35	0,82
10 phr	8,33	1,63
20 phr	15,39	3,22
50 phr	31,25	7,67

* phr - *Parts per hundred of rubber* (Partes por cien de caucho);

** Las densidades teóricas utilizadas para el KSN y NZF en los cálculos del porcentual en volumen fueron 4,83 g/cm³ y 4,98 g/cm³, respectivamente.

La preparación de los nanocompuestos comenzó con la mezcla mecánica en seco, utilizando un mezclador de cámara abierta, marca Makintec tipo calandra. Se introdujeron el sistema de activación, constituido de 4 phr de óxido de zinc y 3 phr de ácido esteárico, con diversas concentraciones de nanopartículas (ver Tab. 1.2) y 100 phr de caucho natural seco. Después de 24h de almacenamiento se adicionaron el agente de vulcanización y de aceleración, constituido de 2 phr de azufre y 1 phr de 2-mercaptobenzotiazol. Las muestras fueron termo-conformadas con espesores iguales a 200 µm, 2 mm y 6 mm en una prensa con sistema de calentamiento a una temperatura de 150°C en un intervalo de tiempo de 8,5 minutos y presión uniaxial igual a 2,5 MPa.

Se prepararon tres conjuntos de nanocompuestos de caucho natural vulcanizado. El primero, NR/KSN, con nanopartículas ferroeléctricas de KSn₂Nb₅O₁₅ en diversas concentraciones (1, 2, 3, 4, 5, 10, 20 y 50 phr). El segundo conjunto, NR/NZF, con

nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ en diversas concentraciones (1, 2, 3, 4, 5, 10, 20 y 50 phr). El tercer conjunto, NR/KSN/NZF, con ambos los tipos de nanopartículas en diversas concentraciones (1, 2, 3, 4, 5, 10 y 20 phr de cada tipo de nanopartículas).

Los materiales se caracterizaron usando diversos métodos:

Para las nanopartículas: Espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y Raman, difracción de rayos x (DRX), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y análisis termogravimétrico (TG).

Para los nanocompuestos: Ensayos reométricos, espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y Raman, difracción de rayos x (DRX), microscopia electrónica de barrido con EDX (SEM), análisis térmico (TG y DSC), ensayos magnéticos, eléctricos y dieléctricos, ensayos mecánicos (esfuerzo/deformación y compresión/tensión) y ensayos biológicos (*Leishmaniosis*).

1.4 Resultados y Discusiones

Caracterización estructural de las nanopartículas

En la fase KSN, indexada en la ficha JCPDS n° 34-0108, se identificó la formación de la estructura tetragonal tungsteno bronce (TTB) tipo no centro-simétrica y con grupo espacial $P4bm$ (n° 100) mientras para la fase NZF, indexada en la ficha JCPDS n° 08-0234, se identificó la formación de la estructura espinela invertida tipo no centro-simétrica y con grupo espacial $Fd3m$ (n° 227). Los parámetros de red “a”, “b” y “c” para la fase KSN y “a” para la fase NZF se calcularon utilizando el “Método de los mínimos cuadrados” y los valores obtenidos fueron “a” = 12,4585 (2) Å, “b” = “c” = 3,9423 (6) Å y “a” = 8,394 Å, respectivamente. El volumen de la celda unidad es $V = 611,90$ (2) Å³ para el KSN y $V = 591.435$ Å³ para la NZF. El tamaño medio de cristalito, obtenido a partir de la ecuación de Scherrer, fue de 2 nm para el KSN y 14,7 nm para el NZF. La microdeformación de la red (η) calculada mediante la ecuación de Williamsom-Hall fue igual a 0,32 para el KSN y 0,05 para la NZF. Los parámetros estructurales alcanzados en este trabajo están en concordancia con los valores reportados en dos publicaciones previas ^[21,22].

Caracterización térmica de los nanocompuestos

La evolución de la temperatura de transición vítrea (a), determinada vía calorimetría diferencial de barrido (DSC), y estabilidad térmica (b), determinada vía análisis termogravimétrico, de los nanocompuestos en función de la concentración de nanopartículas se ha representado en la Figura 1.1.

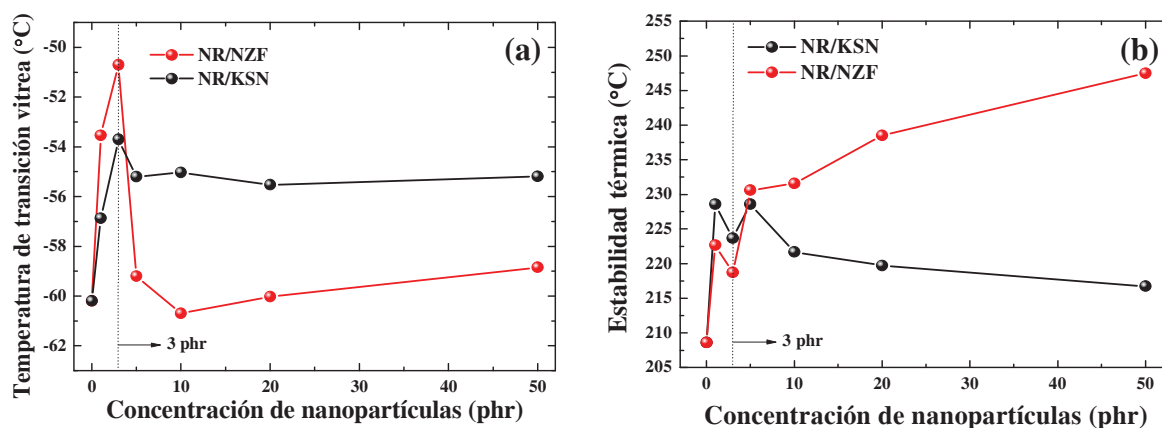


Figura 1.1. Temperatura de transición vítrea (a) y temperatura de estabilidad térmica (b) para el caucho natural vulcanizado y para los nanocompuestos ferroeléctricos NR/KSN y magnéticos NR/NZF, en función de la concentración de nanopartículas.

De acuerdo con la Fig. 1.1 (a), los nanocompuestos presentan valores superiores de la temperatura de transición vítrea T_g cuando se comparan con el caucho puro y ello se manifiesta para prácticamente todas las concentraciones de nanopartículas analizadas, indicando alteraciones significativas en la matriz polimérica. La variación en la T_g para los compuestos NR/KSN es de 7°C y de 10°C para los compuestos NR/NZF. Se observa, en ambos tipos de materiales, una evolución similar para la T_g de los nanocompuestos con relación a la concentración. Por otra parte y para ambos tipos de materiales se ha encontrado, para una concentración de 3 phr, un valor máximo en la T_g que es atribuido al fenómeno de *stress induced crystalization* [23,24]. Como se puede ver en la Fig. 1.1 (b), la temperatura de estabilidad térmica del caucho natural vulcanizado (NR) es igual a 215°C. Este valor es aproximadamente un 43% superior a la estabilidad térmica del caucho de silicona estudiado por Z. Li and *et. al.* [25]. La temperatura media de estabilidad térmica para los compuestos NR/KSN es igual a 223°C, aproximadamente 4% más elevado que para el NR, y para los compuestos NR/NZF es igual a 232°C, un 8% más elevado que para el NR. El incremento observado en la estabilidad térmica de los nanocompuestos está asociado con un aumento en el grado de reticulación de las muestras e inclusión de una fase estable.

Caracterización magnética de los nanocompuestos

Las curvas de histéresis, obtenidas a temperatura ambiente, para el caucho natural vulcanizado y para los nanocompuestos de ferrita con diferentes concentraciones de nanopartículas se resumen en la Figura 1.2 (a) mientras la Figura 1.2. (b) se muestra una ampliación de estas curvas en la región de bajos campos magnéticos.

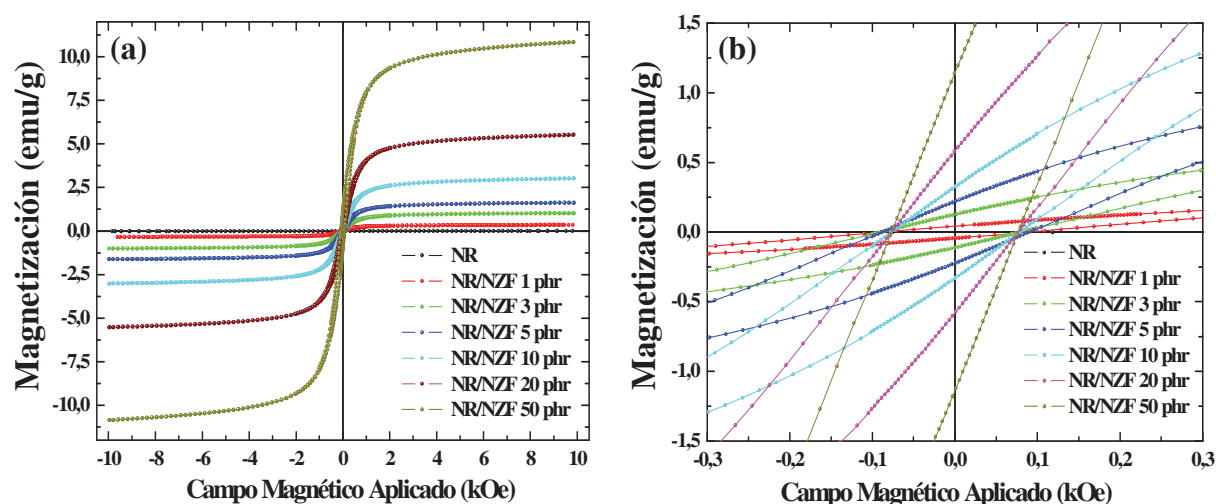


Figura 1.2. Curvas de histéresis magnética (a) y ampliación de las curvas de histéresis magnética en la región de bajos campos (b). Las curvas se han determinado a temperatura ambiente, para los nanocompuestos de ferrita con diferentes concentraciones de nanopartículas.

Tabla 1.3. Valores de magnetización de saturación (M_s) experimental y teórica, permeabilidad magnética (μ_i) y magnetización remanente (M_R) para los nanocompuestos NR/NZF con distintas concentraciones de nanopartículas de ferrita. El error del equipo es $\pm 1,5\%$.

Nanopartículas (phr)	Magnetización de Saturación (emu/g)			Permeabilidad Magnética	Magnetización Remanente (emu/g)	Campo Coercitivo (Oe)
	Experimental	Teórico	$\Delta \%$			
1	0,3	0,3	0,0	$2,0 \times 10^{-5}$	0,0	98,5
3	1,0	1,0	0,0	$8,6 \times 10^{-4}$	0,1	79,7
5	1,6	1,6	0,0	$1,5 \times 10^{-3}$	0,2	89,1
10	3,0	3,0	0,0	$2,7 \times 10^{-3}$	0,3	76,4
20	5,5	5,6	+1,8	$6,8 \times 10^{-3}$	0,6	77,3
50	10,9	11,4	+4,6	$1,0 \times 10^{-2}$	1,2	77,3

De acuerdo con la Fig. 1.2 (a), los nanocompuestos magnéticos NR/NZF presentan ciclos de histéresis similares a los ciclos de histéresis de las nanopartículas de ferrita calcinadas a 450°C que son ferrimagnéticas en un estado predominantemente paramagnético indicando que las propiedades magnéticas de las nanopartículas son preservadas en los nanocompuestos ya que la matriz polimérica de caucho natural es originalmente un material no magnético. Al igual que las nanopartículas, los nanocompuestos

presentan ciclos de histéresis estrechos típicos de materiales magnéticos blandos y que ocasionan bajas perdidas por histéresis. Con el aumento de la concentración de nanopartículas en NR/NZF no se observan significativas alteraciones en el campo coercitivo indicando una baja interacción entre las nanopartículas. En los datos listados en la Tab. 1.3, se observa una evolución lineal de la magnetización de saturación experimental y teórica, permeabilidad inicial y magnetización remanente con el aumento de la concentración de nanopartículas. La evolución lineal presentada por los parámetros es debido a la baja interacción química entre nanopartículas/matriz y por tanto se encuentra una dependencia con la cantidad de material magnético en la matriz. Este resultado se evidencia en la baja diferencia porcentual, menor que un 5%, entre la magnetización de saturación experimental y teórica. Se puede destacar que la inserción de nanopartículas en la matriz de caucho natural vulcanizado ocasiona una baja disminución de las propiedades mecánicas en los nanocompuestos NR/NZF, como ha sido publicado previamente ^[26].

1.5 Potenciales aplicaciones

El caucho natural, en especial el caucho natural vulcanizado, presenta actualmente un conjunto de aplicaciones científicas, tecnológicas e industriales ya consolidadas, de fundamental significado en diversos sectores de la economía mundial como, por ejemplo, el sector automovilístico e industria de neumáticos. Estas aplicaciones son consecuencia de sus singulares propiedades mecánicas y térmicas obtenidas a través de procesos térmicos y químicos. Por otro lado, existe un creciente interés en la realización de nuevas investigaciones y consecuentes aplicaciones para el caucho natural, compuestos y nanocompuestos, no solamente en los sectores tradicionales sino en nuevas áreas vinculadas a la tecnología e innovación, tales como, en las áreas biotecnología, medicina y medio ambiente. Algunas de estas investigaciones son desarrolladas en este trabajo.

APLICACIÓN 1: Sistema de amortiguación modulado por $\vec{B}$

Compuestos y nanocompuestos funcionales, formados por la inserción de partículas o nanopartículas magnéticas en matriz de caucho natural vulcanizada, pueden ser utilizados en sistema inteligentes y de alta performance para la absorción o amortiguación de impactos, por su capacidad de amplificar o disminuir la respuesta mecánica del sistema cuando son sometidos a un campo magnético. Estas variaciones son proporcionales a la cantidad de material magnético inferido en el caucho natural y a la intensidad del campo

magnético aplicado externamente. Aplicaciones tecnológicas como sistemas de amortiguamiento en calzados de alta performance o sistemas de amortiguamientos en el sector del automóvil son realizaciones conseguidas en estos últimos años.

Las Figuras 1.3 (a) y (b) presentan los ensayos mecánicos en el modo compresión sin campo magnético y bajo campo magnético para los materiales NR/NZF con diferentes concentraciones de nanopartículas.

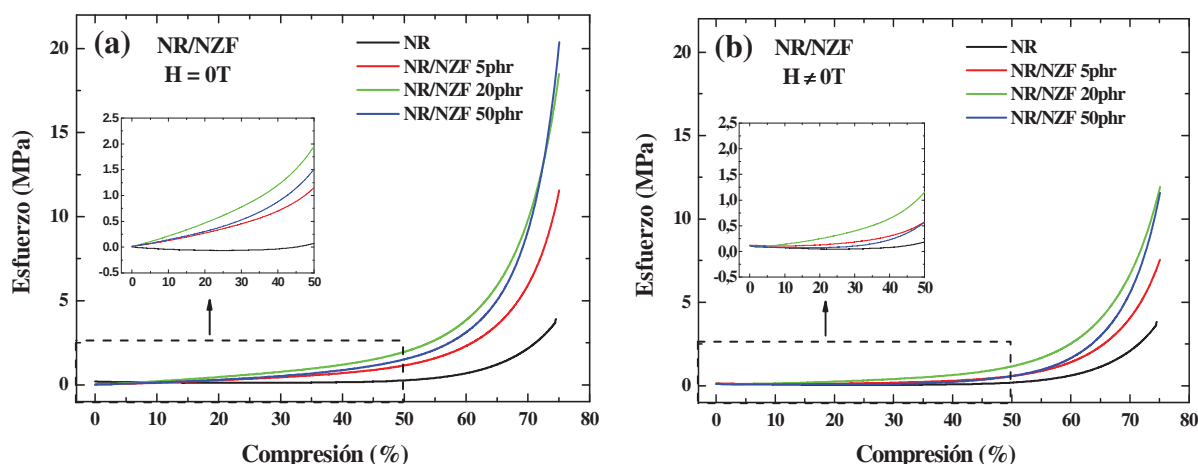


Figura 1.3. Curvas esfuerzo/compresión para los materiales NR/NZF sin (a) y con (b) campo magnético (H), respectivamente. Se presenta también una ampliación de estos resultados a bajas deformaciones entre 0 y 50%

Tabla 1.4. Comparación entre los módulos de compresión a 50%, 70% y 75% para los nanocompuestos NR/NZF con ausencia y presencia de campo magnético uniforme y distintas concentraciones de nanopartículas.

Carga (phr)	Módulo de Compresión a 50% (MPa)			Módulo de Compresión a 70% (MPa)			Módulo de Compresión a 75% (MPa)		
	H=0	H≠0	Δ%	H=0	H≠0	Δ%	H=0	H≠0	Δ%
5	1,2±0,1	1,1±0,1	-8,3	6,0±0,4	5,0±0,6	-16,7	11,4±0,9	8,8±0,8	-22,8
20	2,1±0,1	1,6±0,1	-23,8	10,4±0,4	7,4±0,8	-28,8	19,0±0,5	12,7±1,0	-33,2
50	1,6±0,1	1,1±0,1	-31,3	9,6±0,5	6,5±0,5	-32,3	20,4±0,8	12,5±1,1	-38,7

De acuerdo con la Fig. 1.3 (a) y (b), la adición de nanopartículas magnéticas en la matriz de caucho natural y la presencia de campo magnético no alteran la forma general de la curva esfuerzo/deformación de los nanocompuestos, pero la aplicación de un campo magnético altera los valores del módulo de compresión como se puede ver en la Tab. 1.4. Para todas las muestras analizadas, independiente de la concentración de nanopartículas, la presencia de un campo magnético constante disminuye los valores del módulo a compresión. Las nanopartículas de NZF son materiales paramagnéticos y en la presencia de campo magnético sufren un proceso de magnetización generando un campo magnético inducido en la misma orientación y sentido que el campo externo aplicado y por tanto amplifican el campo

magnético externo. Esto hace que ejerzan una fuerza magnética adicional en la misma orientación y sentido del campo magnético externo y de la fuerza ejercida por los platos de compresión, pero con sentido opuesto.

APLICACIÓN 2: Agente de control en colonias de Leishmaniosis

Algunas enfermedades tropicales, no suficientemente consideradas, son consecuencia de condiciones de pobreza y desigualdad económica y social en algunos países. Como ejemplos de estas enfermedades, se puede citar entre otras las: leishmaniosis, dengue, enfermedad de Chagas, esquistosomiasis, leproseria, malaria, tuberculosis entre otras ^[27]. En consecuencia de este cuadro, investigaciones multidisciplinarias relacionadas entre otras, con las áreas de ciencia de materiales y biotecnología pueden tener una relativa incidencia en el marco de desarrollar nuevos materiales y métodos que puedan ser útiles en el combate de estas enfermedades. Por estimular procesos angiogénicos ^[28] y su significativa capacidad de dispersar cargas en forma de partículas, el caucho natural y sus nanocompuestos surgen como potenciales candidatos a una nueva generación de agentes bioactivos con carácter biocida en el área de biotecnología.

La Figura 1.4 ilustra la cinética de desarrollo de la población de las colonias de parásitos de la Leishmaniosis con las muestras de caucho natural vulcanizado, de los nanocompuestos ferroeléctricos NR/KSN (a) y magnéticos NR/NZF (b) en diferentes concentraciones de nanopartículas y de la muestra de control. Puede observarse en esta figura una evolución de la curva de crecimiento poblacional de promastigotas de LB similar para todas las muestras, indicando que la presencia de las muestras no altera el comportamiento global de la colonia. Como era de esperar, esta evolución sigue los patrones de una colonia de microorganismos cultivados en un medio artificial estando compuesta por tres fases bien definidas: fase logarítmica, fase continua y fase *fall*. Comparando los resultados para la colonia de control y para la colonia con la muestra de caucho natural vulcanizado no es posible identificar alteraciones significativas en la cinética de desarrollo poblacional, manteniendo así las etapas inalteradas de desarrollo y maduración celular. Pero, para las colonias expuestas a las muestras de nanocompuestos con los dos tipos de nanopartículas se han podido identificar cambios en los patrones de desarrollo microbiano. Observase aún que, independientemente del tipo de nanopartícula del nanocompuesto, cuando se aumenta la concentración de nanopartículas, crecen las diferencias entre las curvas de crecimiento. En la tercera fase, *fall*, hay dos distintas tasas de decrecimiento sugiriendo que podrían existir

generaciones de parásitos más resistentes a la presencia de las muestras en la colonia como consecuencia de haber sido desarrolladas en presencia de los nanocompuestos.

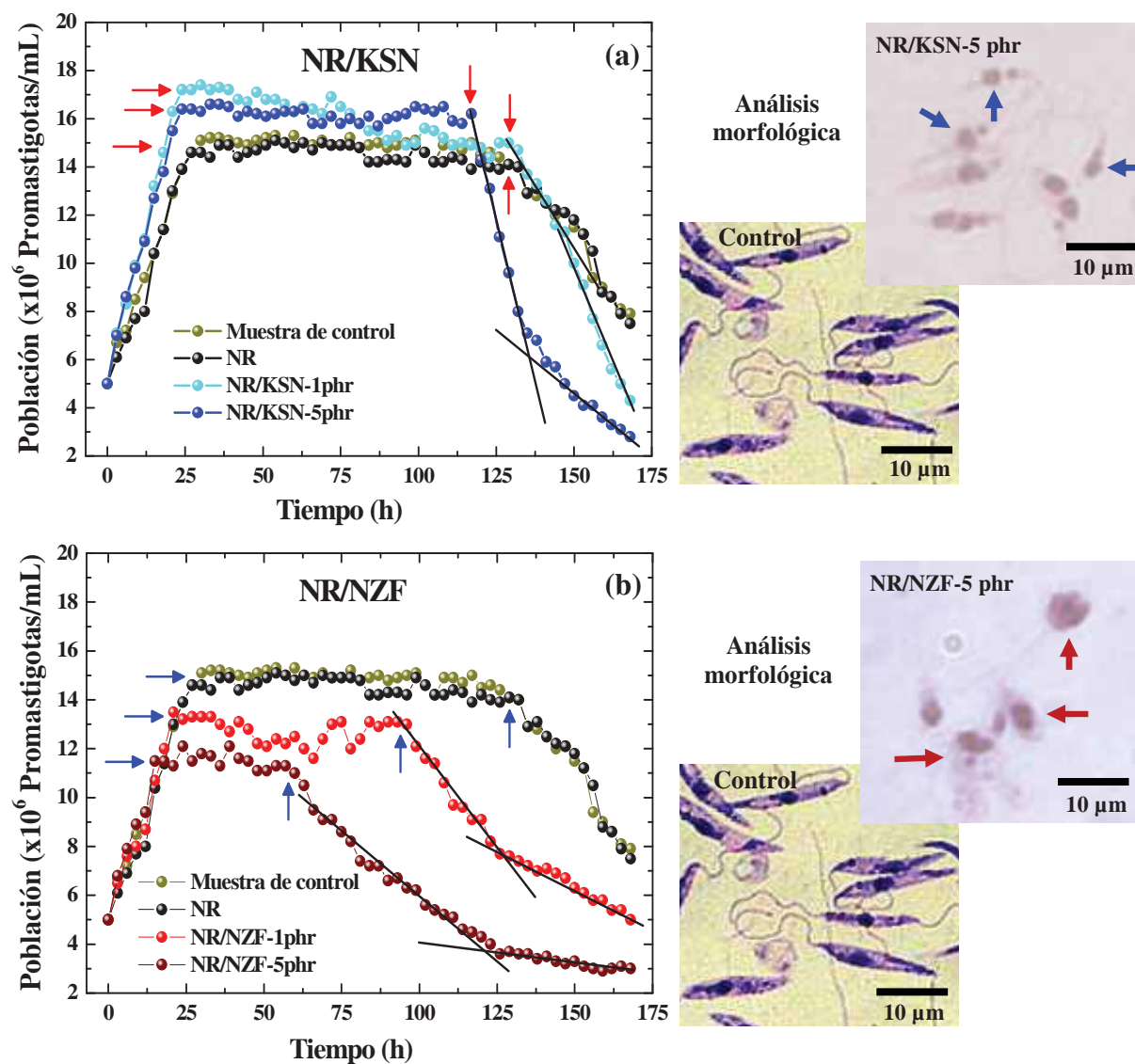


Figura 1.4. Cinéticas de crecimiento poblacional de promastigotas de *Leishmania Braziliensis* (LB) en las muestras de caucho natural vulcanizado y nanocompuestos de KSN y NZF, con distintas concentraciones de nanopartículas y muestra de control. Se ilustran también comparaciones morfológicas de los parásitos visualizadas por microscopía óptica.

APLICACIÓN 3: Espumas de caucho natural vulcanizado

Espumas o sólidos celulares son dispersiones coloidales en las cuales el dispersante es un sólido y la fase dispersa un gas. La utilización de este tipo de material, en general, amplía significativamente las posibilidades de aplicación tecnológica frente al material solamente en el estado sólido (continuo) debido, principalmente a la reducción de la densidad y la cantidad de material a ser empleado. Entre las aplicaciones tecnológicas más prometedoras se destacan su utilización como aislantes acústicos, aislantes térmicos y control de vibraciones además de las aplicaciones ya consolidadas como, por ejemplo, en el área del colchón, almohadas y piezas en la industria del automóvil. El caucho natural, por ser un material elastomérico con considerables propiedades mecánicas y que presenta diferenciada capacidad de reticulación cuando vulcanizado, es un potencial material para la producción de espumas sólido/gaseoso.

La Figura 1.5 ilustra imágenes de la espuma de caucho natural vulcanizado preparada utilizando un proceso de moldeo asistido por temperatura. Vista frontal de la espuma (a), vista de la sección transversal (b) y su respectiva micrografía por Microscopia Electrónica de Barrido (c).

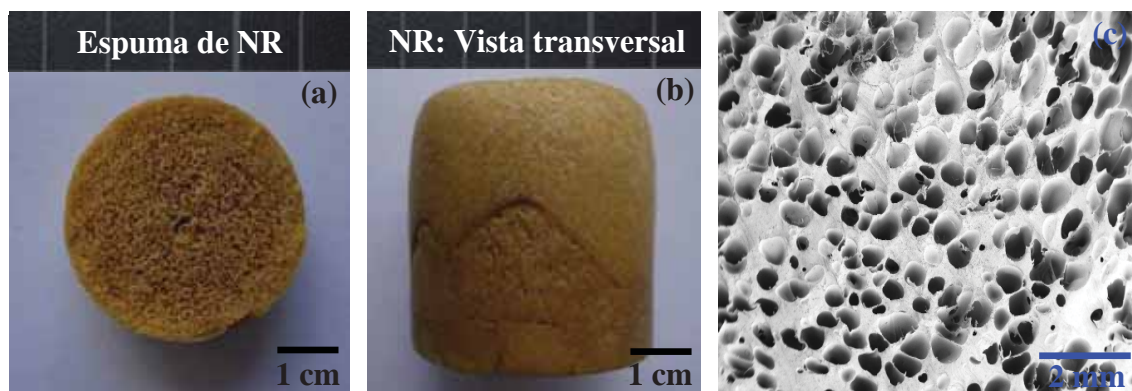


Figura 1.5. Fotografías de la espuma de caucho natural vulcanizado preparadas utilizando un proceso de moldeo asistido por temperatura: Vista frontal (a), vista de la sección transversal y su respectiva micrografía por Microscopía electrónica de barrido (c). Crédito: Leandra Oliveira Salmazo.

Como se puede ver en la Fig. 1.5, fue obtenido un material vulcanizado y espumado con burbujas en la escala micrométrica de la orden de 250 μm y distribución homogénea de burbujas. La temperatura del sistema se alcanzó a una velocidad de calentamiento igual a 30°C/min hasta 160°C temperatura en lo cual fue mantenida la muestra durante 30 min. La densidad media obtenida, 0,38 g/cm^3 , es aproximadamente 59% más pequeño que la densidad del caucho natural. El material presentó una forma bien definida,

presencia de piel y propiedades mecánicas aceptables debido al proceso de vulcanización. La coloración amarilla oscura indica el inicio de procesos de oxidación y degradación de la cadena polimérica, pero que puede ser fácilmente controladas con la utilización de antioxidantes físicos o químicos.

APLICACIÓN 4: Espumas de almidón biodegradable

Los materiales plásticos convencionales son soportes de productos de consumo habitual, pero una vez que dejan de ser útiles, se convierten en residuos permanentes y de difícil eliminación en el medio ambiente. Por no ser biodegradables terminan generando un conjunto de problemas a corto, medio y largo plazo asociados con la preservación medio-ambiental. Una solución, aún parcial, para la problemática de los residuos plásticos es el desarrollo de plásticos biodegradables. Una parte de nuestra investigación ha sido conducida a la puesta en marcha de una nueva aplicación basada en la utilización de un producto biodegradable (almidón) en la fabricación de bandejas espumadas.

Inicialmente fueron ensayados distintos almidones comerciales de trigo, patata y maíz, además de algunas variaciones de estos almidones. Para aumentar el grado de plasticidad y consecuentemente el grado de espumación fue utilizado agua destilada y una solución salina de NaCl ($\eta = 3M$) como agente agentes plastificantes, en una proporción de 70%p de almidón y 30%p de agente plastificante. Estos materiales pasaran por un proceso de mezclado en una extrusora de doble husillo (*Collin Teach Line Twin Screw Extruder ZK 25 T SCD 15*) con perfil de temperatura igual a 60, 80, 120, 80 y 70°C. En estas condiciones se prepararon discos de almidón plastificado que, posteriormente en un molde de teflón, se sometieron a un proceso de espumación mediante la técnica de “*Moldeo Asistido Por Microondas*” (*Microwave-Assisted Moulding*)^[29].

La Figura 1.6 (a) muestra imágenes de los distintos almidones ya espumados, obtenidos utilizando la citada técnica de moldeo: patata, maíz, trigo y trigo ramificado, respectivamente. La Figura 1.6 (b) es una imagen de la mejor muestra obtenida a partir de almidón de trigo plastificado, seleccionada en función de su homogeneidad y factor de reducción de la densidad. Las partes (c) y (d) de esta Fig.1.6 ilustran las imágenes de las celdas de la espuma de almidón obtenidas por microscopía óptica.

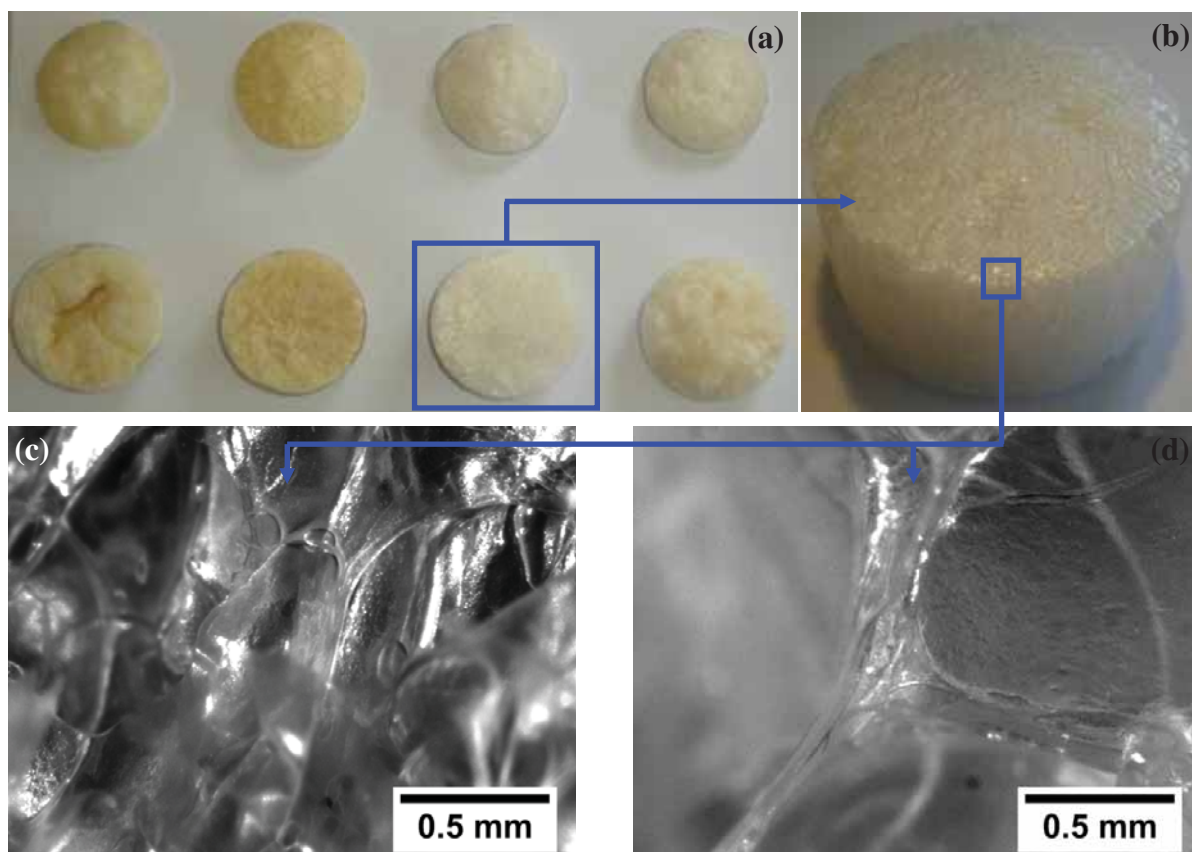


Figura 1.6. (a) Imagen comparativa entre los diversos tipos de almidones espumados, utilizando agua destilada y solución salina de NaCl ($\eta = 3M$) como agente plastificante. (b) Imagen de la mejor muestra obtenida: almidón de trigo plastificado con la solución salina. (c) y (d) Imágenes de microscopía óptica de las celdas de la espuma de almidón de trigo (b). Crédito: Propio autor.

Como se puede ver en la Fig. 1.6 (a), existen diferentes grados de espumación para los distintos tipos de almidón según su origen, posiblemente debido a la variación en la porcentaje de los dos principales componentes constituyentes, los polisacáridos amilosa y amilopectina. La amilopectina tiene una estructura ramificada y menos amorfa que la amilosa y ello es responsable del índice de cristalinidad del compuesto y de la consecuente variación en su densidad. Entre los agentes plastificantes investigados, la utilización de agua destilada como agente plastificante es coherente con el hecho de que la fuente de energía para la espumación son las microondas y la solución salina fue empleada con el objetivo de conseguir una mejor retención del agua y una mejor absorción de las microondas. De acuerdo con la Fig. 1.6 (b), la muestra que presentó mejor homogeneidad de forma y superior factor de reducción de la densidad, aproximadamente 8,5 veces, fue la muestra de almidón de trigo con solución salina como agente plastificante. En esta espuma se efectuaron inicialmente ensayos de microscopía óptica, ver Fig. 1.6 (c) y (d), observándose en estas fotografías la presencia de celdas cerradas y bien definidas. En futuras investigaciones sugerimos emplear materiales en

los cuales exista una superior proporción de amilopectina. Realizada una estimativa de la viabilidad económica entre las bandejas tradicionales de poliestireno (XPS) de 4g y de almidón biodegradable, se obtuvo una paridad de costes indicando que producir bandejas utilizando almidón biodegradable tiene potencial para ser económicamente viable, además de la importante propiedad de su biodegradabilidad.

1.6 Conclusiones

Se ha utilizado el Método del Polirol Modificado en la síntesis química del óxido ferroeléctrico de niobato de potasio y estroncio con estequiometría $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ y del óxido paramagnético ferrita de níquel-zinc $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obteniéndose cerámicas monofásicas con tamaño medio de cristalito en la escala nanométrica. Además se ha desarrollado y aplicado un método de preparación de nanocompuestos funcionales y multifuncionales en base caucho usando un mezclador de cámara abierta.

La estabilidad térmica fue determinada vía ensayos termogravimétricos; se ha observado una mayor estabilidad térmica para los nanocompuestos con relación al caucho natural y ello es debido a un mayor grado de reticulación en los nanocompuestos causado por inserción de nanopartículas en la cadena polimérica. A partir de los datos de DSC se determinó la T_g de los nanocompuestos. Para bajas concentraciones, se ha observado un gran incremento en la T_g posiblemente asociado al fenómeno *stress induced crystalization* seguido de una reducción y una estabilización de este parámetro.

Se ha iniciado el análisis de cuatro potenciales aplicaciones para los compuestos y nanocompuestos: (i) Modulación de las propiedades mecánicas de los compuestos utilizando campo magnético; (ii) Utilización de los nanocompuestos ferroeléctricos y paramagnéticos como agentes de modulación del desarrollo de colonias de *Leishmaniose brasiliense*; (iii) Empleo de una nueva metodología de espumación para el caucho natural vulcanizado; y (iv) Espumas de almidón biodegradable para producción de bandejas para el sector alimenticio reforzadas con caucho natural vulcanizado.



2º CAPÍTULO – INTRODUÇÃO

2º CAPÍTULO – INTRODUÇÃO

2.1 Sobre o trabalho

O trabalho “Preparação e caracterização de nanocompósitos multifuncionais obtidos com nanopartículas ferroelétricas e paramagnéticas em filmes de borracha natural”, foi desenvolvido pelo estudante Felipe Silva Bellucci, em nível de doutorado, com apoio da FAPESP referente processo N^o 2009/00523-8, no Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT, junto ao Laboratório de Tecnologia da Borracha pertencente ao Grupo de Pesquisa em Novos Materiais e Aplicações, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP de Presidente Prudente. Já haviam sido desenvolvidas e caracterizadas em nível de mestrado as nanopartículas ferroelétricas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) ^[1] pelo Método Poliol Modificado, que estão foram utilizadas, juntamente com as nanopartículas paramagnéticas da fase cerâmica $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF) ^[2], também sintetizada posteriormente pelo mesmo método, para a formação de nanocompósitos funcionais e multifuncionais, quando adicionadas a membranas e filmes finos de borracha natural (NR) (*Hevea brasiliensis*-clone RRIM 600) ^[3], conferido ao nanocompósito propriedades ferroelétricas e paramagnéticas.

Durante o doutorado foi aprovada uma bolsa CAPES de doutorado sanduiche no Programa de Doutorado com Estágio no Exterior – PDEE, processo BEX 5129/09-5. O estágio foi realizado entre 09/2010 e 08/2011 no Laboratorio de Materiales Celulares – CELLMAT do Departamento de Física de La Materia Condensada da Universidad de Valladolid – UVA, sob a co-orientação dos professores Dr. José Antonio de Saja-Saéz e Dr. Miguel-Ángel Rodrigues-Pérez. Neste período, foi celebrado um convênio de doutorado cotutelado entre a Universidad de Valladolid e a UNESP sendo então expedida a titulação de doutor por ambas as universidades.

2.2 Sobre o estado da arte

O látex é uma dispersão coloidal de uma substância polimérica em um meio aquoso, que apresenta comportamento visco-elático, sendo obtido da árvore “*Hevea brasiliensis*” (seringueira) através do processo de sangria o látex é essencialmente composto pelo monômero *cis*-1,4-isopreno. É constituído aproximadamente de 30-45% em massa de hidrocarbonetos (NR), os constituintes não borrachas somam 3-5% e a percentagem residual é 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 e é composto fundamentalmente por três unidades: a 1° unidade é a *trans*-isoprênicas, responsável pela parte cristalina; a 2° unidade é a *cis*-isoprênicas, responsável pela parte amorfa da estrutura; e 3° unidade é um grupo α terminal. A proporção entre as três unidades é de 1:10.000:1. Como a unidade de repetição *cis*-isoprênica existe em uma proporção muito maior que a unidade *trans*-isoprênica, a borracha natural apresenta características de material com organização de curto alcance (amorfo) ^[3, 5].

É de interesse científico e tecnológico para a área de eletrônica e telecomunicação determinar as propriedades dos materiais quando aplicado um campo elétrico ou magnético externo. Uma classe de materiais que respondem a estímulos de campos elétricos externos são os materiais ferroelétricos. Tais materiais apresentam momento de dipolo elétrico permanente originado por uma assimetria em sua cela unitária. Equipamentos eletrônicos utilizam componentes constituídos de materiais ferroelétricos. Tal propriedade permite ao material reter informações e transformá-las em pulsos elétricos e vice-versa. Alguns óxidos ferroelétricos são também importantes e responsáveis pelo rápido progresso da telecomunicação em micro-ondas, satélites e outros dispositivos relacionados, em particular na área de telecomunicação sem fio (*wireless telecommunication*) ^[6]. Intensas pesquisas sobre a próxima geração de tecnologia de telecomunicação sem fio têm revelado a carência de materiais apropriados para o uso em dispositivos eletrônicos ^[7]. Os sistemas ferroelétricos baseados na estrutura tipo perovskita como o titanato de bário (BaTiO_3), zirconato de chumbo (PbZnO_3) e titanato de chumbo (PbTiO_3) são os mais utilizados atualmente. Nos últimos anos, niobatos com estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) como o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{KBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ têm despertado interesse como materiais ferroelétricos, principalmente pela alta anisotropia da estrutura cristalina oriunda da complexidade da fase cristalina e por serem isentos de chumbo ^[8,9]. Cabe salientar que encontra-se no Brasil uma das maiores reservas mundiais de nióbio situada em Araxá/MG.

Ferritas de diferentes composições e estequiometrias com estrutura cristalina tipo espinélio e espinélio inverso têm sido amplamente estudada devido a sua potencial aplicação em inúmeros dispositivos eletrônicos ^[10]. Uma das aplicações diretas para as ferritas são os absorvedores de micro-ondas com aplicações em transmissão de dados sem fio, redes locais, televisão por satélite e sistemas de aquecimento ^[11,12]. Há uma crescente demanda de pesquisas por tecnologias para dispositivos com alto fator de absorção eletromagnética, com mínima poluição e interferência eletromagnética. Para alcançar essas especificações é

necessária a obtenção de materiais com características de permissividades elétrica e magnética combinadas na frequência de interesse. Ferritas de níquel-zinco são potenciais materiais para utilização em dispositivos de micro-ondas e em escudos eletromagnéticos, devido à sua estabilidade química, a corrosão resistência e alta magnetização de saturação, além das suas propriedades de absorção de micro-ondas ^[13].

O campo de nanocompósitos envolve o estudo de materiais multifásicos em que pelo menos uma das fases constituintes tem dimensão inferior a 100 nm. A promessa do 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. A incorporação de nanopartículas de uma fase piezoelétrica, piroelétrica ou ferroelétrica em uma matriz, por exemplo, polimérica, faz com que o nanocompósito passe a apresentar as propriedades elétricas das nanopartículas. Algumas aplicações elétricas podem ser restringidas devido ao aquecimento causado pela grande perda dielétrica em campos elétricos de alta magnitude ou em algumas frequências específicas para campos elétricos alternados. Nanocompósitos magnéticos em que as espécies magnéticas são dispersas dentro de matrizes magnéticas ou não-magnéticas apresentam aplicações tecnológicas nas áreas de gravação magnética, magneto-resistências gigantes e refrigeração magnética. Ímãs formados por materiais nanocompósitos têm ganhado atenção acadêmico-industrialmente por que podem ter alta remanência e significativo armazenamento energético, em relação aos materiais magnéticos convencionais.

2.3 Sobre a motivação do trabalho

A principal característica que motivou o desenvolvimento da presente tecnologia foi o interesse em utilizar a alta capacidade da borracha natural em dispersar cargas e aditivos de naturezas diversas como, por exemplo, resíduos de diversas origens, pigmentos cerâmicos, outros polímeros, nanopartículas cerâmicas e metálicas além de apresentar propriedades mecânicas diferenciadas e 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 tais propriedades desta fase podem ser acessadas 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.

2.4 Sobre os objetivos do trabalho

Neste trabalho, nanopartículas cerâmicas de niobato de potássio estrôncio com estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de ferrita de níquel-zinco com estequiometria $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram sintetizadas utilizando o Método Poliol Modificado. Uma rota para preparação de nanocompósitos vulcanizados na forma de membrana e filme foi desenvolvida e protegida intelectualmente nacional e internacionalmente. Nanocompósitos funcionais e multifuncionais de borracha natural vulcanizada com nanopartículas cerâmica foram obtidos e caracterizados estrutural, morfológica, mecânica, térmica, magnética, elétrica, dielétrica e biologicamente. O desenvolvimento de quatro potenciais aplicações para os compósitos e nanocompósitos a base de borracha natural vulcanizada foi iniciado e os resultados preliminares são encorajadores. A saber: (i) Modulação das propriedades mecânicas dos compósitos utilizando campo magnético; (ii) Utilização dos nanocompósitos ferroelétricos e paramagnéticos como agentes de modulação do desenvolvimento de colônias de *Leishmaniose brasiliense*; (iii) Desenvolvimento de uma nova metodologia de espumação para borracha natural vulcanizada; e (iv) Espumas de amido biodegradável para produção de bandejas para o setor alimentício reforçadas por borracha natural vulcanizada.



3º CAPÍTULO – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3º CAPÍTULO – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aspectos Estruturais

3.1.1 Comportamentos elétrico dos materiais

A resposta de um determinado material quando submetido a um campo elétrico externo é diretamente influenciado pelas características intrínsecas e extrínsecas do material como, por exemplo, os elementos que o compõem, tamanho das unidades de repetição, estrutura cristalina, rota de preparação e principalmente a temperatura. Em função do comportamento elétrico quando submetidos a um campo elétrico externo, os materiais podem ser classificados fundamentalmente em: paraelétrico e ferroelétrico.

- **Materiais paraelétrico:** devido a sua alta simetria cristalina, não apresenta momento de dipolo elétrico permanente. Logo, quando submetido a um campo elétrico externo, dipolos elétricos induzidos são gerados que passam a contribuir, ainda que fracamente, para o campo elétrico externo. Quando retira-se o campo elétrico externo, os dipolos elétricos induzidos são perdidos rapidamente;

- **Materiais ferroelétricos:** devido a uma pequena assimetria em sua estrutura cristalina, apresenta momento de dipolo elétrico permanente. Logo, quando submetido a um campo elétrico externo, os dipolos elétricos permanentes se alinham ao campo elétrico externo contribuindo significativamente para o campo elétrico externo. Quando retira-se o campo elétrico externo, os dipolos elétricos permanecem por um longo tempo.

3.1.2 Materiais ferroelétricos

Os materiais ferroelétricos, nome decorrente da analogia entre o comportamento elétrico dos materiais dielétricos e o comportamento magnético de materiais ferromagnéticos, apresentam a baixas temperaturas uma estrutura cuja simetria é não ideal ou assimétrica^[30] (fase polar ou ferroelétrica) e a altas temperaturas uma estrutura de alta simetria^[31] (fase apolar ou paraelétrica). A fase polar surge a baixas temperaturas, abaixo da temperatura de Curie do material, devido a pequenos deslocamentos relativos de íons dentro da cela unitária originando momentos de dipolos permanentes. A fase apolar surge a altas temperaturas, acima da temperatura de Curie, no qual o material apresenta alta simetria de tal forma que os centros de carga positivo e negativo coincidam ocasionando o desaparecimento dos momentos de

dipolo elétrico. Nessa estrutura, o material encontra-se no estado paraelétrico ou estado de altas temperaturas.

Alguns dos materiais ferroelétricos mais estudados atualmente são os que apresentam estrutura cristalina do tipo perovskita ^[32] com fórmula química geral ABO_3 no qual o elemento A pode ser um cátion mono-, di- ou trivalente e B um cátion penta-, tetra- ou trivalente ou estruturas derivadas da perovskita como a estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB). Os exemplos mais comuns de materiais com estrutura perovskita são: $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $NaNbO_3$ e $KNbO_3$. A Figura 3.1 mostra uma representação da estrutura tipo perovskita clássica para temperatura menores que a temperatura de Curie.

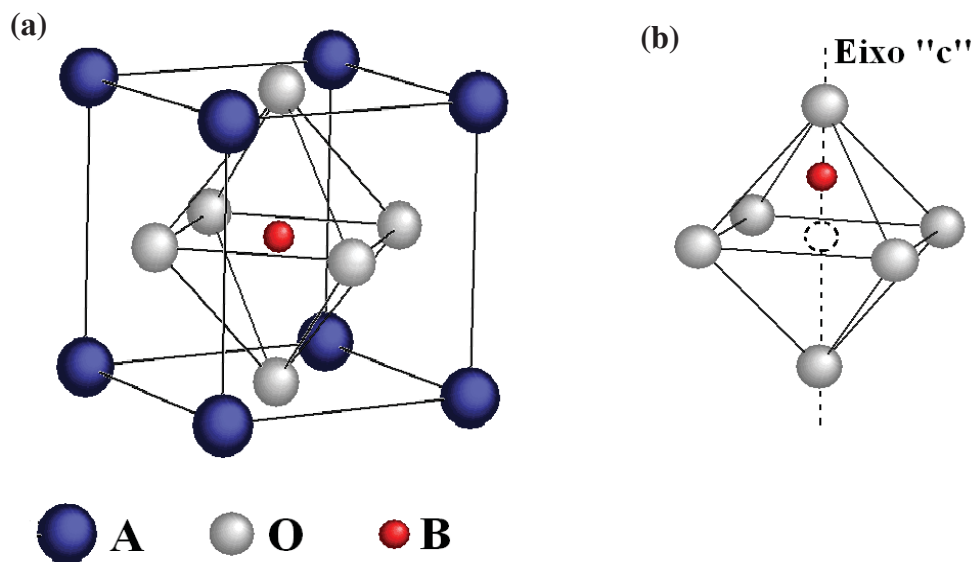


Figura 3.1. (a) Representação da estrutura de uma célula unitária tipo perovskita abaixo da temperatura de Curie. (b) Representação da vista lateral do octaedro BO_6 no qual o átomo B está deslocado da posição central ao longo do eixo "c" originando a não coincidência entre os centros de cargas positivas e negativas ^[33]. Créditos: Próprio autor.

De acordo com a Fig. 3.1 (a), os átomos do elemento A ocupam os vértices do tetraedro enquanto os átomos de oxigênio estão localizados nas faces triangulares formando uma estrutura octaedral. Para temperaturas acima da temperatura de Curie o átomo do elemento B está localizado no centro do octaedro e do tetraedro. Para tais temperaturas não há formação de momento de dipolo resultante no material. Para temperaturas abaixo da temperatura de Curie, Fig. 3.1 (b), o átomo B sofre deslocamento ao longo do eixo "c" gerando densidades de carga nos oxigênios extremos do octaedro conferindo ao sistema um momento de dipolo resultante originando a propriedade de ferroeletricidade nesses materiais. Se o material for submetido a temperatura superiores a temperatura de Curie, a célula unitária

originalmente tetragonal torna-se cúbica, todos os íons assumem suas posições centrossimétricas dentro da cela unitária e o efeito ferroelétrico desaparece.

3.1.3 Estrutura TTB e o niobato de potássio estrôncio

A estrutura cristalina tipo Tetragonal Tungstênio Bronze (TTB) é considerada uma estrutura derivada da perovskita clássica, em que a estrutura dos octaedros BO_6 é transformada para dar origem a três diferentes tipos de cavidades, túneis pentagonais e tetraedrais, similares aos encontrados na estrutura perovskita, os quais são favoráveis à substituição por cátions e os túneis trigonais, favoráveis a substituição por cátions menores e ânions^[34]. A estrutura TTB pode ser descrita através da fórmula química $\text{A}'_2\text{B}'_4\text{C}'_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, onde A', B' e C' denotam diferentes sítios na estrutura^[35, 36]. Em função do número de sítios disponíveis, os niobatos TTB são candidatos naturais a estruturas hospedeiras, devido à possibilidade de uma ampla variedade de substituições de cátions, similar ao que ocorre com o Titanato Zirconato de Chumbo (PbZnTiO_3). A cavidade ou sítio B' tem uma coordenação cuboctaédrica de átomos de oxigênio, as cavidades A' prismáticas pentagonais e as cavidades C' um prismático trigonal. O tamanho destas cavidades decresce seguindo a ordem $\text{A}' > \text{B}' > \text{C}'$. Nos compostos tipo TTB, metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos estão localizados nos sítios A' e B', enquanto somente cátions com pequeno raio atômico como Li são encontrados no sítio C'^[21]. Compostos do tipo TTB com fórmula $\text{A}_6\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, com $\text{A}' = \text{Sr}$ ou Ba exibem características semicondutoras as quais podem ser incrementadas quando adiciona-se dopantes.

Niobatos com estrutura tipo TTB como, por exemplo, $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{KBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ têm gerado interesse, principalmente pela alta anisotropia da estrutura cristalina. Entre os óxidos de estrutura TTB, o óxido niobato de potássio e estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) destaca-se por ser um clássico material ferroelétrico com uma temperatura de Curie próxima a 430 K^[37], pertencendo a uma classe de compósitos cerâmicos que apresentam grande potencial de aplicação como dispositivos sensores, atuadores, memórias, transdutores, filtros e capacitores. A Figura 3.2 mostra a representação da estrutura do óxido niobato de potássio e estrôncio $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ com octaedros de oxigênio e nióbio em azul e amarelo escuro, sítios pentagonais com átomos de potássio (K^{1+}), sítios tetraedrais com átomos de estrôncio (Sr^{2+}) e sítios trigonais vacantes. Neste tipo de estrutura, encontra-se dois tipos de nióbio que se diferenciam entre si pela posição cristalográfica, fator de ocupação e multiplicidade sendo que o Nb(I) forma os sítios NbO_6 identificados pela cor

azul e o Nb(II) forma os sítios NbO₆ identificados pela cor amarela escura. A proporção entre os átomos de Nb é de 4 Nb(I) para 1 Nb(II).

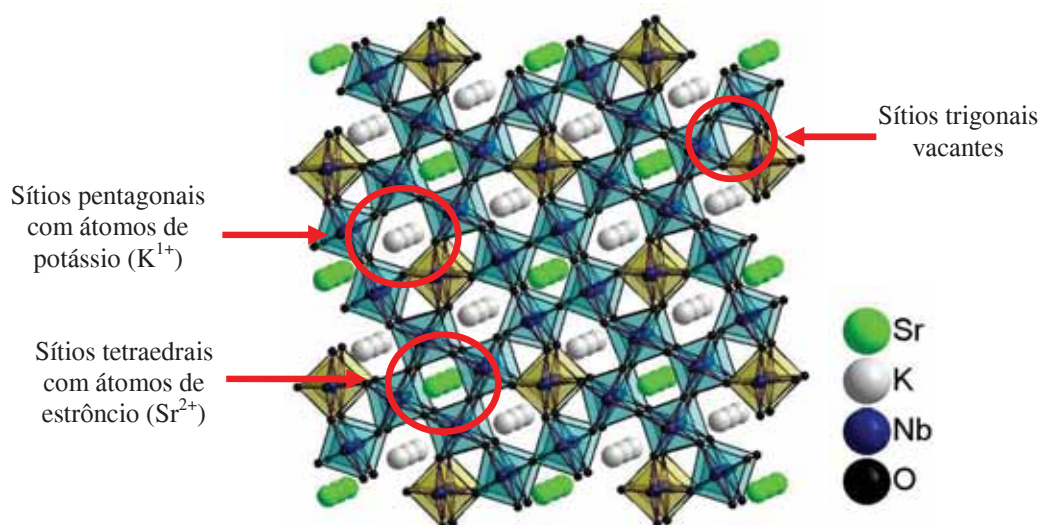


Figura 3.2. Representação do óxido niobato de potássio e estrôncio $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze. Destacados na figura os sítios pentagonais ocupado por átomos de potássio (K^{1+}), os sítios tetragonais ocupados por átomos de estrôncio (Sr^{2+}) e os sítios trigonais que estão vacantes. Crédito: Próprio autor.

A Tabela 3.1 lista os valores da constante dielétrica de alguns materiais cerâmicos a 25° C com estrutura tetragonal tungstênio bronze [38, 39, 40].

Tabela 3.1. Lista de valores para a constante dielétrica (ϵ_r) a 1 MHz e 25°C para alguns policações complexos e sinterizados com estrutura tetragonal tungstênio bronze. Em destaque, a constante dielétrica para a fase cerâmica niobato de potássio estrôncio.

Material TTB	ϵ_r (25 °C)
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1000
$\text{Li}_2\text{BiV}_5\text{O}_{15}$	450
$\text{KBa}_2\text{V}_5\text{O}_{15}$	130
$\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	90
$\text{NaBa}_2\text{Ta}_5\text{O}_{15}$	60

3.1.4 Comportamentos magnético dos materiais

A resposta de um determinado material quando submetido a um campo magnético externo é diretamente influenciado pelas características intrínsecas e extrínsecas do material como, por exemplo, os elementos que o compõem, tamanho das suas unidades de repetição, da rota de preparação, entre outras. Em função do comportamento magnético, os materiais

podem ser classificados fundamentalmente em: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferrimagnéticos e ferrimagnéticos.

- **Materiais diamagnéticos:** com susceptibilidade magnética pequena e negativa ($\chi_D \approx -1$), exibem fraca magnetização na mesma direção ao campo magnético aplicado, porém com sentido oposto. Quando retira-se o campo magnético externo, a magnetização é perdida rapidamente;

- **Materiais paramagnéticos:** com susceptibilidade magnética pequena e positiva ($\chi_P \approx 1$), exibem fraca magnetização na mesma direção e sentido ao campo magnético aplicado. Quando retira-se o campo magnético externo, a magnetização é perdida rapidamente;

- **Materiais ferromagnéticos:** com susceptibilidade magnética muito maior que a dos materiais paramagnéticos e positiva ($\chi_F \gg 1$), exibem significativa magnetização na mesma direção e sentido ao campo magnético aplicado. Quando retira-se o campo magnético externo, a magnetização é mantida por um longo tempo;

- **Materiais antiferromagnéticos:** com susceptibilidade magnética pequena e positiva ($\chi_{AP} \approx 1$), exibem magnetização aproximadamente nula por possuírem momentos de dipolo magnético dispostos em um arranjo antiparalelo equivalente e de mesmo módulo;

- **Materiais ferrimagnéticos:** com susceptibilidade magnética grande e positiva ($\chi_{Fe} \gg 1$), exibem magnetização dependente do campo magnético externo por possuírem momentos de dipolo magnético dispostos em um arranjo antiparalelo não equivalente.

3.1.5 Materiais paramagnéticos

Embora os materiais possam apresentar diversos comportamentos magnéticos, um dos tipos de comportamento amplamente estudado é o paramagnetismo. Os materiais paramagnéticos são constituídos por átomos que possuem momento de dipolo magnético permanente, porém, devido a agitação térmica, estes momentos de dipolo não apresentam orientação preferencial na ausência de um campo magnético externo (**H**). No entanto, quando aplica-se um campo magnético externo sobre um material paramagnético, a interação entre o momento de dipolo magnético e o campo gera um torque resultante que tende a alinhar os dipolos magnéticos com o campo e observa-se uma orientação preferencial desses momentos de dipolos na mesma direção e sentido do campo magnético externo e o material passa a

apresentar uma magnetização (**M**) que contribui para indução magnética total do material (**B**) como mostrado na Equação (3.1) ^[41], denominada Relação Constitutiva do Magnetismo.

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (3.1)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo.

A permeabilidade magnética relativa do material (μ_r) pode ser determinada pela razão entre a permeabilidade magnética do material (μ) e a permeabilidade magnética do vácuo (μ_0) como na Equação 3.2 ^[41].

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (3.2)$$

A Figura 3.3 mostra a representação do domínio paramagnético a temperatura ambiente sem (a) e sob (b) a atuação de um campo magnético externo mínimo (**H**).

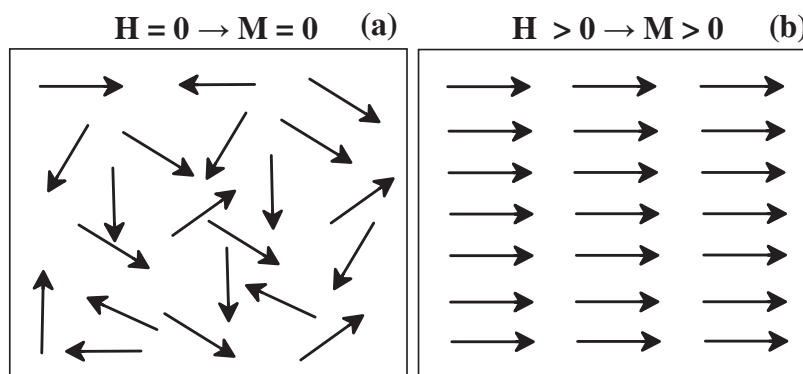


Figura 3.3. Ilustração do comportamento de um material paramagnético sem aplicação (a) e com aplicação de um campo magnético externo (b). As flechas representam o momento de dipolo magnético atômico.

Essa classe de materiais tem permeabilidade magnética relativa (μ_r) pouco maior que a unidade como, por exemplo, o alumínio com $\mu_r = 1,000022$. Desta forma os efeitos só são notados em temperaturas muito baixas ou em campos magnéticos muito intensos.

A Tabela 3.2 lista os valores de permeabilidade magnética relativa de alguns materiais paramagnéticos a temperatura ambiente.

Tabela 3.2. Lista de valores para permeabilidade magnética relativa obtida a 25°C para alguns materiais paramagnéticos.

Material	μ_r (25 °C)
Alumínio	1,000022
Ar	1,0000004
Cromo	1,00033
CuCl ₂	1,00035
Gd ₂ O ₃	1,012
Lítio	1,000044

Material	μ_r (25 °C)
Magnésio	1,000012
Neodímio	1,00034
Paládio	1,00079
Sódio	1,0000062
Tungstênio	1,000068
Vanádio	1,00038

Um dos principais grupos cerâmicos com propriedades magnéticas é formado por cerâmicas com estrutura Espinélio cuja fórmula geral é DE_2O_4 , onde D e E são metais di e tri-valentes, respectivamente. Nesta estrutura a cela unitária é composta por 56 íons sendo 32 ânions (O^{2-}) e 24 cátions (8 cátions D^{2+} e 16 cátions E^{3+}). Na estrutura espinélio os cátions di-valentes ocupam sítios tetraedrais sendo coordenados por quatro oxigênios e os cátions tri-valentes ocupam sítios octaedrais sendo coordenados por seis oxigênios. Os materiais típicos que compartilham essa estrutura incluem $ZnAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ e $NiAl_2O_4$. Porém, a maior parte das cerâmicas magnéticas possui estrutura derivada do espinélio, denominada espinélio inverso devido a maior estabilidade da rede quando os metais D e E são metais de transição. A diferença entre as estruturas consiste apenas na diferente forma de distribuição dos cátions nos sítios atômicos. Na estrutura espinélio inverso, os cátions di-valentes (D) e metade dos cátions tri-valentes (E) ocupam os sítios octaedrais e os sítios tetraedrais são ocupados pela outra metade de cátions do metal E. Cabe salientar que, devido a divisão dos cátions tri-valentes entre os dois tipos de sítios, a contribuição destes elementos para o momento de dipolo magnético do material é nulo cabendo somente aos cátions di-valentes formarem o momento de dipolo magnético do material ^[41].

3.1.6 Estrutura espinélio inverso e a ferrita de níquel zinco

Dentre os materiais com estrutura tipo espinélio inverso destaca-se a fase cerâmica paramagnética ou superparamagnética ferrita de Ni-Zn com simetria cúbica e grupo espacial $Fd3m$ com célula unitária exibindo uma ocupação representada por $(Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+})[Ni_x^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]O_4^{2-}$ ^[14, 15]. Nesta fórmula os cátions metálicos de transição em () ocupam o sítio tetraédrico D e os cátions metálicos em [] ocupam o sítio octaédrico E ^[16]. 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. Dessa forma, é possível produzir um grande número de ferritas com magnetização intrínseca, pela substituição adequada dos íons metálicos.

A Figura 3.4 mostra a representação de uma porção de ferrita de níquel-zinco com estequiometria $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e estrutura tipo espinélio inverso. Em azul os sítios octaédricos FeO_6 ou NiO_6 e em vermelho os sítios tetraédricos FeO_4 ou ZnO_4 .

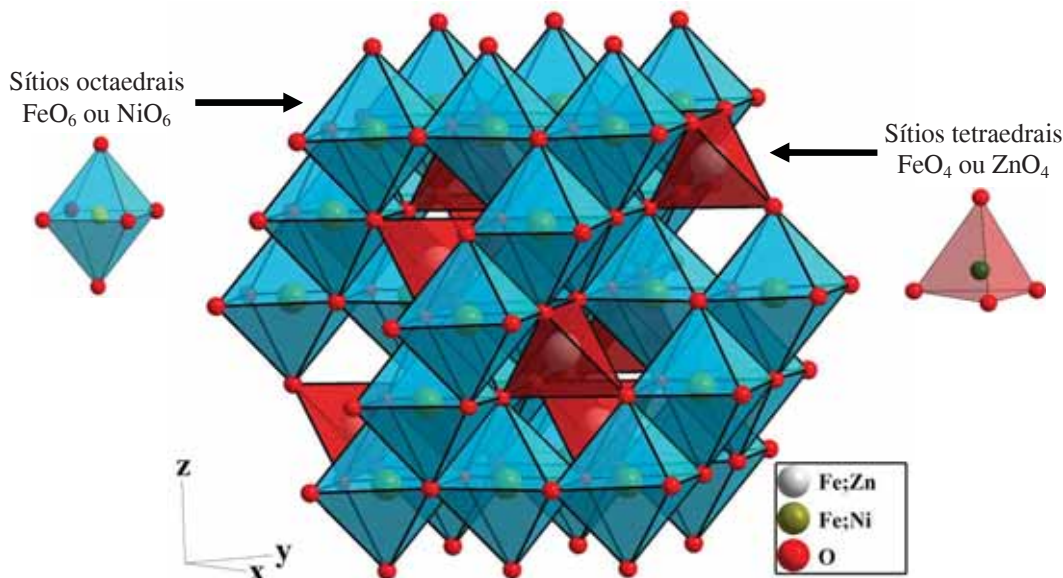


Figura 3.4. Representação do óxido ferrita de níquel-zinco com estequiometria $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com estrutura tipo espinélio inverso. Destacados na figura os sítios octaédricos FeO_6 ou NiO_6 em azul e os sítios tetraédricos FeO_4 ou ZnO_4 em vermelho. Crédito: Próprio autor.

No âmbito das cerâmicas magnéticas, as ferritas de Ni-Zn destacam-se e despertam o interesse da comunidade científica por sua elevada resistividade elétrica, propriedades magnéticas diferenciadas e por possuírem diversas aplicações tecnológicas no campo da eletrônica, telecomunicações e biotecnologia ^[42,43]. Em geral, são utilizadas em núcleos de transformadores e indutores de alta frequência, dispositivos de micro-ondas, sistemas de telecomunicação e radares, cabeças de leitura e gravação magnética de alta velocidade ^[43]. São também empregadas 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 micro-ondas, equipamentos hospitalares e representam a maior fatia do mercado para aplicações de materiais absorvedores de radiação eletromagnética no campo civil. Em dispositivos de absorção de micro-ondas como, por exemplo, bloqueadores de interferência eletromagnética (*electromagnetic interference shielding*), a capacidade de absorção pode ser geradas e/ou potencializadas alterando-se as propriedades magnéticas e/ou dielétricas do material ^[44].

A Tabela 3.3 lista os valores de permissividade magnética relativa de algumas ferritas de Ni-Zn a temperatura ambiente de 25°C [45]. Cabe destacar que variações nestes valores devido a diferenças nos parâmetros morfológicos, de processamento e de estrutura são esperados.

Tabela 3.3. Lista de valores para a permeabilidade magnética relativa obtida a temperatura ambiente de 25°C para ferritas de Ni-Zn com diferentes estequiometrias. Em destaque, a permeabilidade magnética relativa da ferrita com estequiometria $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Material	μ_r (25 °C)
$\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_{2,04}\text{O}_4$	1400
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	3422
$\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1202
$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1665

Material	μ_r (25 °C)
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	304
$\text{Ni}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$	415
$\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	185
$\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	47

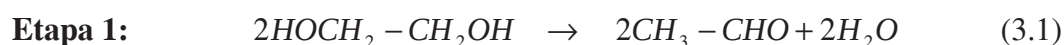
3.2 Método de Preparação de Nanopós

A área de nanotecnologia tem se expandindo gradual, mas continuamente como pesquisa fundamental e apresenta inúmeras aplicações industriais. Materiais nanométricos ou nanoestruturados são tradicionalmente caracterizados por possuir estrutura com ao menos uma de suas dimensões na escala nanométricas (1 a 100 nm) logo necessitam de formas refinadas de processamento. Sabe-se também que a técnica de processamento pode determinar ou influenciar as propriedades físicas e químicas do material. Originalmente, os processos de síntese química objetivam a preparação de pós monofásicos, nanométricos, finos e com diferenciada homogeneidade química. Os processos mais comuns para a obtenção das fases cerâmicas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em escala nanométrica são: (i) moagem convencional ou mistura de óxidos, (ii) moagem de alta energia, (iii) reação no estado sólido e (iv) processamento via rotas químicas. Dentre as principais sínteses químicas utilizadas para a preparação de nanopós polications destaca-se o Método Poliol Modificado [18, 19, 20]. As principais vantagens deste método são o aumento da homogeneidade química, a possibilidade de obtenção de pós monofásicos e a grande porção de material (10 a 100g) produzido em um único processo de síntese.

3.2.1 Método poliol modificado

O processo poliol 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 poliálcool atua no meio reacional para o crescimento de partículas e simultaneamente como solvente,

agente redutor e passivante. As principais vantagens deste método são o aumento da homogeneidade química, produção de material cristalino para elevadas temperaturas (a partir de 600°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. Tais características são fortemente dependentes dos parâmetros de síntese utilizadas como, por exemplo, temperatura de calcinação, razão de aquecimento, atmosfera utilizada e reagentes de partida. As nanopartículas cerâmicas são obtidas através da redução do cátion metálico pelo poliol de acordo com as reações mostradas nas Equações 3.1 e 3.2 ^[46]:



Essa rota química, método poliol modificado, pode ser utilizada para a produção do niobato de potássio estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) a partir do carbonato de potássio (K_2CO_3), carbonato de estrôncio (SrCO_3), o sal complexo de nióbio ($\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), o ácido nítrico (HNO_3) e o etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) como reagentes de partida e da 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 e etilenoglicol. Para preparar $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e a $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ deve-se realizar a dissolução em ácido nítrico 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 onde se realiza um tratamento térmico denominado pré-calcinação a 300°C, sob atmosfera de N_2 para que ocorra à eliminação significativa da fração de material orgânico e gases, obtendo-se o pó precursor na forma de carvão*. Após a pré-calcinação, o precursor deve ser submetido a um novo tratamento térmico denominado calcinação em diversas temperaturas e tempos para a obtenção da fase cerâmica final sendo que tal tratamento térmico influencia diretamente sobre as propriedades químicas e físicas do material final.

* Carvão: precursor cerâmico pirolisado e que possui uma coloração cinza escura.

3.3 Polímeros

O termo polímeros deriva do grego, *Polys* = muitos; *Meros* = unidades de repetição. Foi criado por Berzelius, em 1832, para designar compostos de pesos moleculares múltiplos ^[47]. Polímeros são substâncias de alto peso molecular resultantes de reações de polimerização. Isto é, são provenientes da combinação química de um grande número de moléculas idênticas ou similares (monômeros) para formar uma molécula complexa de elevado peso molecular (macromolécula). Os materiais poliméricos são utilizados em todas as áreas da engenharia, devido à sua versatilidade. Também podem ser utilizados em bases de tintas, adesivos, pneus, para-choques de automóveis, fibras e recobrimentos de fibras óticas, de fios de alta tensão. Esta multiplicidade de aplicações derivam da facilidade de processamento, aliado ao seu relativo baixo custo.

A Figura 3.5 mostra uma representação do monômero tetrafluoretileno que, por um processo de polimerização por adição, origina o polímero politetrafluoretileno com “n” unidades de repetição conhecido comercialmente como teflon.

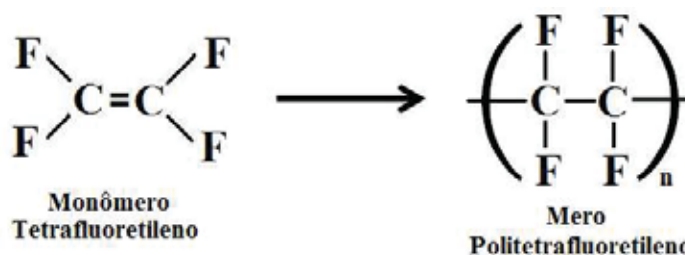


Figura 3.5. Representação do monômero tetrafluoretileno e do mero do politetrafluoretileno com “n” unidades de repetição. O polímero politetrafluoretileno, comercialmente conhecido como teflon, pode ser sintetizado por um processo de polimerização por adição.

Os polímeros podem ser classificados de acordo com a composição do monômero como homopolímeros ou copolímero. Na primeira classe, os polímeros são formados por monômeros de um único tipo de substância como, por exemplo, o politetrafluoretileno (PTFE), polifluoreto de vinilideno (PVDF) e o policlorotrifluoroetileno (PCTFE). Na segunda classe, os polímeros são formados por dois monômeros distintos, como por exemplo, etileno-propileno fluoretizado (FEP) e o etileno-tetrafluoretileno (ETFE) ^[48]. A estrutura do monômero e do mero dos polímeros citados está mostrada na Figura 3.6.

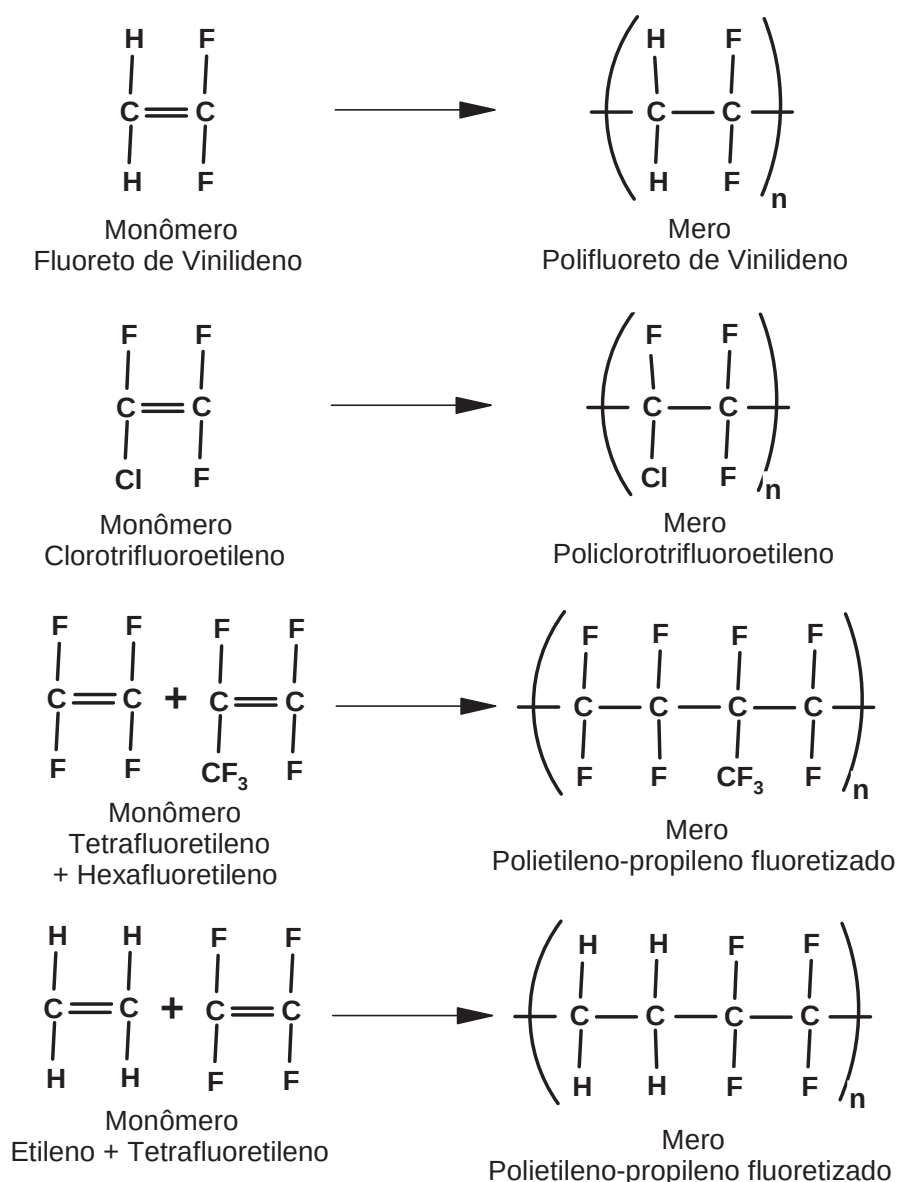


Figura 3.6. Representação estrutural do monômero e do mero de alguns homopolímeros e copolímero com “n” unidades de repetição. Tais polímeros podem ser sintetizados via processos de polimerização por adição e condensação.

Os polímeros também podem ser classificados como plásticos, elastômeros e resinas. O nome plástico é dado aos polímeros de estrutura unidimensional que possuem elevados pesos moleculares e, geralmente, são rígidos à temperatura ambiente, embora se tornem maleáveis e flexíveis quando eleva-se a temperatura. Elastômeros são polímeros que possuem cadeias lineares emaranhadas, podem ter sua forma alterada e serem estirados a baixas tensões, porém recuperam sua forma inicial quando retira-se a tensão. Ou seja, possuem propriedades elásticas e podem ser estirados em geral até um comprimento final muito superior a seu comprimento inicial sem que se rompam. Resina é o nome dado aos

polímeros de estrutura tridimensional que formam moléculas rígidas, de peso molecular intermediário e na forma sólida apresentam dureza relativamente alta.

É importante salientar que os polímeros também podem ser divididos em dois grupos distintos considerando-se o processo de síntese ou reação de polimerização: (i) polímeros de condensação ou (ii) polímeros de adição. Em uma reação de condensação, dois monômeros se combinam com a perda de uma molécula de menor massa molecular, geralmente de água ou um álcool. Em uma reação de adição, os polímeros são formados pela adição dos monômeros a partir da quebra de uma ligação insaturada e não há a formação de subprodutos. Nesta classe de polímeros encontra-se a borracha natural. Existe um grande número de polímeros naturais, tais como celulose, amido e colágeno, que exibem propriedades físicas e químicas muito distintas em comparação aos demais materiais formados por moléculas simples. Sendo assim, dentre várias particularidades, podem ser muito resistentes a ruptura e ao desgaste, elásticos e resistentes à ação dos agentes atmosféricos. Tais propriedades, juntamente com a fácil obtenção, despertaram grande interesse industrial na fabricação de diversos tipos de materiais.

3.3.1 Látex e Borracha Natural

As primeiras manufaturas destinadas a utilização da borracha natural como matéria prima principal surgiram na Europa, mais especificamente na França, no início do século XIX. Porém, sua utilização era limitada pela baixa qualidade das suas propriedades mecânicas e térmicas. Foram os índios centro-americanos os primeiros a descobrirem formas de aprimorar as propriedades da borracha natural via ciclos térmicos habilitando-os a fazerem uso das propriedades singulares da borracha natural. O Brasil, das últimas décadas do século XIX até a primeira metade do século XX, foi o maior e, durante certo período de tempo, o único exportador de borracha natural do mundo devido a atividade da extração do látex, cujo um dos seus componentes é a borracha natural, a partir da seringa ou seringueira (*Hevea brasiliensis*), uma árvore que pertence à família das Euphorbiaceae, também conhecida como *árvore da fortuna*. Esse período foi denominado “Ciclo da Borracha” e gerou riquezas para a região norte do Brasil devido a exportação de borracha natural para a Europa que vivia o período da Revolução Industrial ^[49].

Do caule da seringueira, mais especificamente, do sistema de vasos lactíferos situados no córtex da árvore, que forma um feixo 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 ^[50]. Na composição do látex, em média, 35% é de borracha natural (hidrocarbonetos), cujo composto é o 2-metil-1,3-butadieno (C_5H_8), comercialmente conhecido como isopreno, o monômero da borracha. O látex recém extraído é uma substância neutra a temperatura ambiente, 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 do látex diminui para valores próximos a 5,0 e inicia-se o processo de coagulação espontânea que separa a fração borracha da não borracha. A fração borracha pode ser representada pela fórmula química $(C_5H_8)_n$, onde n é o número de meros na cadeia, da ordem de 2.000 a 10.000, e apresenta massa molecular média de 600.000 a 950.000 g/mol.

A Figura 3.7 mostra a fórmula estrutural do Poli(*cis*-1,4-isopreno) ou $(C_5H_8)_n$ da borracha natural ^[51].

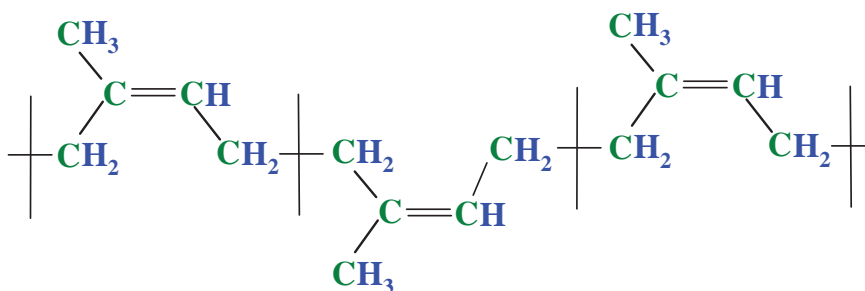


Figura 3.7. Representação da estrutura química do polímero Poli(*cis*-1,4-isopreno) ou $(C_5H_8)_n$, conhecido como borracha natural, formado por reação de polimerização tipo adição e cuja a massa molecular média está entre 600.000 e 950.000 g/mol.

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 química do látex estabilizado em amônia ^[52]. O percentual médio de cada constituinte do látex natural recém coletado é listado na Tabela 3.4 ^[53].

Tabela 3.4. Lista dos constituintes de cada fase do látex recém coletado e seus respectivos valores percentuais médios: fase borracha e fase não borracha ou soro. Tais valores dependem das condições climáticas de extração, bem como da espécie e clone da seringueira.

Constituinte		% em massa no látex
Fase borracha	Borracha natural (C ₅ H ₈) _n	25-45
Fase não borracha ou soro	Água	49-71
	Aminoácidos, aminas, etc.	0,4-0,6
	Carboidratos	1-2
	Inorgânicos	0,4-0,6
	Lipídios neutros	0,4-1,1
	Lipídeos polares	0,5-0,6
	Proteína	1-1,8

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 ^[53,54]. Aproximadamente 27% do conteúdo total de proteínas no látex recém coletado estão adsorvidos na superfície das partículas de borracha e acredita-se que partes das proteínas estejam no interior das partículas ^[53,55]. Esta camada de proteínas adsorvida é que conferem estabilidade as partículas de látex estabilizado com amônia, devido a sua carga negativa. A presença de longas cadeias de hidrocarbonetos nas moléculas de fosfolipídios faz com que tenha forte atividade de superfície, sendo fortemente adsorvidos 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 as proteínas têm carga negativa, levando a associação iônica entre dois tipos de moléculas ^[53,56].

O soro do látex natural tem densidade de 1,020 g/cm³ e contém diferentes espécies químicas, tais como, carboidratos, eletrólitos, proteínas e aminoácidos. O principal carboidrato encontrado é o quebrachitol ou 1-metil inositol e até o momento não se sabe qual a sua exata função biológica no látex. O soro do látex contém, além de aminoácidos e proteínas, bases nitrogenadas como a colina, ânions inorgânicos (fosfatos e carbonatos), sais minerais, rubídio, manganês, sódio, potássio, cobre, magnésio, ferro e zinco. Estes elementos são absorvidos do solo, transportados na seiva e participam de reações que envolvem a biossíntese do látex ^[28].

3.3.2 Clone RRIM 600

O látex usado neste trabalho 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, por apresentar bom desempenho e vigor na produção. Apresenta árvores altas, com caule vertical e de rápido crescimento quando jovem. A alta produção é seu ponto de destaque, sendo um dos clones 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 uniformidade nas propriedades do látex que, para propósitos industriais, é essencial ^[57].

3.4 Processo de vulcanização

O processo de vulcanização é destinado a aprimorar principalmente as propriedades mecânicas, térmicas e químicas de materiais elastoméricos sendo que a descoberta do processo de vulcanização é atribuída a Charles Goodyear, nos Estados Unidos, e a Thomas Hancock, na Inglaterra. Ambos desenvolveram patentes em 1840. O processo de vulcanização também denominado cura é irreversível, semelhante ao ocorrido com os polímeros termofixos, e consiste na geração de um conjunto de ligações cruzadas (*crosslinks*) entre cadeias paralelas do polímero formando retículos de borracha. As ligações cruzadas são geradas principalmente utilizando sistemas de vulcanização a base de enxofre, porém outros sistemas são conhecidos como, por exemplo, os sistemas de vulcanização a base de peróxidos orgânicos, uretanos e óxidos metálicos. Os polímeros mais comuns submetidos ao processo de vulcanização são o poli(*cis*-1,4-isopreno), popularmente conhecido como borracha natural, e a borracha de estireno-butadieno (SBR).

O sistema de vulcanização é especificamente ajustado para cada aplicação dependendo da principal propriedade que almeja-se obter para a borracha. Por exemplo, o aumento nas concentrações de enxofre e acelerador gera alta densidade de ligações cruzadas e, portanto, alto módulo de elasticidade, rigidez e dureza ^[49] habilitando o material para aplicações mais tradicionais como a indústria de pneus e peças automotivas. A Figura 3.8 mostra uma representação da reação química de vulcanização da borracha natural (poli(*cis*-1,4-isopreno)) utilizando um sistema de vulcanização a base de enxofre (S₈).

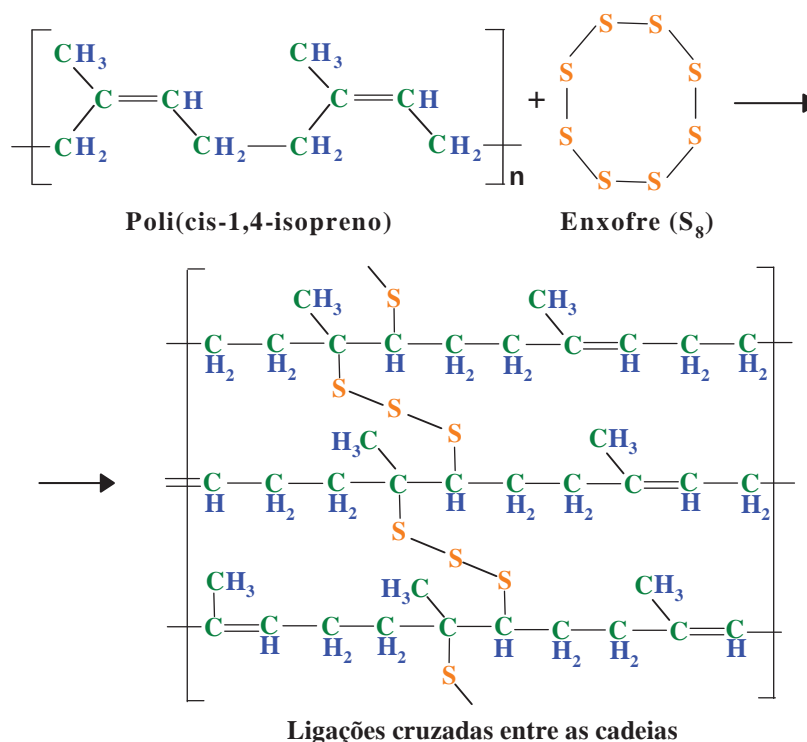


Figura 3.8. Representação da reação química de vulcanização para a borracha natural (poli(*cis*-1,4-isopreno)) utilizando um sistema de vulcanização a base de enxofre (S₈) produzindo ligações cruzadas ou *crosslinks* entre as cadeias isoprênicas.

Como pode ser visto na Fig. 3.8, os sítios reativos ou sítios de curas são átomos de hidrogênio ligados ao radical metila ou a insaturação no carbono 2 do monômero. Durante a vulcanização, algumas destas ligações CH são substituídos por cadeias de átomos de enxofre que se ligam também a um sítio de cura de outra cadeia polimérica como mostrado na Fig. 3.8. 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 enxofre conferem a borracha uma melhor resistência ao calor. Borrachas vulcanizadas com ligações cruzadas que possuem maiores quantidades de átomos de enxofre apresentam menor resistência ao calor, porém com melhores propriedades dinâmicas (flexão, torção e resistência a falhas).

A evolução da reação de vulcanização pode ser investigada através da curva reométrica, torque *versus* tempo, sendo possível determinar os estágios de vulcanização em função do tempo de fornecimento de energia térmica. Uma curva típica de vulcanização na qual podemos identificar os estágios da reação em função do tempo está mostrada na Figura 3.9.

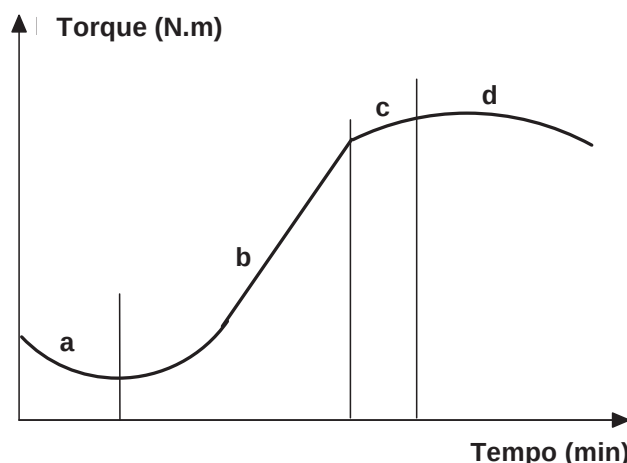


Figura 3.9. Representação de uma típica curva de vulcanização torque *versus* tempo a partir da qual obtêm-se o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}). Designados por "a", "b", "c" e "d" os principais estágios do processo de vulcanização em função do tempo. Crédito: próprio autor.

A região “a” da curva de vulcanização representa o tempo durante no qual ainda não ocorreu vulcanização. Neste período a borracha comporta-se termoplasticamente e reduz a sua viscosidade devido ao efeito do aquecimento. A região “b” representa a fase de subcura em que se desenvolve o processo de reticulação do elastômero, sendo a reticulação a principal responsável pelo refinamento das propriedades da borracha. O estágio “c” representa a região de cura ótima no qual atinge-se o grau máximo de reticulação. A região “d” representa a fase de sobrecura no qual não há mais ocorrência de vulcanização e se tal estágio for prolongado podem ocorrer fenômenos de decomposição^[58].

Com a finalidade de produzir materiais que seguissem um determinado padrão de propriedades, o Comitê da Borracha Crua da Divisão de Química da Borracha da Sociedade Americana de Química, recomenda a utilização de um sistema de vulcanização como o listado na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Lista com os componentes, fórmula química e quantidades utilizadas em uma formulação modelo empregando um sistema de vulcanização a base de enxofre (S_8) para a borracha natural sugerida pela Divisão de Química da Borracha da Sociedade Americana de Química.

Componente	Fórmula química	Quantidade (phr [†])
Borracha natural	$(C_5H_8)_n$	100
Óxido de zinco	ZnO	6
Ácido esteárico	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	4
2-Mercaptobenzotiazol	$SN_2C_7H_5$	0,5
Enxofre	S_8	3,5

[†] phr representa partes por cem de borracha (*parts per hundred of rubber*).

Nesta composição, o óxido de zinco e o ácido esteárico reagem entre si formando o estearato de zinco ($\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$), ver reação (3.3), responsável pela ativação do processo de vulcanização. O 2-Mercaptobenzotiazol é um acelerador para o processo de vulcanização e pertence a classe dos benzotiazóis e o enxofre é o agente de vulcanização responsável por gerar ligações cruzadas entre as cadeias principais de poli(*cis*-1,4-isopreno)^[59].



3.5 Compósitos

A maioria dos materiais compósitos consiste na mistura de um material de reforço, devidamente selecionado, com um material compatível utilizado como matriz, de modo a obterem-se determinadas características e propriedades. Tais propriedades podem ser alteradas via processamento, alterações químicas e microestruturais. Atualmente, os materiais compósitos tornaram-se indispensáveis no dia-a-dia. Estes materiais apresentam propriedades vantajosas, tais como, elevada resistência, dureza e resistência ao envelhecimento. As propriedades mecânicas resultantes dependem, largamente, das interações interfaciais entre as fases do compósito. Normalmente, uma das fases serve de matriz, na qual as partículas ou as fibras se encontram uniformemente dispersas^[60]. As propriedades dos materiais compósitos podem ser aproximadas pela média ponderada das propriedades dos materiais que o constitui. No entanto, para a obtenção de valores mais precisos deve-se considerar fatores como geometria microestrutural, orientação e adesão interfacial da matriz e da fase dispersa. Devido a grande variedade de combinações desses fatores, um grande número de equações podem ser utilizadas para o cálculo da média das propriedades em materiais compósitos.

A Figura 3.10 mostra três exemplos de compósitos submetidos à aplicação de tensão (σ). Item (a): submetido a uma tensão paralela as fibras contínuas de reforço em uma matriz, item (b): submetido a uma tensão perpendicular as fibras contínuas de reforço em uma matriz e item (c): um compósito agregado submetido a uma tensão.

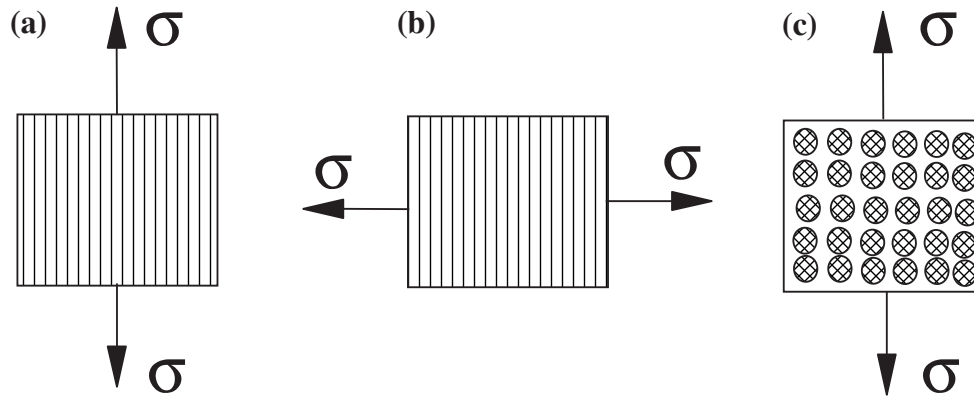


Figura 3.10. Representação de três modelos de compósitos ideais submetidos a uma tensão unidimensional (σ) aplicada de forma: (a) paralela as fibras de reforço, (b) perpendicular as fibras de reforço e (c) compósito tipo agregado submetido a uma tensão. Crédito: próprio autor.

Na Fig. 3.10 (a), considerando um tensionamento uniaxial e que a matriz esteja inteiramente ligada as fibras de reforço, tem-se uma condição de isodeformação. Deve-se ressaltar que a carga total suportada pelo compósito é a soma algébrica ponderada da tensão suportada pelos seus componentes individuais. Desta forma algumas propriedades como módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson, resistividade elétrica, difusibilidade, condutividade térmica e elétrica em compósito podem ser aproximadas pela Equação 3.4.

$$X_c = v_m X_m + v_f X_f \quad (3.4)$$

onde X representa a propriedade investigada, v representa a fração de cada componente no compósito e os subscritos c , m e f representam as propriedades do compósito, matriz e da fase dispersa, respectivamente.

De acordo com a Fig. 3.10 (b), em condição de isotensão uniaxial e com matriz inteiramente ligada as fibras de reforço têm-se resultados diferentes da condição de isodeformação. Neste caso, o alongamento total do compósito na direção de aplicação da tensão é a soma algébrica dos alongamentos dos componentes do compósito. As propriedades citadas anteriormente podem ser estimadas pela Equação 3.5.

$$X_c = \frac{X_f X_m}{v_m X_f + v_f X_m} \quad (3.5)$$

Algumas propriedades como módulo de elasticidade, difusibilidade, condutividade térmica e elétrica em compósito também podem ser aproximadas pela equação acima.

De acordo com a Fig. 3.10 (c), a tensão uniaxial aplicada a uma geometria isotrópica de um compósito agregado como o concreto depende da natureza específica das fases dispersas e contínuas. Os dois casos anteriores servem de limites superior e inferior ao caso do compósito agregado. A Equação 3.6 é uma aproximação para as propriedades anteriormente citada para os compósitos agregados.

$$X_C = v_m X_m^n + v_f X_f^n \quad (3.6)$$

onde o coeficiente “n” varia entre 1 para caso de isodeformação e -1 para o caso de isotensão e é dependente da forma do agregado, deformação e/ou da tensão aplicada. Cabe salientar que a Eq. 3.6 também pode ser utilizada para estimar propriedades de permissividade elétrica e dielétrica em sistemas contendo borracha como matriz polimérica, porém nem sempre os dados experimentais podem ser ajustados com alta precisão aos dados teóricos.

3.5.1 Nanocompósitos

Materiais com ao menos uma de suas dimensões na escala nanométrica recebem a denominação de nanomateriais independentemente da natureza cerâmica, polimérica, metálica ou compósita que apresentem. Quando um material possui dimensões na escala nanométrica, suas propriedades de superfície e de volume são diferenciadas com relação as propriedades desse material em escalas dimensionais superiores. Tais diferenças ocorrem devido a razão superfície/volume ou razão de aspecto (*high aspect ratios*) não ser linear para diferentes escalas dimensionais sendo essa uma das principais responsáveis pelas propriedades diferenciadas apresentadas pelos materiais nanométricos. Essas propriedades diferenciadas podem ser transportadas para outros materiais pela inserção desses nanomateriais em uma matriz de natureza distinta e em escala não nanométrica gerando assim um material nanocompósito^[61].

Em geral, a escolha do polímero como matriz ou fase continua torna-se interessante uma vez que a grande maioria deles possuem propriedades mecânicas e térmicas apreciáveis. Também são levadas em consideração outras propriedades como, por exemplo, o balanço hidrofóbico/hidrofílico, a estabilidade química e a bio-compatibilidade. O componente nanométrico, em geral inorgânico, denominado fase dispersa pode proporcionar uma estabilidade mecânica e térmica mais elevada e também novas propriedades e funcionalidades que dependem da natureza química, estrutural, tamanho e cristalinidade deste componente^[62]. É a fase dispersa que faculta ou melhora as propriedades redox, eletrônicas, magnéticas, densidade, índice de refração, entre outras. Na maioria dos casos, as principais

características de cada um dos componentes presentes no nanocompósito são preservadas, ou mesmo melhoradas e, além disso, pode-se obter novas propriedades resultantes da sinergia de ambos componentes. Típicos exemplos de nanocompósitos polímero/cerâmica de interesse tecnológico são formado por nanopartículas cerâmicas como a fase titanato de estrôncio bário em matriz com baixa perda dielétrica ^[63] ou como a ferrita de níquel-zinco ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ou NZF) dispersa em uma matriz polimérica como a borracha natural vulcanizada (NR) ^[64].

Quando se investigam as propriedades mecânicas de materiais compósitos e nanocompósitos, a principal contribuição é oriunda da matriz, em geral, polimérica. Porém, uma adequada engenharia de processamento e dispersão das nanopartículas pode modular amplificando, reduzindo ou gerando novas características nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. A interface e a interação entre nanopartículas/matriz exercem uma influência significativa nas propriedades mecânicas devido principalmente a reorganização de ligações químicas e atrações físicas de natureza eletrostática. Logo, propriedades das nanopartículas como forma, tamanho, atividade superficial, cristalinidade, microdeformação da rede passam a ser relevantes. Dependendo da composição dos nanocompósitos, fatores externos como temperatura, aplicação de campos elétricos e magnéticos podem alterar e/ou modular suas propriedades ampliando as opções de aplicação para esses materiais. 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 de fármacos ^[41, 65].



4º CAPÍTULO – OBJETIVOS

4º CAPÍTULO – OBJETIVOS

4.1 Objetivos Gerais

Este trabalho teve como principal objetivo científico desenvolver uma metodologia de preparação para compósitos e nanocompósitos funcionais e multifuncionais de borracha natural vulcanizada com diversas concentrações de nanopartículas cerâmicas ferroelétricas, paramagnéticas e com ambas as fases preservando as propriedades físicas e químicas diferenciadas da borracha natural vulcanizada e funcionalizando-a com as propriedades das nanopartículas cerâmicas.

4.2 Objetivos Específicos

Este trabalho teve como principais objetivos específicos:

(i) Desenvolver uma metodologia de preparação para os nanocompósitos funcionais e multifuncionais utilizando diversas concentrações de nanopartículas cerâmicas em matriz polimérica de borracha natural vulcanizada, conformados na forma de membranas e filmes, determinando e otimizando os parâmetros temperatura, tempo e sistema de vulcanização;

(ii) Realizar a síntese via rota química, caracterização estrutural, morfológica, térmica, mecânica, elétrica, dielétrica e biológica das nanopartículas ferroelétricas niobato de potássio estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$), nanopartículas paramagnéticas ferrita de níquel-zinco ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$), borracha natural vulcanizada e nanocompósitos funcionais ferroelétricos (NR/KSN) e magnéticos (NR/NZF);

(iii) Baseado nas caracterizações realizadas para as nanopartículas e nanocompósitos, buscar e iniciar o desenvolvimento de potenciais aplicações tecnológicas para os nanocompósitos funcionais a base de borracha natural em áreas inter e multidisciplinares visando celebrar parcerias para o licenciamento, transferência e aplicação da tecnologia desenvolvida.



5º CAPÍTULO – MATERIAIS E MÉTODOS

5º CAPÍTULO – MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS UTILIZADOS

A fórmula química e a pureza dos reagentes de partida empregados na síntese dos óxidos e na preparação dos nanocompósitos de borracha natural vulcanizada estão listadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Lista com os nomes, fórmula química e pureza dos materiais utilizados na preparação das nanopartículas ferroelétricas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, paramagnéticas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e dos nanocompósitos funcionais a base de borracha natural vulcanizada.

Componente	Fórmula química	Pureza
Combustíveis para a síntese das nanopartículas		
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	P.A.
Ácido Nítrico	HNO_3	65%
Nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$		
Carbonato de Estrôncio	SrCO_3	P.A.
Carbonato de Potássio	K_2CO_3	P.A.
Sal Complexo de Nióbio	$\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	P.A.
Nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$		
Óxido de Níquel	Ni_2O_3	P.A.
Óxido de Zinco	ZnO	P.A.
Óxido de Ferro	Fe_2O_3	P.A.
Nanocompósitos		
Borracha Natural	$(\text{C}_5\text{H}_8)_n$	
Óxido de Zinco	ZnO	P.A.
Ácido Esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	P.A.
Mercaptobentiazol	$\text{S}_2\text{NC}_7\text{H}_5$	P.A.
Enxofre	S_8	P.A.

n – número de meros da cadeia polimérica. Em geral, este valor está entre 2.000 e 10.000 unidades.

5.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

O processo de preparação das fases cerâmicas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ utilizando o Método Poliol Modificado foi dividido em 2 etapas:

1º Etapa – Síntese do precursor: Utilizando o Método Poliol Modificado, os reagentes de partida listados no item 5.1 foram estequiometricamente misturados. Após o tratamento térmico de pré-calcinação obteve-se o material precursor dos óxidos niobato e ferrita.

2º Etapa – Calcinação do precursor: Os materiais precursores obtidos na etapa anterior receberam um tratamento térmico de calcinação por intervalos de tempo específicos para cada fase.

5.2.1 Síntese dos precursores dos óxidos $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

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. A quantidade de material óxido niobato e ferrita preparada por síntese foi de 50 g e 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 ocorreu a emissão de um gás de cor marrom amarelado, devido à decomposição dos grupos NO_3 , similar ao processo que se desenvolve em sínteses via Método Pechini^[66]. Após esse processo inicial, o material gerado no béquer foi colocado em um forno tipo câmara (FL-1300/20 com volume de 12 litros), marca INTI.

A pré-calcinação dos precursores foi realizada em duas etapas, sob atmosfera de O_2 com fluxo de 500 mL/min para a fase niobato e sob atmosfera de N_2 com fluxo de 300 mL/min para a fase ferrita. Na primeira etapa, a partir da temperatura ambiente, a temperatura foi aumentada a uma razão de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 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 dos elementos não pertencente a estequiometria da fase. Durante a pré-calcinação, ocorre a eliminação significativa da fração de material orgânico, obtendo-se um pó precursor de cor preta para o KSN e marrom-avermelhada para NZF.

A Figura 5.1 mostra uma representação do ciclo térmico utilizado no processo de pré-calcinação das fases cerâmicas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

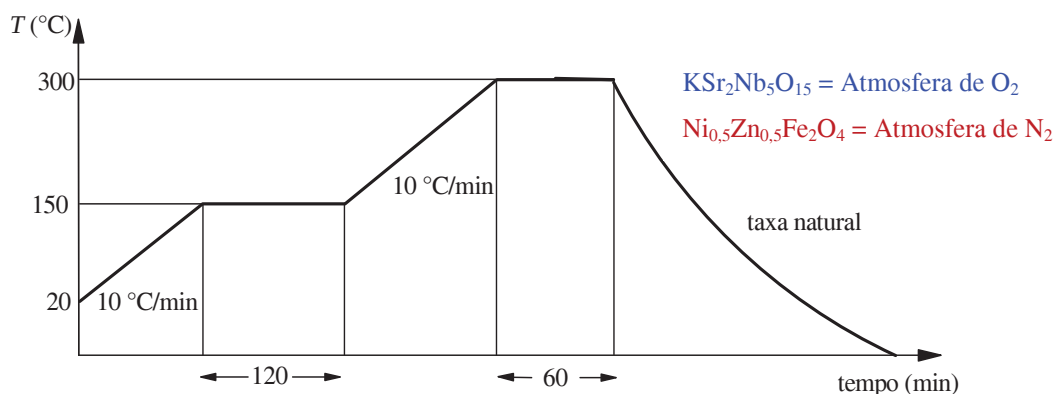


Figura 5.1. Representação do ciclo térmico de pré-calcinação das fases cerâmicas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Para o pó ferroelétrico foi utilizado atmosfera oxidante enquanto para o pó paramagnético foi utilizado atmosfera inerte de N_2 . Crédito: próprio autor.

Os pós precursores foram desaglomerados em almofariz de ágata e passados por uma peneira de 325 Mesh, abertura de 45 μm . Após as etapas de desaglomeração e peneiramento, os pós precursores passaram a exibir um aspecto fino e homogêneo. Foram produzidas 18 bateladas de cada óxido, cada uma com 50 g, totalizando aproximadamente 970 g de cada precursor. Os materiais gerados nas 18 bateladas foram homogeneizadas em moinho de alta eficiência, tipo *attritor*, da marca Netzch utilizando pequenas esferas de zircônia (diâmetro de 2 mm) na proporção de 1 unidade em massa de precursor para 16 unidades em massa de esferas de zircônia e o tempo de mistura foi igual a 20 min garantindo assim a homogeneidade do pó precursor.

5.2.2 Calcinação das fases $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Os pós precursores das fases cerâmicas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram tratados termicamente (calcinações) para a formação das fases desejadas. Os parâmetros temperatura, 450°C para ambas as fases, e tempo de calcinação foram escolhidos objetivando a obtenção de pós monofásicos e em escala nanométrica, sendo que tais parâmetros já eram de domínio do grupo de pesquisa ^[33,45]. O tratamento térmico de calcinação foi realizado em um forno tipo câmara (volume de 3 litros) da marca INTI.

Ambos os precursores foram calcinados com temperatura final igual a 450°C. Para a fase niobato foi realizado um patamar de dez horas (600 min) em 300°C para a eliminação de resíduos orgânicos e um patamar de duas horas (120 min) na temperatura final de calcinação. Durante o aquecimento foi utilizado uma razão de aquecimento igual a 5°C/min e fluxo de nitrogênio de 150 mL/min para evitar que houvesse oxidação da amostra com formação de segunda fase. Para a ferrita foi realizado um patamar de três horas (180 min) na temperatura final de calcinação para proporcionar tempo suficiente para que ocorressem os processos difusionais de massa. Durante o aquecimento foi utilizando uma razão de aquecimento igual a 5°C/min e fluxo de ar igual a 7 L/min. Para ambas as fases o processo de resfriamento foi realizado a taxa natural.

A Figura 5.2 mostra o ciclo térmico de calcinação utilizado para a preparação das nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

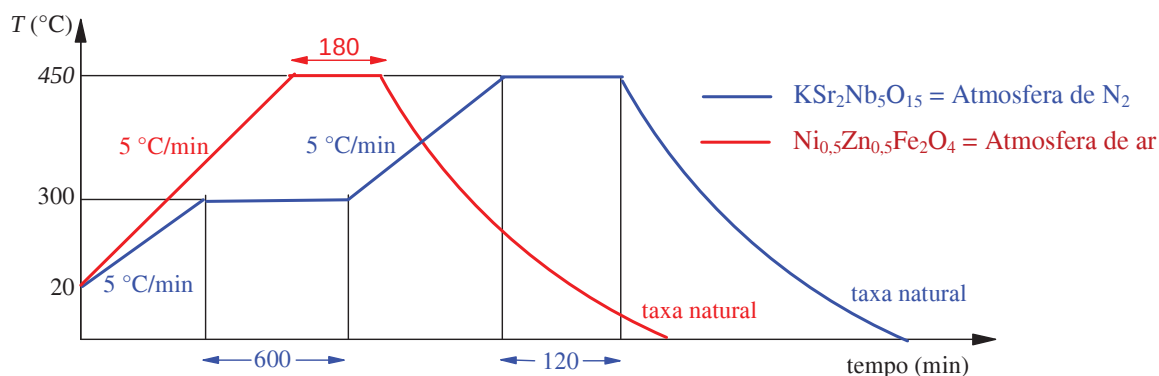


Figura 5.2. Representação do ciclo térmico de calcinação para as fases cerâmicas. A temperatura final de calcinação para ambas as fases foi 450°C, porém para o óxido $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, linha azul, foi utilizada atmosfera de N_2 enquanto para o óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, linha vermelha, foi utilizado atmosfera de ar. Crédito: próprio autor.

A Figura 5.3 mostra um fluxograma das etapas de preparação e calcinação do precursor da fase niobato e ferrita através do Método Poliol Modificado até a etapa de caracterização.

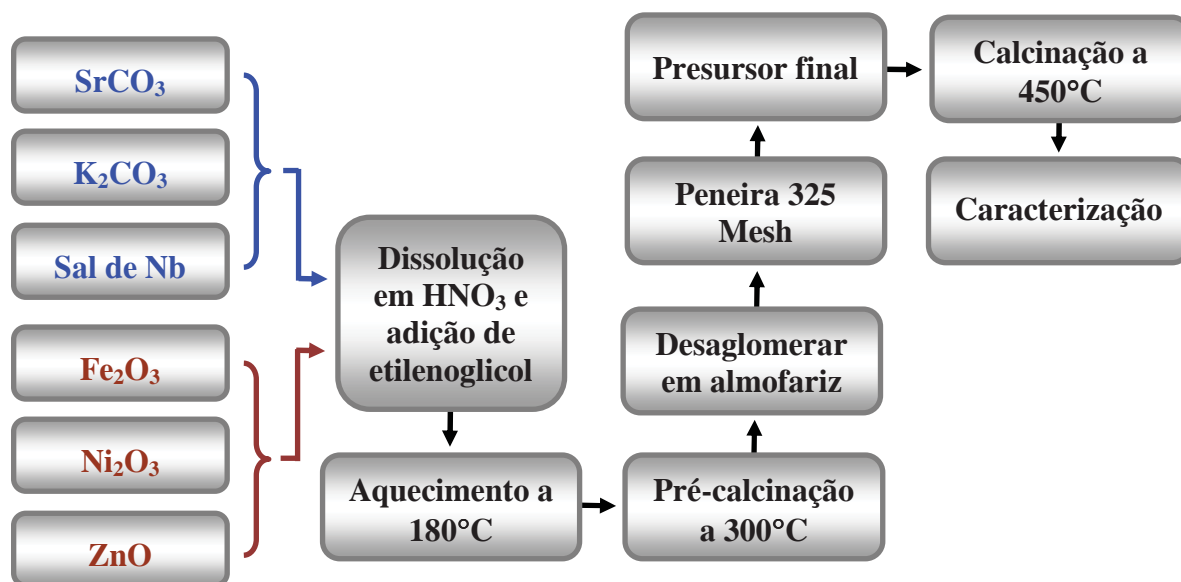


Figura 5.3. Fluxograma da preparação das fases cerâmicas ferroelétrica $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e paramagnética $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ através do Método Poliol Modificado. Em azul os reagentes de partida da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e em vermelho os reagentes de partida da fase $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Crédito: próprio autor.

5.3 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

5.3.1 Látex e borracha natural utilizados

A coleta foi realizada pelo método de sangria em meio espiral, no qual é feito um corte no tronco da árvore de aproximadamente 1,5 mm de profundidade e ângulo de 30° para baixo em relação a horizontal. Depois de coletado, o látex passa por um processo de secagem para obtenção da borracha natural seca. O processo de secagem foi todo realizado na Fazenda Santa Helena e envolve inicialmente a determinação da quantidade de borracha seca no látex e a estocagem em tanques para a coagulação com ácido acético glacial (1,8 L para 600 L de látex) e metabissulfito de sódio (0,78 Kg para 600 L 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 com temperatura entre 50°C e 70°C. O resultado deste processo é o produto denominado “Crepe Claro Brasileiro – CCB”. Foi realizada a opção de utilizar o crepe claro brasileiro devido a boa homogeneidade apresentada por este material implicando em boa reprodutibilidade para as amostras além da disponibilidade em larga escala em qualquer época do ano, o que viabilizaria uma possível utilização industrial.

A Figura 5.4 mostra as fotografias: Plantio de seringueira espécie *Hevea brasiliensis* (a), processo de coleta do látex via método da sangria (b) e borracha natural seca tipo “Crepe Claro Brasileiro – CCB” (c).

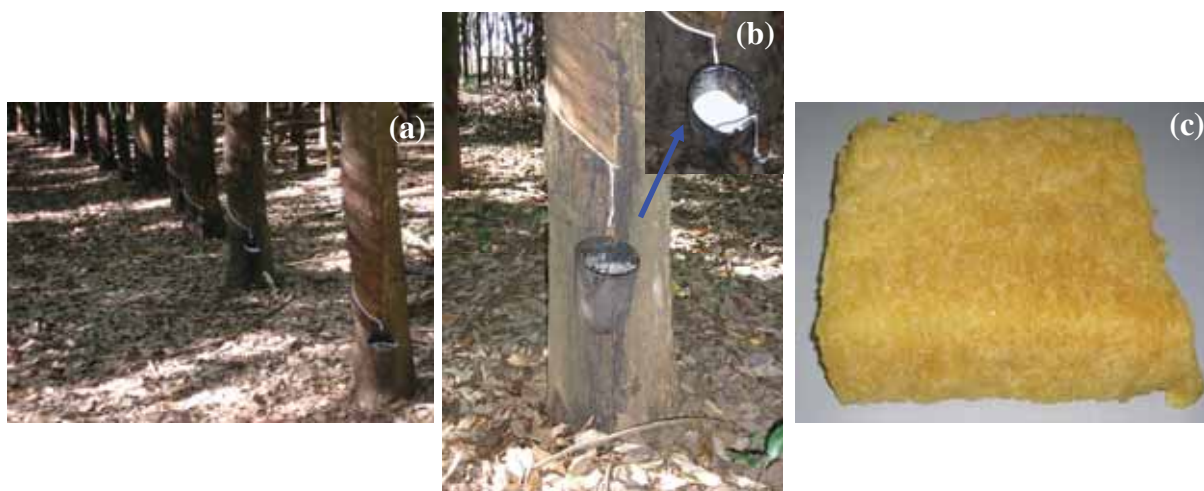


Figura 5.4. Fotografia: Plantação de seringueira espécie *Hevea brasiliensis* (a), processo de coleta do látex utilizando o método da sangria com detalhe para o recipiente de armazenamento (b) e borracha natural seca tipo “Crepe Claro Brasileiro – CCB” (c). Crédito: próprio autor.

5.3.2 Mistura mecânica e conformação dos nanocompósitos

Os nanocompósitos foram obtidos a partir da mistura mecânica da borracha natural seca, diversas concentrações de nanopartículas cerâmicas e sistema de vulcanização. Tais materiais estão listados na Tabela 5.1. A preparação dos nanocompósitos iniciou-se com a mistura mecânica a seco por 20 minutos em misturador de câmara aberta, marca Makintec tipo calandra, do sistema de ativação, constituído de 4 phr de óxido de zinco e 3 phr de ácido esteárico, com diversas concentrações de nanopartículas e 100 phr de borracha natural seca. Nessa etapa as amostras são denominadas "amostras ativadas". Tais amostras foram armazenadas em temperatura ambiente de 25°C e sem exposição a luz durante 24 horas. Após a etapa de armazenamento, os agentes de vulcanização, 2 phr de enxofre, e de aceleração, 1 phr de 2-mercaptobenzotiazol, foram adicionados as amostras ativadas utilizando a mesma rota de mistura. Nessa etapa as amostras são denominadas "amostras aceleradas". As amostras aceleradas foram então termo-conformadas em espessuras iguais a 200 µm, 2 mm e 6 mm em uma prensa com sistema de aquecimento a 150°C por um intervalo de tempo de 8 minutos e 30 segundos e pressão de fechamento uniaxial igual a 2,5 MPa. A temperatura de vulcanização e a pressão utilizada são as indicadas para borracha natural ^[59] e o parâmetro tempo de vulcanização foi determinado via ensaio de reometria, ver em detalhes o item 6.3.1.

As Figuras 5.5 (a) e (b) mostram imagens do misturador de câmara aberta da marca Makintec e da prensa uniaxial com sistema de aquecimento e resfriamento, respectivamente. Estes equipamentos foram utilizados no Laboratório de Tecnologia de Borracha da UNESP em Presidente Prudente/SP, na EMBRAPA de São Carlos/SP e Universidade de Valladolid/Espanha.



Figura 5.5. Fotografias: Misturador de câmara aberta da marca Makintec comercialmente conhecido como calandra (a) e prensa uniaxial com sistema de aquecimento automatizado (b). Crédito: próprio autor.

Foram preparados três conjuntos de nanocompósitos de borracha natural vulcanizada sendo o primeiro, NR/KSN, com nanopartículas ferroelétricas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ em diversas concentrações (1, 2, 3, 4, 5, 10, 20 e 50 phr). O segundo conjunto, NR/NZF, com nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em diversas concentrações (1, 2, 3, 4, 5, 10, 20 e 50 phr). O terceiro conjunto, NR/KSN/NZF, com ambos os tipos de nanopartículas em diversas concentrações (1, 2, 3, 4, 5, 10 e 20 phr de cada tipo de nanopartículas). No APÊNDICE A encontra-se uma tabela com as percentagens em massa de cada componente utilizado na preparação de cada nanocompósito.

A Figura 5.6 mostra um organograma dos nanocompósitos preparados.

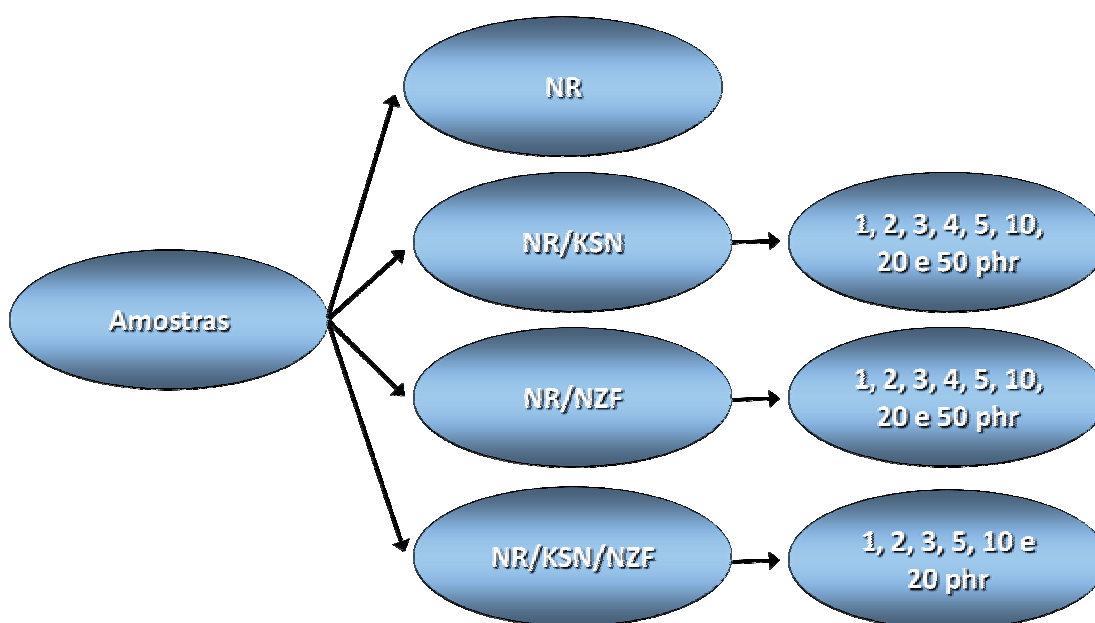


Figura 5.6. Organograma de sistematização das amostras produzidas: Borracha natural vulcanizada (NR), nanocompósitos funcionais ferroelétricos (NR/KSN), nanocompósitos funcionais magnéticos (NR/NZF) e nanocompósitos multifuncionais ferroelétrico/magnético (NR/KSN/NZF).

O primeiro ciclo de amostras foi preparado no Laboratório de Tecnologia da Borracha/UNESP em conjunto com a EMBRAPA de São Carlos/SP. O segundo ciclo de amostras foi preparado junto ao Grupo de Materiais Celulares/CellMat da Universidad de Valladolid/UVa na Espanha durante a realização de estágio no exterior. O processo de preparação dos nanocompósitos funcionais magnéticos NR/NZF foi protegido intelectualmente via depósito de patente com extensão internacional ^[67].

A Figura 5.7 mostra as imagens dos filmes (a, b, c e d) e membranas (e, f, g e h) de NR, NR/NZF, NR/KSN e NR/KSN/NZF com 5 phr de nanopartículas, respectivamente. As imagens das demais amostras com diferentes concentrações e temperaturas não foram incluídas nesta seção por serem visualmente semelhantes.

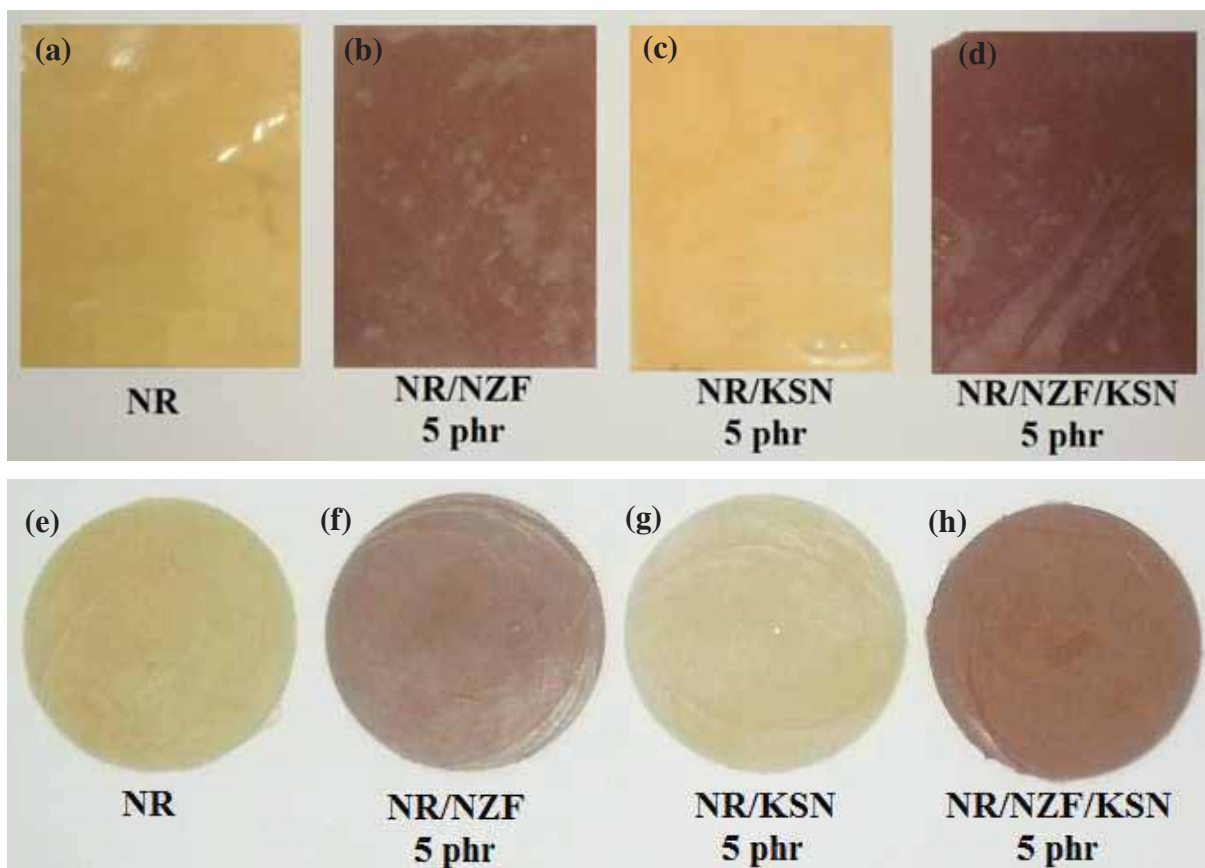


Figura 5.7. Fotografia: Filmes finos com espessura igual a 200 μm (a, b, c e d) e membranas com espessura igual a 2 mm (e, f, g e h) de NR, NR/NZF, NR/KSN e NR/KSN/NZF com 5 phr de nanopartículas, respectivamente. Crédito: próprio autor.

5.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

As fases cerâmicas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram caracterizadas estruturalmente utilizando FTIR, Raman e DRX, morfologicamente utilizando TEM e AFM, termicamente utilizando TG e magneticamente utilizando magnetometria de amostra vibrante (VSM). Já a borracha natural vulcanizada e os nanocompósitos funcionais foram caracterizadas utilizando as mesmas técnicas citadas anteriormente e também reometricamente utilizando um reômetro de torque, mecanicamente utilizando ensaios de tensão/deformação, tensão/compressão e dureza tipo Shore A e biologicamente com ensaios de toxicidade e monitorando colônias de *Leishmaniose brasilienses* expostas aos nanocompósitos.

Nos próximos itens seguem as especificações de cada técnica utilizada para critérios de reprodução e comparação dos resultados obtidos.

5.4.1 Caracterização estrutural, morfológica e reométrica

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A análise de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR) das nanopartículas foi realizada em um espectrofotômetro da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR com periférico de reflectância difusa. O intervalo espectral utilizado foi de $1000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 2 cm^{-1} e 128 scans. As amostras foram dispersas em KBr na proporção de 1:100. Os filmes e as membranas contendo borracha natural e nanopartículas foram caracterizados utilizando um espectrofotômetro da marca Bruker modelo Vector 22, na região entre $4000-500 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 2 cm^{-1} e 128 scans. A frequência específica referente aos níveis vibracionais moleculares considerando moléculas dipolares pode ser calculada utilizando a Equação 5.1.

$$\nu = (2\pi)^{-1}(K/\mu)^{-1/2} \quad (5.1)$$

onde ν é a frequência de vibração em Hz, K é a constante de força da ligação em N/m e μ é a massa reduzida em Kg.

Espectroscopia de espalhamento Raman

A investigação da estrutura molecular das nanopartículas, borracha natural vulcanizada e nanocompósitos funcionais foi realizada utilizando espectroscopia de espalhamento Raman em um espectrofotômetro Renishaw modelo InVia micro-Raman na região de absorção entre $3200-500 \text{ cm}^{-1}$. O tempo de exposição da amostra ao laser foi de

10s, a resolução utilizada foi igual a 4 cm^{-1} , potência do laser igual a 19,2 mW usado em 50% de seu máximo e o laser utilizado possuía comprimento de onda igual a 785 nm. Este ensaio foi realizado em colaboração com o Materials and Surface Science Group da University of Windsor/Canadá liderado pelo Prof. Dr. Ricardo Aroca.

Difratometria de raios X (DRX)

A caracterização por difração de raios X das fases KSN, NZF e nanocompósitos foi realizada em um difratômetro de raios X da marca Shimadzu modelo XRD-6000 com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54060\text{ \AA}$) com variação angular de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com taxa de variação ou “passo” de $0,02^\circ$. Os dados de difratometria foram refinados utilizando-se o programa FullProf^[68]. O KSN, de estrutura tetragonal tungstênio bronze, foi indexado a ficha JCPDS - 34-0108 e a NZF, de estrutura tipo espinélio inverso, foi indexada a ficha JCPDS - 08-0234^[69]. O tamanho médio de cristalito foi calculado utilizando a Equação de Scherrer (5.2) e a microdeformação foi calculada utilizando a Equação de Williamsom-Hall (5.3).

$$\beta = \frac{K_0 \lambda}{t_c \cos \theta} \quad (5.2)$$

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{K_0}{t_c} + \frac{4\gamma}{\lambda} \sin \theta \quad (5.3)$$

sendo β a largura do pico a meia altura em radianos, K_0 uma constante de proporcionalidade denominada fator de forma cujo valor é 0,9^[70], t_c o tamanho médio de cristalito e γ é microdeformação.

Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de KSN e NZF a temperatura ambiente de 25°C foram realizadas a partir da fração sobrenadante da dispersão, nanopartículas e metanol, depositada em um filme polimérico. Foi utilizado um microscópio JEOL, modelo JEM-1011 HR, tipo campo de emissão (FEG) com filamento de tungstênio, voltagem de aceleração entre 40 e 100 kV e câmara CCD Gatan ES1000W. Esta caracterização foi realizada em colaboração com o Prof. Dr. José Antonio de Saja-Saéz e Prof. Dr. Miguel-Ángel Rodríguez-Pérez na Unidad de Microscopía Avanzada da Universidad de Valladolid/Espanha.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura da borracha natural vulcanizada e dos nanocompósitos NR/KSN e NR/NZF com 5, 20 e 50 phr de nanopartículas foram realizadas utilizando um microscópio JEOL JSM-820, modelo Quanta 200 com sistema de emissão de campo (FEG) e análise por dispersão de energia de Raios-x (EDX). As imagens foram realizadas sobre a superfície da amostra e sobre a superfície fraturada criogenicamente. O software para tratamento das imagens, de domínio público, utilizado para quantificar as partículas cerâmicas na superfície fraturada dos nanocompósitos a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura foi o ImageJ[®], versão 1.44p. Esta caracterização foi realizada em colaboração com o Prof. Dr. José Antonio de Saja-Saéz e Prof. Dr. Miguel-Ángel Rodrigues-Pérez na Unidad de Microscopía Avanzada da UVa/Espanha.

Microscopia de força atômica (AFM)

Utilizando um microscópio de força atômica AFM/STM modelo Nanoscope no modo contato foi realizada a caracterização morfológica das nanopartículas, borracha natural vulcanizada e nanocompósitos funcionais. O software, de domínio público, utilizado para gerar a projeção tridimensional da superfície das amostras a partir das imagens de AFM modo altura (height) foi o Gwyddion[®], versão 2.29. Este ensaio foi realizado em colaboração com o Materials and Surface Science Group da University of Windsor/Canadá liderado pelo Prof. Dr. Ricardo Aroca.

Reometria de torque

O equipamento utilizado para os ensaios reológicos foi um reômetro modelo LR-100 da Monsanto com disco oscilante em frequência de 3 Hz da empresa Interlatex[®] situada em Barretos/SP. O parâmetro monitorado foi a variação de torque em função do tempo (Nm versus min). A temperatura utilizada no ensaio foi 150°C durante 12 min. A partir do ensaio reológico foi possível determinar o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), tempo necessário para atingir 90% do torque máximo, utilizando a Equação (5.4), e a taxa percentual de vulcanização ou *cure rate index* (CRI) utilizando a Equação (5.5).

$$t_{90} = 0,9.(M_H - M_L) + M_L \quad (5.4)$$

$$CRI = 100/(t_{90} - t_{10}) \quad (5.5)$$

onde M_H é o torque máximo, M_L é o torque mínimo e t_{10} é o tempo necessário para atingir 10% do torque máximo também conhecido com *Scorch Time*.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no domínio do tempo

Para realizar uma avaliação qualitativa da diferença de restrições dinâmicas da cadeia polimérica, associada a densidade de ligações cruzadas, entre a borracha natural vulcanizada e os nanocompósitos com diferentes concentrações de nanopartículas foram realizados experimentos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no domínio do tempo utilizando um espectrômetro de RMN Bruker Mini-spec de 20 MHz, equipado com sistema VT de -100°C a 200°C. Tais experimentos foram realizados em colaboração com o Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo do Instituto de Física de São Carlos - IFSC da Universidade de São Paulo - USP. O principal parâmetro monitorado nesta técnica foi o acoplamento dipolar residual através do experimento denominado RMN de duplo quantum de H^1 (HDQ).

5.4.2 Caracterização térmica

Termogravimetria (TG)

Os ensaios realizados com os precursores das fases cerâmicas KSN e NZF foram realizados utilizando uma massa de aproximadamente 8 mg dos precursores, com uma razão de aquecimento igual 10°C/min, em um cadinho de alumina em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 25 mL/min entre 25°C e 800°C. Para a NR, NR/KSN, NR/NZF e NR/KSN/NZF os ensaios termogravimétricos foram realizados utilizando um equipamento da marca Mettler-Toledo, modelo SDTA851e, no intervalo de temperatura de 50 a 850°C, em uma razão de aquecimento de 20°C/min em atmosfera inerte de N_2 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%. Para obter uma identificação mais precisa das regiões no qual ocorrem fenômenos de natureza térmica, foi calculada a primeira derivada da curva que representa a perda de massa da amostra, de acordo com a Equação (5.6).

$$\frac{dm}{dt} = f(T, t) \quad (5.6)$$

onde $f(T, t)$ é uma função dependente da temperatura (T) e tempo (t).

Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da NR, NR/KSN, NR/NZF e NR/KSN/NZF foi realizada em um equipamento da marca Mettler-Toledo, modelo DSC822. Para realização das medidas foi utilizado cadinho de alumínio com tampa furada no

centro, razão de aquecimento de 10°C/min em um intervalo de temperatura entre –130°C e 270°C, com atmosfera inerte de N₂ e fluxo de 50 mL/min. A massa utilizada foi igual a 10 mg e o fluxo de calor $\left(\frac{dQ}{dt}\right)$ fornecido à amostra é descrito pela Equação (5.7).

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + g(T, t) \quad (5.7)$$

onde C_p é a capacidade calorífica da amostra e $g(T, t)$ é uma função dependente da temperatura (T) e tempo (t).

A temperatura de transição vítrea* (T_g) foi estimada utilizando o Método ASTM no qual calcula-se a reta tangente no ponto de inflexão da região de transição vítrea da amostra ou simplesmente estima-se o ponto médio entre os pontos *onset* e *endset*. Utilizando o Método de Kissinger [71], foi realizada uma estimativa para os principais parâmetros termodinâmicos associadas a reação de transição vítrea da borracha natural vulcanizada e nanocompósitos funcionais: Energia de ativação (E_a), variação da entropia do sistema (ΔS) e variação da entalpia de reação (ΔH), como descritas pelas Equações (5.8), (5.9) e (5.10), respectivamente.

$$\ln\left(\frac{\phi}{(T_g)^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_g} + \ln\left(\frac{\kappa R}{E_a}\right) \quad (5.8)$$

$$\Delta S = R \ln\left(\frac{\kappa h}{e \nu \kappa_B T_g}\right) \quad (5.9)$$

$$\Delta H = E_a - RT_g \quad (5.10)$$

onde ϕ é a razão de aquecimento em K.s^{-1} , T_g é a temperatura de transição vítrea em K, R é a constante universal dos gases ($R = 8,3145 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), κ é um fator pré-exponencial cujo valor utilizado foi igual a $2,16 \times 10^{15} \text{ K}^{-1}$ [72], e é o número Neperiano ($e = 2,7183$) e ν é fato de transição cujo valor utilizado foi igual a 368,10 [72]. Os ensaios térmicos foram realizados em conjunto com o Laboratorio de Materiales Celulares na Universidad de Valladolid/Espanha liderado pelo Prof. Dr. José Antonio de Saja-Saéz e Prof. Dr. Miguel-Ángel Rodrigues-Pérez.

* **Temperatura de transição vítrea (T_g):** temperatura acima da qual um polímero exibe propriedades de um líquido super-resfriado com deformação tipo viscosa. Abaixo desta temperatura, estado vítreo, o polímero apresenta características de um sólido rígido com deformação tipo elástica.

5.4.3 Caracterização elétrica e dielétrica*Espectroscopia de impedância*

A caracterização elétrica e dielétrica da borracha natural vulcanizada e nanocompósitos foi realizada por espectroscopia de impedância utilizando uma célula de caracterização tipo capacitor de placas paralelas desenvolvida e validada no Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF), acoplada a um analisador de impedância Novocontrol modelo α -analyser. Os eletrodos foram submetidos a uma pressão uniaxial de compressão igual a 0,0038 kgf/m, utilizando um torquímetro de estalo da marca RAVEN. O intervalo de frequência utilizado foi de 1 Hz a 10 MHz (precisão de 0,01%), com um potencial aplicado de 500 mV em temperatura ambiente. Todos os diagramas de impedância foram normalizados pelo fator geométrico da amostra: $\Lambda = l/A = 0,387$ ^[45] cm⁻¹, onde l é a espessura da amostra submetida a pressão e A é a área do eletrodo. A impedância $Z^*(\omega)$ e a permissividade dielétrica $\varepsilon^*(\omega)$ do sistema em função da frequência angular (ω) podem ser escritas segundo as Equações (5.11) e (5.12):

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) = |Z^*| \exp(-j\varphi) \quad (5.11)$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)} \quad (5.12)$$

sendo $Z'(\omega)$ é a parte real da impedância, j é o operador imaginário, $Z''(\omega)$ é a parte imaginária da impedância, $|Z^*|$ é o módulo da impedância, φ é o ângulo de fase entre a corrente e a tensão, $\varepsilon'(\omega)$ é a parte real da permissividade dielétrica, $\varepsilon''(\omega)$ é a parte imaginária da permissividade dielétrica e ε_0 é a permissividade dielétrica do vácuo. Foram realizados ensaios com e sem deposição de eletrodo na amostra, com limpeza superficial utilizando diversos solventes sendo que a diferença entre os resultados esteve sempre dentro da margem de erro do equipamento. Os ensaios de impedância foram realizados no Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais - LaCCeF da Faculdade de Ciências e Tecnologia/UNESP coordenado pelo Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre e Profa. Dra. Silvania Landredi.

5.4.4 Caracterização ferroelétrica e magnética

Curvas de histerese ferroelétrica

A caracterização ferroelétrica a temperatura ambiente de 25°C foi realizada através de ensaios tipo campo elétrico (kV/mm) *versus* polarização ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) para a borracha natural vulcanizada (NR) e para o nanocompósito funcional NR/KSN-10phr utilizando um eletrômetro marca Keithley, modelo 6512 acoplado a uma fonte de tensão marca Hewlett-Packard (HP), modelo 3325B. O campo elétrico entre os eletrodos foi variado discretamente com os valores de 0,6, 1,5, 2,4, 3,0 e 3,5 kV/mm. A espessura das amostras foi igual a 1 mm e a frequência de oscilação do campo elétrico foi de 1 kHz. Foram investigadas apenas as amostras NR e NR/KSN-10phr devido a limitação temporal para a utilização do equipamento acima citado. Os ensaios ferroelétricos foram realizados em parceria com o Grupo de Propiedades Dieléctricas y Ferroeléctricas de los Materiales - Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid da Universidad Autónoma de Madrid/Espanha, liderado pelo Prof. Dr. Ricardo Jiménez Riobóo.

Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

A caracterização magnética a temperatura ambiente de 25°C das nanopartículas de ferrita, borracha natural e nanocompósitos NR/NZF foi realizada utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), marca Lake Shore, modelo 7400 e 9600. Todas as medidas realizadas foram normalizadas pela massa. O campo magnético externo máximo aplicado foi igual a 15 kOe com amostra oscilando a 80 Hz. A magnetização de saturação teórica dos nanocompósitos foi calculada utilizando a equação de mistura abaixo, Equação 5.13.

$$M_s(\text{compósito}) = \frac{m_2}{m_1} M_s(\text{ferrita}) \quad (5.13)$$

Onde $M_s(\text{compósito})$ é a magnetização de saturação do compósito, $M_s(\text{ferrita})$ é a magnetização de saturação da ferrita, m_1 é a massa do nanocompósito, m_2 é a massa de ferrita nas amostra assumindo que os outros componentes são não magnéticos.

A caracterização magnética foi realizada em colaboração com: Magnetic Materials and Device Group no Massachusetts Institute of Technology em Cambridge nos Estados Unidos, colaborando com a Profa. Dra. Caroline Ross, Grupo de Propiedades Magneticas de los Materiales da Universidad Politécnica de Madrid - UPM em Madri na Espanha, colaborando com o Prof. Dr. Claudio Aroca e Grupo de Materiais Magnéticos da Universidade Federal de Itajubá, colaborando com o Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva.

5.4.5 Caracterização mecânica*Dureza tipo Shore A*

As medidas de dureza superficial para a NR, NR/KSN, NR/NZF e NR/KSN/NZF foram realizadas utilizando um durômetro tipo Shore durometer da marca Bareiss, modelo U/72, na escala Shore A. O ensaio foi realizado em concordância com a norma internacional ISO 868:2003 em amostras de 6 mm de espessura, em quintuplicada e tempo de medida igual a 1 s. A dureza tipo Shore A foi determinada a partir da Equação (5.14) dada abaixo:

$$F = 550 + 75H_A \quad (5.14)$$

onde F é a força em mN aplicada sobre a amostra e H_A é a dureza Shore indicada no durômetro tipo A.

Utilizando uma relação semi-empírica determinada por A. N. Gent ^[73] para elastômeros, Equação (5.15), foi possível estimar o valor do Módulo de Young (E) em MPa a partir dos dados de dureza Shore A (H_A) para as amostras investigadas.

$$E(H_A) = \frac{0,0981 (56 + 7,66 H_A)}{0,137505 (254 - 2,54 H_A)} \quad (5.15)$$

Ensaio mecânico tipo tensão/deformação

Os ensaios mecânicos para a NR, NR/KSN e NR/NZF foram realizados no modo tensão/deformação utilizando uma Máquina de Ensaio Universal Instron, modelo 5.500R6025. Os ensaios foram realizados em concordância com a norma internacional ISO 37:2005 utilizando corpos de prova na forma de gravata tipo 2 cortadas de forma automatizadas e em quintuplicada. A espessura dos corpos de prova foi igual a 2 mm, largura igual a 4 mm e velocidade de extensão igual a 50 mm/min. O desvio padrão médio obtido nos ensaios foi menor que 13,5%. O parâmetro Módulo de Young dos elastômero foi estimado calculando a curva secante para uma deformação igual a 1%. A tensão (σ) para uma determinada deformação, expresso em MPa, pode ser calculado utilizando a Equação (5.16).

$$\sigma = F_e(Wt)^{-1} \quad (5.16)$$

onde F_e é a força a uma dada deformação, W é a largura da proveta e t é a espessura da secção estreita da proveta.

Ensaio mecânico tipo tensão/compressão

Os testes de compressão das amostras NR, NR/KSN e NR/NZF foram realizados utilizando a mesma máquina de ensaio universal utilizada para os ensaios tensão/deformação, em concordância com a norma internacional ISO 7743:1989. Foram utilizadas amostras em quintuplicada 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 7%. Para essa classe de ensaio, o módulo de compressão (K) pode ser calculado utilizando a Equação (5.17).

$$K = F(A\varepsilon)^{-1} \quad (5.17)$$

onde F é a força aplicada para causar a deformação por compressão, A é a área da secção transversal original da proveta e ε é a deformação por compressão expressa como porcentagem da espessura da amostra.

Ensaio de compressão assistidos por campo magnético

Os ensaios de compressão assistidos por campo magnético dos nanocompósitos NR/NZF foram realizados com as mesmas especificações do ensaio acima. Porém, entre os pratos do sistema de compressão foram adicionados ímãs comerciais de terras raras (Ne-Fe-B), modelo N42, com geometria cilíndrica, diâmetro igual a 30 mm, espessura igual a 20 mm, campo magnético remanescente igual a 13.200 G ou 1,32 T e $BH_{Máx} = 42$ MGOe como mostrado na Figura 5.8.

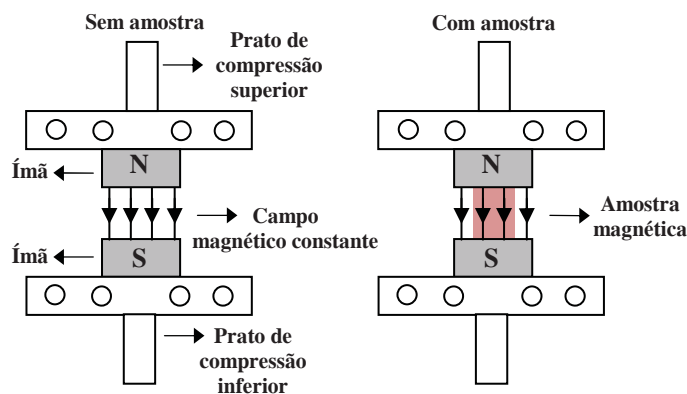


Figura 5.8. Representação gráfica do ensaio mecânico tipo tensão/compressão assistido por campo magnético realizado com as amostras magnéticas NR/NZF. O campo magnético uniforme foi gerado a partir de ímãs comerciais.

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 menor que 5% foi obtido. A caracterização mecânica foi realizada em conjunto com o Laboratorio de Materiales Celulares na Universidad de Valladolid/Espanha liderado pelo Prof. Dr. José Antonio de Saja-Saéz e Prof. Dr. Miguel-Ángel Rodrigues-Pérez.

5.4.6 Caracterização biológica

Ensaio com a Leishmaniose[†]

Cinética de crescimento populacional *in vitro*: Em um meio BHI (*brain heart infusion*) devidamente suplementado com 10%v de soro fetal bovino (SFB), urina humana a 2%v, 100 µg/mL de penicilina G potássica e 100 µg/mL de sulfato de estreptomicina foi introduzido uma amostra retangular com dimensões 10x10x2mm de borracha natural vulcanizada ou dos nanocompósitos juntamente com um inóculo de quinhentos mil parasitas na forma promastigota da espécie *Leishmaniose Brasilenses[‡]*, cepa ARQ-1 que foi isolada de casos clínicos da cidade de Santa Cruz do Rio Pardo/SP em 1997. A partir deste instante, a cada três horas durante uma semana, efetuou-se a contagem celular sobre a porção sobrenadante da colônia utilizando uma câmara de Neubauer. Com os dados de contagem foi esboçada a curva de desenvolvimento da colônia de parasitas. Com objetivo de comparação, colônias de controle, ou seja, sem a introdução de amostras de borracha natural ou nanocompósitos também foram investigadas. Durante toda a realização dos ensaios, a temperatura foi mantida entre 27 e 32° C e potencial hidrogeniônico (pH) entre 6,0 e 6,9. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e o desvio padrão médio obtido foi inferior a 1%. Tal ensaio foi realizado em colaboração com o Mr. Carlos Gomes Barbosa-Filho na Faculdade de Ciências e Letras da Universidade Estadual Paulista - UNESP em Assis/SP.

[†] *Leishmaniose*: enfermidade tropical da família do *Trypanosomatidae*, de manifestação cutânea (*leishmaniose tegumentar* provocada pelo protozoário *Leishmania brasiliensis*) ou visceral (*leishmaniose visceral* causada pelo protozoário *Leishmania donovani*), transmitida pela picada do vetor, mosquito *flebotomíneo* popularmente denominado "mosquito palha" e que utiliza tanto animais quanto seres humanos como hospedeiro.

[‡] Os protozoários do gênero *Leishmania* são seres unicelulares, eucariotas, heterotróficos, com reprodução assexuada por fissão binária, se alimentam via captação de alimentos não-autogerados e se reproduzem por um método divisão celular simples (mitose). No interior do organismo humano, os protozoários se alimentam de proteínas presentes no plasma sanguíneo ou de proteínas intracelulares e se reproduzem exclusivamente no interior de macrófagos ou células similares do sistema imunológico.

Ensaio de viabilidade celular ou toxicidade

Os ensaios de viabilidade celular ou toxicidade das nanopartículas, borracha natural vulcanizada e nanocompósitos frente a células de mamífero foram realizados utilizando o "Método Por Cristal Violeta" como descrito por J. Moraes e colaboradores ^[74]. A linhagem de células de mamífero utilizada nos experimentos foi a de células Vero ATCC CCL-81, procedentes do "American Type Culture Collection" (Manassas, VA, USA), uma linhagem celular de rim de macaco verde africano *Cercopithecus aethiops* (L.). Nos experimentos, as células Vero foram cultivadas em placas de cultura de 96 poços contendo nanopartículas em concentrações entre 15,6 e 1000 µg/mL ou nanocompósitos a base de borracha natural vulcanizada em concentrações entre 250 e 4000 µg/mL em meio DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium) suplementado com 10% de soro a 37°C, em atmosfera de CO₂ a 5%. Após 24 e 48 horas, os sobrenadantes foram retirados e as células aderidas foram fixadas e coradas com cristal violeta 0,2% em metanol 20%v. Salienta-se que foram realizados ensaios com concentrações de até 150 mg/mL, concentrações expressivamente superiores as concentrações reportadas na literatura, e não foram observadas variações significativas quando comparado aos ensaios até 4000 µg/mL. A toxicidade foi avaliada a partir da absorbância de poços controles, contendo células em meio DMEM. Durante todo o período de incubação as culturas foram monitoradas, diariamente, em microscópio ópticos invertido. Todos os ensaios realizados em triplicata e o desvio padrão médio obtido foi menor que 2%. Esta classe de experimento foi realizado em colaboração com o Prof. Dr. Josué de Moraes no Instituto Butantan em São Paulo/SP.



6º CAPÍTULO – RESULTADOS E DISCUSSÕES

6º CAPÍTULO – RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

6.1.1 Termogravimetria dos precursores das nanopartículas

A Figura 6.1 mostra a curva termogravimétrica e a curva da primeira derivada da perda de massa dos precursores das fases cerâmicas ferroelétricas KSN (a) e paramagnética NZF (b) até a temperatura de 800°C com razão de aquecimento igual 10°C/min.

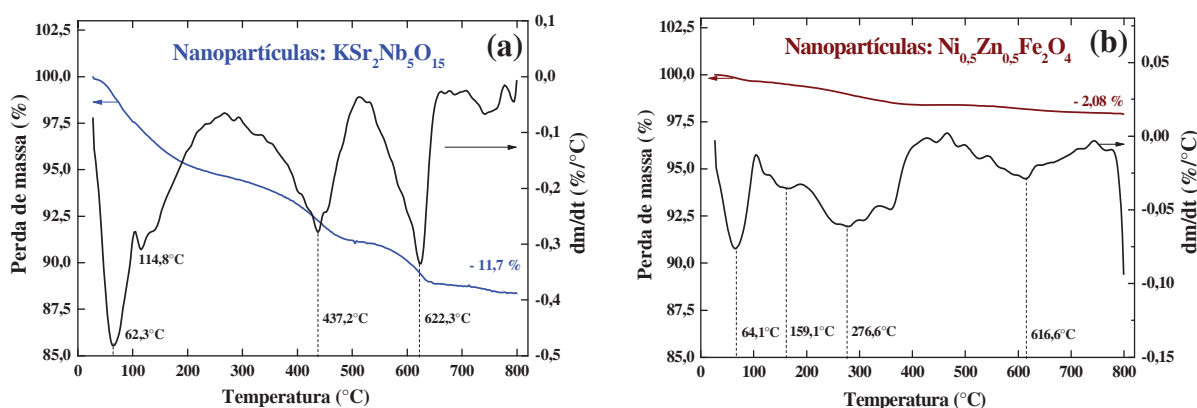


Figura 6.1. Curva termogravimétrica (TG) e primeira derivada da função perda de massa (DTG) no intervalo de temperatura entre 25 e 800°C para os pós precursores das fases cerâmicas ferroelétrica $\text{KSn}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (a) e paramagnética $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (b).

A Fig. 6.1 (a) mostra a evolução da perda de massa do precursor do óxido $\text{KSn}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ com a temperatura. A perda de massa é crescente com o aumento da temperatura gerando uma redução total de 11,7% até a temperatura de 800°C para o óxido KSN. Tal redução é compatível com a eliminação da fração orgânica residual do processo de síntese química. No intervalo de temperatura investigado existem três regiões com taxas de perda de massa distintas identificadas na curva de DTG. A primeira região, com máximo em 62,3 °C, está associada a eliminação de água livre na superfície. A segunda região, com ponto de máximo em 427,2°C, está associada a eliminação de material orgânico e carbonatos oriundos do processo de síntese. A terceira região, com máximo em 622,3°C, está associado a transição de material amorfo para material cristalino sendo fornecida nessa região a energia necessária para a formação da fase. A Fig. 6.1 (b) mostra a evolução da perda de massa com a variação da temperatura do precursor do óxido $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. A perda de massa também é decrescente com o aumento da temperatura para o óxido NZF, porém com perda global de 2,08% até 800°C, sendo aproximadamente 5,5 vezes menor que para o óxido KSN. Isso se

deve a utilização de óxidos como reagentes de partida e não carbonatos. No intervalo de temperatura investigado, a taxa média de decrescimento é igual a 0,00268%/°C e identifica-se pela curva DTG uma única temperatura principal de máxima perda de massa em 59,1°C associada a eliminação de água livre⁸⁸. A estrutura cristalográfica espinélio inversa (NZF) é menos complexa que a estrutura tetragonal tungstênio bronze (KSN) formando fase cristalina em temperaturas menores. Desta forma o resíduo orgânico eliminado com o aquecimento (oxidação do material orgânico e/ou decomposição) é menor para a estrutura espinélio inverso.

6.1.2 Espectroscopia FTIR e Raman das nanopartículas

Os espectros de absorção na região do infravermelho médio (FTIR) com comprimento de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} para as nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (a) e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (b) calcinadas a 450°C estão mostrados na Figura 6.2. Em detalhe, uma representação da célula unitária das fases.

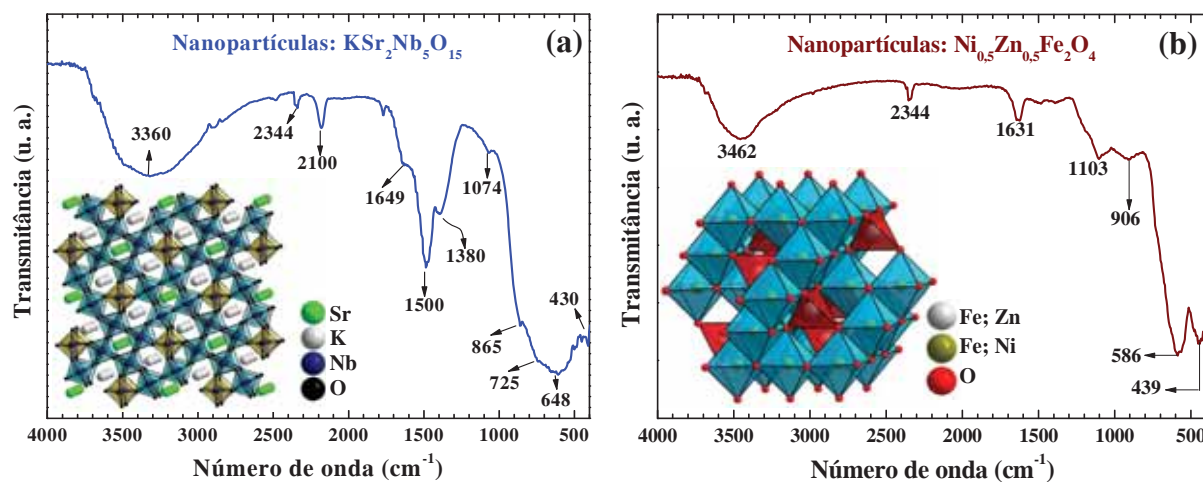


Figura 6.2. Espectros FTIR entre 4000 e 400 cm^{-1} das fases ferroelétrica $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (a) e paramagnética $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (b) nanométricas sintetizadas pelo Método Poliol Modificado e calcinadas a 450°C.

A Tabela 6.1 lista as atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho para o niobato $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e para a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, calcinadas a 450°C.

⁸⁸ Água livre: moléculas de H_2O adsorvidas pelo material óxido com preenchimento capilar ou moléculas de H_2O adsorvidas da superfície externa do material óxido.

Tabela 6.1. Lista de atribuições tentativas para as bandas vibracionais de FTIR das nanopartículas de niobato de potássio estrôncio $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e nanopartículas de ferrita de níquel-zinco $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinadas a 450°C .

Fase	Bandas de Absorção (cm^{-1})	Atribuição
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	430	$\nu_a(\text{Nb}-\text{O})$ em octaedros NbO_6
	648	$\nu_s(\text{Nb}-\text{O})$ em octaedros NbO_6
	725	$(\text{O}-\text{Nb}-\text{O})$ no plano central do NbO_6
	865	$\nu(\text{Nb}-\text{O})$ entre Nb e o O apical em NbO_6
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	439	$(\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-})$ em octaedros FeO_6
	482	$(\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-})$ em octaedros NiO_6
	564	$(\text{Zn}^{2+}-\text{O}^{2-})$ em tetraedro ZnO_4
	585	$(\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-})$ em tetraedro FeO_4
Material orgânico	900 a 915	$(\text{C}-\text{C}), (\text{C}-\text{O})$
	1300 a 1700	$(\text{C}=\text{O}), (\text{C}-\text{O})_{\text{Adsorvido}}$
	2300 a 2500	$\nu(\text{C}=\text{O})$
	3300 a 3500	$\nu(\text{O}-\text{H})_{\text{Adsorvido}}$

De acordo com a Fig. 6.2, os grupos característicos $(\text{O}-\text{H})_{\text{Adsorvido}}$ podem ser identificados na região entre 3500 e 2600 cm^{-1} . As bandas em torno de 2344 e 2100 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento do grupo $\text{C}=\text{O}$. Para regiões entre 1700 e 900 cm^{-1} encontram-se as bandas associadas a ligações químicas de materiais orgânicos remanecentes da rota de síntese e abaixo de 900 cm^{-1} as ligações metal-oxigênio típicas das fases cerâmicas investigadas. Em geral, tais bandas encontram-se sobrepostas devido a proximidade entre os comprimentos de onda máximo das bandas.

Para a fases cerâmica $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$: identifica-se em torno de 600 cm^{-1} e 400 cm^{-1} as bandas de absorção vibracional das ligações entre $\text{Nb}-\text{O}$ no modo estiramentos simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_a), respectivamente. Uma banda de absorção específica da ligação do Nb com os oxigênios do plano octaedral pode ser observada em torno de 700 cm^{-1} e na região de 860 a 840 cm^{-1} a deformação δ ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$). A formação de um ombro de absorção, típico da fase KSN, na região de 865 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento entre o Nb com o oxigênio apical no octaedro NbO_6 .

Para a fase cerâmica $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: a banda de absorção entre 500 e 600 cm^{-1} é atribuída a vibração tipo estiramento do metal-oxigênio nos sítios tetraedrais e banda de absorção ao redor de 400 cm^{-1} é atribuída a vibração tipo estiramento do metal-oxigênio em sítios octaedrais ^[75]. A banda de absorção ao redor de 585 cm^{-1} pode ser atribuída a vibração do (FeO_4) em sítios tetraedrais e a banda de baixa intensidade ao redor de 440 cm^{-1} pode ser atribuída a vibração do (FeO_6) em sítios octaedrais. Cátions Ni^{2+} possuem preferência por ocupação de sítios octaédricos devido à distribuição de carga dentro da estrutura cristalina e sua banda de absorção pode ser identificada em 482 cm^{-1} . Os íons de Zn^{2+} possuem

preferência por sítios tetraédricos, banda em 564 cm^{-1} , devido à possibilidade de realizar ligação covalente com o oxigênio envolvendo a hibridização sp^3 , assim a substituição de íons Fe^{3+} por Zn^{2+} afeta as vibrações (FeO_4) do sítio tetraédrico, que pode ser observado pelo pequeno deslocamento da banda de vibração ν_1 .

Comparação entre as fases cerâmicas: observa-se que a fase KSN apresenta um número maior de bandas associadas as ligações químicas de materiais orgânicos, bandas acima de 1000 cm^{-1} , e uma maior largura a meia banda para a banda abaixo de 1000 cm^{-1} indicando um menor grau de cristalinidade da fase KSN em comparação com a fase NZF. Tal hipótese pode ser sustentada uma vez que o tratamento térmico realizado em ambos os materiais foi semelhante, porém a complexidade estrutural da fase KSN é consideravelmente superior a da fase NZF.

A Figura 6.3 mostra o espectro Raman para as nanopartículas ferroelétricas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinadas a 450°C (curva azul) e 1150°C (curva laranja) (a) e para as nanopartículas paramagnéticas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinadas a 450°C (b). Em detalhe, a região do espectro com número de onda entre 700 e 150 cm^{-1} onde ressaltam-se as bandas características para materiais inorgânicos/cerâmicos. A potência e comprimento de onda do laser utilizado foram iguais a $9,6\text{ mW}$ (50% da potência máxima do laser) e 785 nm , respectivamente.

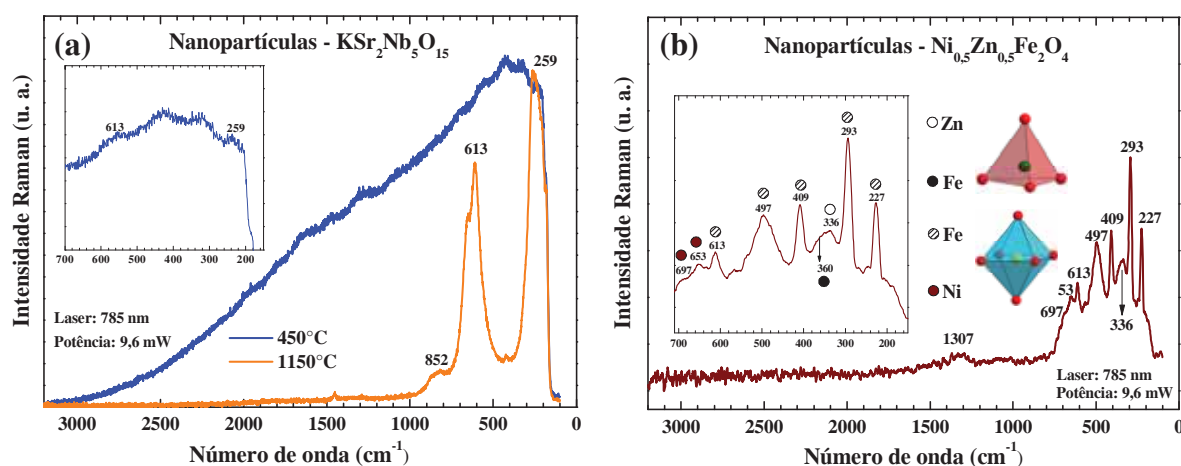


Figura 6.3. Espectro Raman entre 3200 e 200 cm^{-1} das nanopartículas cerâmicas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinadas a 450°C (curva azul) e 1150°C (curva laranja) (a) e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada a 450°C (curva vermelho escuro) (b). Em detalhe, a região do espectro com número de onda entre 700 e 150 cm^{-1} . Laser utilizado: $\lambda = 785\text{ nm}$ e potência do laser: $9,6\text{ mW}$ (50% da potência máxima do laser).

Como pode ser visto na Fig. 6.3 (a), o espectro Raman para as nanopartículas de KSN apresenta um perfil típico de material amorfo devido a não resolução dos picos na região

de baixo número de onda. A não resolução dos picos também está associada a fenômenos de fluorescência devido a presença de resíduos orgânicos provenientes do processo de síntese química, em especial grupos carbonatos (CO_3^{2-}), como identificado em análise via FTIR, ver Fig. 6.2. Para aumentar a resolução dos picos referentes a fase cerâmica, um novo tratamento térmico foi realizado ao pó-precursor do KSN nas mesmas condições anteriores, porém a 1150°C ao invés de 450°C visando eliminar os resíduos orgânicos. No espectro Raman das nanopartículas de KSN calcinadas a 1150°C encontram-se os três picos característicos da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ que podem ser atribuídos as ligações $\text{Nb}^{5+}-\text{O}^{2-}$ no íon octaedral $[\text{NbO}_6]^{7-}$. O primeiro e o segundo pico, ao redor de 852 e 613 cm^{-1} , são os mais intensas e podem ser atribuídos aos modos vibracionais de estiramento nos sítios octaedrais $[\text{NbO}_6]^{7-}$ enquanto o terceiro pico, aproximadamente em 259 cm^{-1} e menos intenso, pode ser conferido ao modo vibracional de deformação em ligações $\text{Nb}^{5+}-\text{O}^{2-}$ também no octaedro $[\text{NbO}_6]^{7-}$ [76]. Um pico extra pode ocorrer ao redor de 352 cm^{-1} devido a um modo vibracional externo no octaedro $[\text{NbO}_6]^{7-}$ e estaria associado com uma vibração polar da rede cristalina causado pela presença dos átomos de K e Sr nos tuneis pentagonais e tetragonais, respectivamente, como observado por H. R. Xiain na fase cerâmica niobato de lítio potássio [77]. Por outro lado, o espectro Raman para as nanopartículas de NZF, ver Fig. 6.3 (b), apresenta um perfil típico de material cristalino devido a satisfatória resolução dos picos em comparação com o espectro obtido para o KSN. Picos em 293 , 409 , 497 e 613 cm^{-1} foram encontrados e associados as ligações $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ nos sítios octaedrais $[\text{FeO}_6]$. Similares picos podem ser observados para a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) devido ao fato de ambos os materiais, NZF e hematita, possuírem os mesmos sítios octaedrais $[\text{FeO}_6]$ [78]. Picos associados as ligações $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}$ em sítios octaedrais $[\text{NiO}_6]$ foram encontrados em 697 e 653 cm^{-1} enquanto os picos em 336 e 360 cm^{-1} foram atribuídos as ligações $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ em sítios tetraedrais $[\text{FeO}_4]$ e as ligações $\text{Zn}^{2+}-\text{O}^{2-}$ em sítios tetraedrais $[\text{ZnO}_4]$. Resultados similares foram obtidos por R. B. Thibeu [78] e P. R. Graves [79].

6.1.3 Difractometria de Raios X das nanopartículas

Na Figura 6.4 é apresentado o padrão de difração em temperatura ambiente para as nanopartículas de KSN (a) e NZF (b) calcinadas a 450°C por 2 horas. As linhas representam os dados experimentais e as barras verticais os padrões de difração catalogados no banco de dados JCPDS sob nº 34-0108 e 08-0234 para o KSN e NZF, respectivamente.

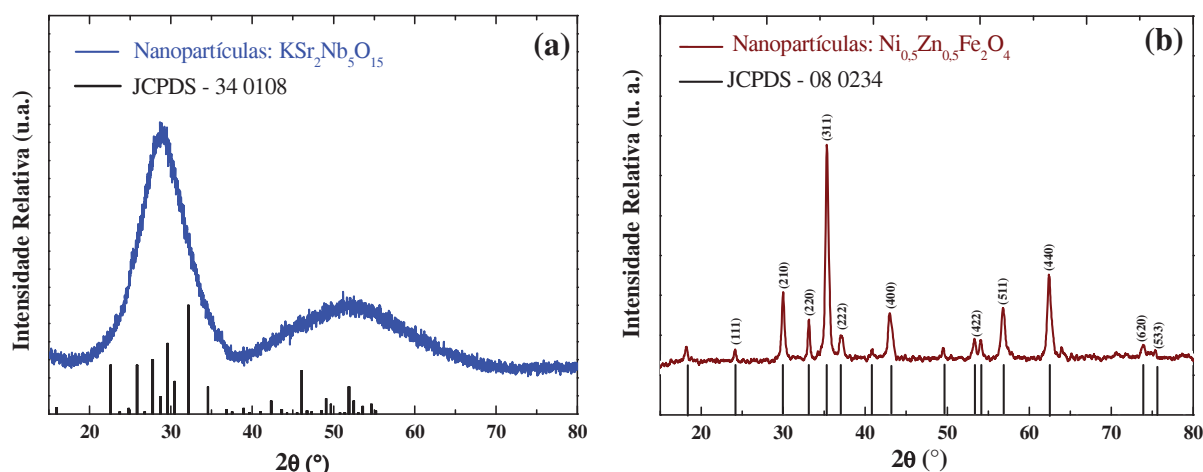


Figura 6.4. Difratomogramas de raios X: (a) fase KSR₂Nb₅O₁₅, calcinado na temperatura de 450°C, junto aos dados experimentais, colunas da ficha de identificação JCPDS – 34-0108 e (b) fase Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄, calcinado na temperatura de 450°C, junto aos dados experimentais, colunas da ficha de identificação JCPDS – 08-0234.

Como se pode ver na Fig. 6.4 e de acordo com os estudos realizados durante a realização do mestrado do autor ^[33] no qual foi feito um estudo mais detalhado sobre a síntese e caracterização das fases cerâmicas, o padrão de difração obtido para o KSN exibe o perfil típico de um material com ordem de curta distância (amorfo) identificando-se apenas dois extensos conjuntos de linhas de difração sobrepostas indicando que a energia térmica fornecida durante o tratamento térmico não foi suficiente para a obtenção de um material cristalino. A cristalinidade relativa obtida para o KSN foi igual a aproximadamente 10% quando comparado com o mesmo material calcinado a 1150°C. Já o difratograma obtido para a fase NZF exibe um conjunto de linhas de difração bem resolvidas indicando que o tratamento térmico foi adequado para a produção de um material com alto grau de cristalinidade, 74% de cristalinidade relativa quando comparado com o mesmo material calcinado a 650°C. Para a fase KSN foi identificado a formação da estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) com grupo espacial P4bm (n° 100) enquanto para a fase NZF foi identificado a formação da estrutura espinélio inverso com grupo espacial Fd3m (n° 227). Os parâmetros de rede “a”, “b” e “c” obtidos para a fase KSN e “a” para a fase NZF são iguais a: “a” = 12,4585 Å, “b” = “c” = 3,9423 Å e “a” = 8,394 Å, respectivamente. O volume da cela unitária é igual a V = 611,90 Å³ e V = 591,435 Å³ para o KSN e NZF. O tamanho médio de cristalito, obtido utilizando a Equação de Scherrer, foi igual a 2 nm para o KSN e 14,7 nm para o NZF. A microdeformação da rede (γ) calculado pela Equação de Williamsom-Hall foi igual a 0,32 para o KSN e 0,05 para o NZF. Os parâmetros estruturais obtidos neste trabalho estão em concordância com valores reportados em publicações prévias ^[21, 22].

6.1.4 Ensaios morfológico das nanopartículas: TEM e AFM

A Figura 6.5 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) a temperatura ambiente de 25°C das nanopartículas ferroelétricas de KSN ((a) e (b)) e paramagnética de NZF ((c) e (d)) ambas calcinadas a 450°C sendo que as imagens (a) e (c) têm ampliações de 10.000 vezes enquanto as imagens (b) e (d) têm ampliações de 600.000 vezes. As imagens (b) e (d) foram geradas a partir de ampliações de regiões específicas das imagens (a) e (c).

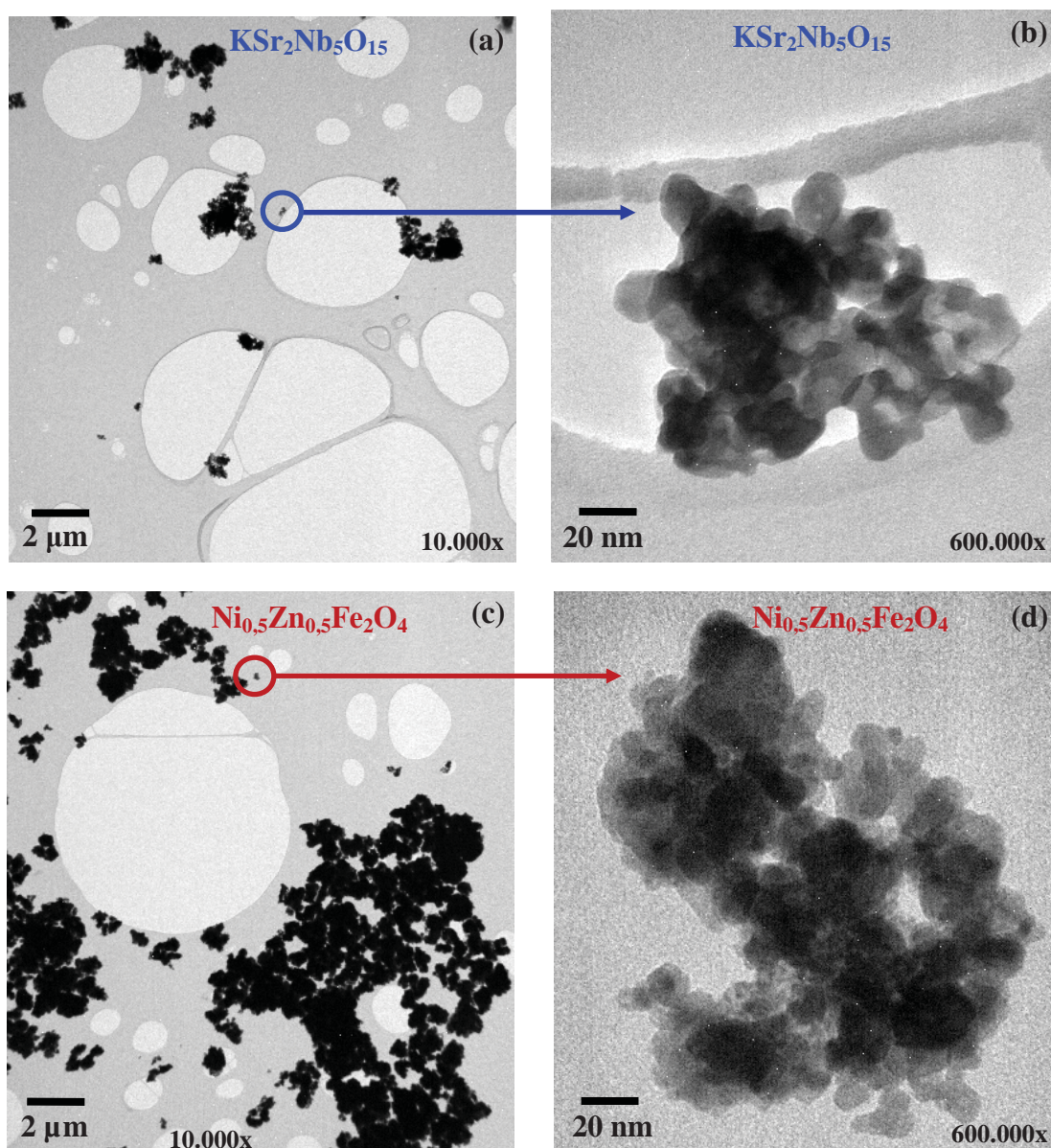


Figura 6.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) a temperatura ambiente de 25°C das nanopartículas ferroelétricas KSN [(a) e (b)] e paramagnética NZF [(c) e (d)], calcinadas a 450°C e em diferentes magnitudes de ampliação.

Como se pode ver na Fig. 6.5 (b) e (d) para ambos os tipo de partículas primárias a geometria é aproximadamente esférica devido ao mecanismo de crescimento de partícula tipo nucleação predominante em materiais cerâmicos e ao princípio de minimização de energia superficial. O diâmetro médio de partícula para o niobato de potássio estrôncio é de aproximadamente 15 nm enquanto que o tamanho médio de partícula primária para a ferrita de níquel-zinco é de aproximadamente 10 nm, ambos os valores são coerentes com diâmetros de partículas citados na literatura científica ^[21, 22] e concordam com os valores de tamanho médio de cristalito. Como esperado, o diâmetro de partícula para o KSN é maior que o diâmetro de partícula para o NZF devido ao fato de que a estrutura tetragonal tungstênio bronze (23 átomos/fórmula mínima, sítios pentagonais, tetragonais e trigonais) possui maior complexidade que a estrutura cúbica tipo espinélio inverso (7 átomos/fórmula mínima, sítios octaédrais e tetraédrais) desta forma o tamanho mínimo de cluster para que a partícula se estabilize tende a ser maior para o KSN do que para a NZF. Devido à diferença de complexidade das fases, espera-se também que, como ambos receberam o mesmo tratamento térmico e logo a mesma quantidade de energia térmica, a fase NZF seja mais cristalina que a fase KSN por que necessita de menos energia para que os átomos alcancem suas posições atômicas ideais. De acordo com a Fig. 6.5 (a) e (c) identifica-se que ambas a fases cerâmicas apresentam aglomerados ainda na escala nanométrica em decorrência da atuação de forças secundárias e de fenômenos de coalescência. Para a fase KSN identifica-se aglomerados com tamanho médio igual a 80 nm, ou seja, aproximadamente 112 nanopartículas/aglomerado e para a fase NZF, aglomerados com tamanho médio igual a 100 nm, ou seja, aproximadamente 740 nanopartículas/aglomerado. Para ambas as estimativas foram considerados aglomerados com forma esférica e um empacotamento tipo *close-packing* ^[80]. A princípio, as propriedades magnéticas apresentadas pelas nanopartículas de NZF poderiam contribuir para a formação de aglomerados maiores quando comparados com aglomerados de uma fase não-magnética como relatado e discutido por E. M. A. Jamal e colaboradores para partículas magnéticas de níquel ^[81]. Porém, atribui-se a formação de aglomerados fundamentalmente ao método de preparação utilizado para sintetizar as nanopartículas cerâmicas, neste caso, uma rota química.

As imagens realizada por Microscopia de Força Atômica (AFM) a temperatura ambiente de 25°C para as nanopartículas ferroelétrica KSN (a) e paramagnéticas NZF (b), calcinadas a 450°C, estão mostradas na Figura 6.6. À direita, detalhes sobre o contorno de grão e a projeção tridimensional das nanopartículas.

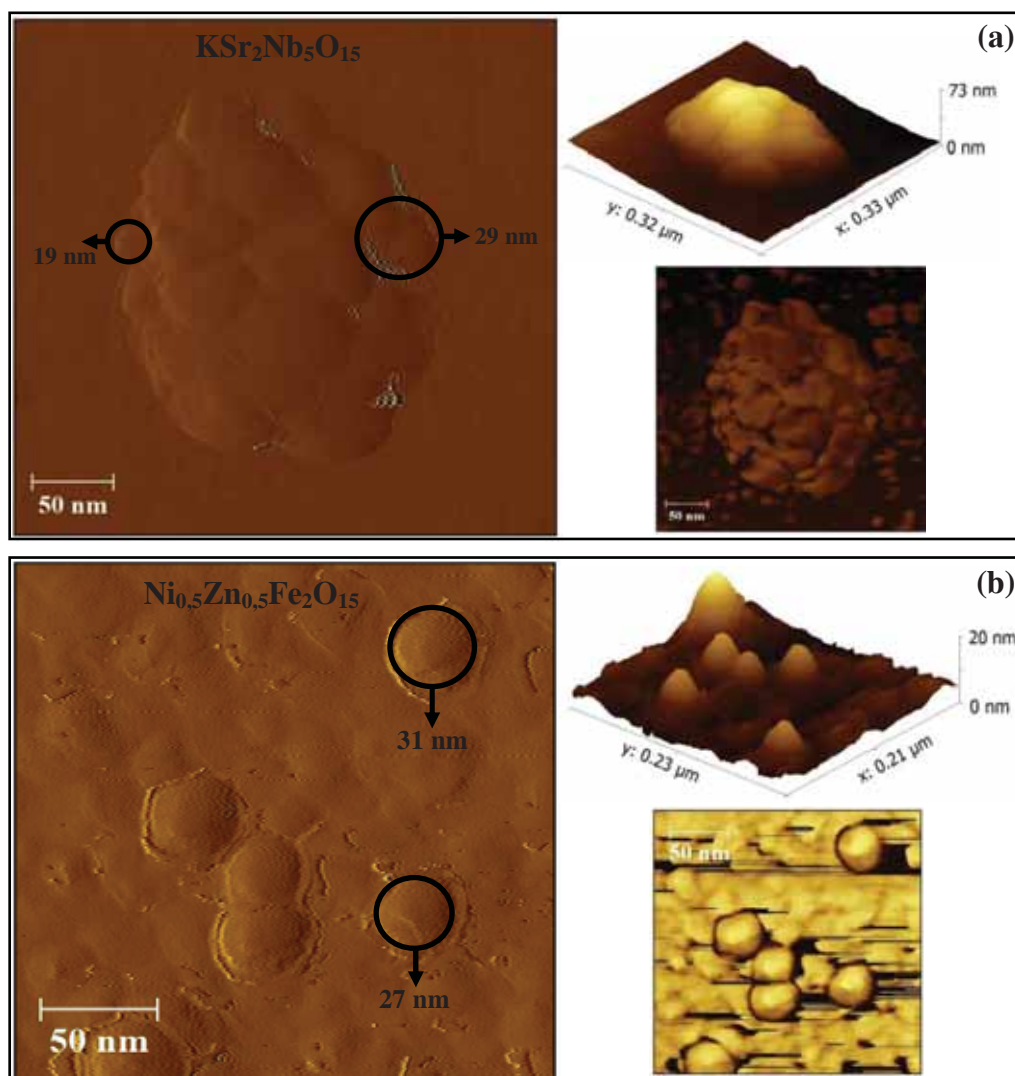


Figura 6.6. Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) geradas a partir dos dados de amplitude, elevação superficial e deflexão do ângulo de fase para as nanopartículas ferroelétricas KSN (a) e paramagnéticas NZF (b). À direita, detalhes sobre o contorno de grão e a projeção tridimensional das nanopartículas.

De acordo com a Fig. 6.6, para ambas as fases cerâmicas foram identificadas estruturas na escala nanométrica, em concordância com a Fig. 6.5. As imagens geradas a partir dos dados de amplitude (imagem principal) provêm informações qualitativas sobre a forma da nanoestrutura enquanto imagens geradas a partir dos dados de elevação (projeção tridimensional) provêm significativas informações sobre a topografia da superfície. Já detalhes sobre o contorno de grão podem ser obtidos a partir dos dados de deflexão do ângulo de fase (imagem posicionada no terceiro quadrante). Para as nanopartículas ferroelétricas KSN, Fig. 6.6 (a), observa-se em detalhes um pequeno aglomerado com tamanho aproximadamente igual a 100 nm composto por nanopartículas com distribuição de tamanho de partícula entre 15 e 30 nm. A formação de pequenos aglomerados é uma típica característica do processamento de materiais nanométricos utilizando rotas químicas. Porém,

destaca-se que as nanopartículas que compõem os aglomerados estão ligadas debilmente entre si através de interações secundárias de origem eletrostáticas. Já para as nanopartículas paramagnéticas NZF, Fig. 6.6 (b), identifica-se nanopartículas individuais com geometria aproximadamente esférica e a união entre duas ou mais nanopartículas pelo processo de coalecência. É factível notar uma distribuição de tamanho de partícula entre 25 e 40 nm para a fase NZF. Cabe-se salientar que, a distribuição de tamanho de partículas para o KSN e para a NZF é consistente com outros trabalhos previamente publicados [82, 83].

6.1.5 Ensaio magnético das nanopartículas

A curva de histerese magnética realizada a temperatura ambiente de 25°C para a ferrita de níquel-zinco ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) calcinada a 450°C por duas horas está mostrada na Figura 6.7. Em detalhe, a região de baixo campo magnético e indicações do M_S , M_R e H_C .

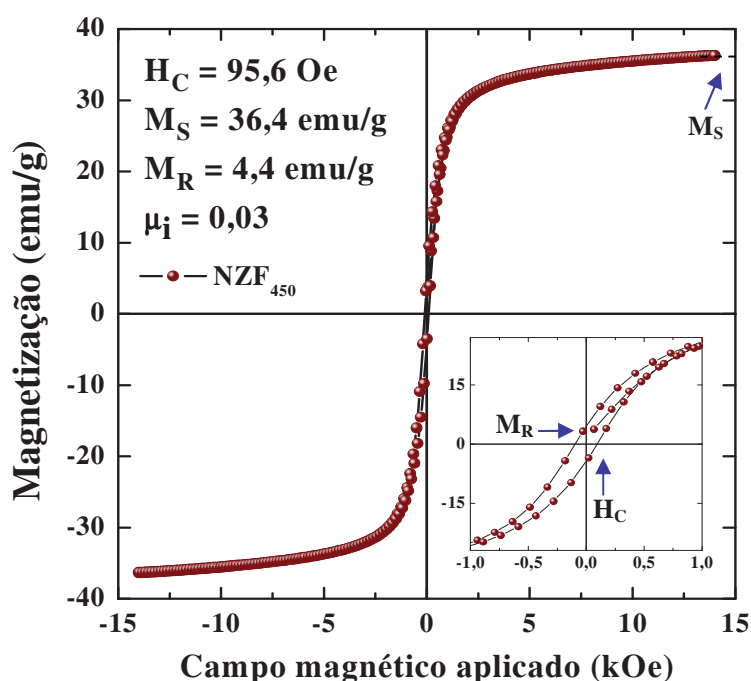


Figura 6.7. Curva de histerese magnética a temperatura ambiente de 25°C para as nanopartículas de ferrita de níquel-zinco com estequiometria $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada a 450°C por duas horas. Em detalhe a região de baixo campo magnético e indicações do M_S , M_R e H_C .

De acordo com a Fig. 6.7, o ciclo de histerese em temperatura ambiente de 25°C para a ferrita exibe um perfil característico de material magnético mole para temperaturas acima da temperatura de bloqueio, que para essa classe de material é de aproximadamente 50 K [84]. Materiais magnéticos moles ou de baixa coercividade são utilizados em aplicações cujo o processo de magnetização/desmagnetização deve ser fácil como, por exemplo, em núcleos

de transformadores. As ferritas de níquel-zinco são essencialmente materiais ferrimagnético e que, neste caso, devido ao tamanho de partícula e as características do ciclo de histerese, podem ser classificadas como um material ferrimagnético em um estado paramagnético. Identifica-se uma pequena saturação e remanência no ciclo de histerese indicando a presença de uma pequena população de partículas fora da escala nanométrica e uma população de pequenos aglomerados que tendem a exibir um comportamento superparamagnéticos e/ou ferromagnéticos. Se fossem investigadas magneticamente apenas as nanopartículas individuais, o formato do ciclo de histerese se aproximaria da curva clássica para materiais paramagnéticos cuja evolução da magnetização *versus* campo magnético aplicado é linearmente crescente sem efeitos de saturação e remanência.

Parâmetros obtidos a partir do ciclo de histerese: os parâmetros magnetização de saturação (M_S), campo coercivo (H_C), magnetização remanescentes (M_R) e a permeabilidade magnética inicial ($\mu_i = (dB(H)/dH)_{H=0}$) são iguais a 36,4 emu/g, 95,6 Oe, 4,4 emu/g e 0,03, respectivamente ^[84, 85]. Um baixo valor de M_S para o nanopó de ferrita foi encontrado quando comparado com o material sinterizado (70,3 emu/g ^[84] e 56 emu/g ^[86]). Esta diferença pode ser atribuída ao tamanho nanométrico das partículas de NZF que exibem apenas monodomínios magnéticos enquanto os materiais sinterizados possuem grãos fora da escala nanométrica que, em geral, exibem formação de multidomínios magnéticos. Salienta-se que, esse valor de M_S , 36,4 emu/g, é aproximadamente igual a 77% da M_S para nanopartículas de níquel com tamanho de partícula igual a 26 nm ^[87] e aproximadamente 79% da magnetização da magnetita (Fe_3O_4) com tamanho de partículas igual a 19 nm ^[88]. Sugere-se que tais diferenças estejam associadas fundamentalmente a três fatores: (i) diferença de tamanho de partícula; (ii) diferentes níveis de complexidade para formação de cada material; e (iii) diferentes estruturas cristalinas uma vez que a NZF exibe estrutura espinélio inverso, a magnetita exibe estrutura espinélio normal e o níquel metálico exibe estrutura cúbica de face centrada. Diferentes estruturas cristalinas indicam diferentes distribuições de cátions na rede sendo que esta distribuição influencia diretamente nas propriedades magnéticas do material.

Análise da remanência do ciclo de histerese: com base no ciclo de histerese, identifica-se um baixo raio de remanência (M_R/M_S) igual a 0,12, típico desse perfil de ciclo de histerese. Este valor indica que, no estado de remanência, as interações dipolares predominantes são negativas uma vez que M_R/M_S é menor que 0,5. Interações dipolares negativas ocorrem quando as interações magnéticas entre partículas vizinhas ocasionam uma redução na magnetização global do agregado ^[89]. Extrapolando a análise dos resultados

obtidos, espera-se que a evolução da magnetização das nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em função da temperatura exiba: (i) um comportamento ferromagnético em baixas temperaturas uma vez que a perda da ordem magnética é desfavorecida para baixas temperaturas; e (ii) um comportamento paramagnético para esse material em altas temperaturas devido a perda da ordem magnética em decorrência da agitação térmica intensa.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

6.2.1 Ensaio de reologia dos nanocompósitos

As nanopartículas e o sistema de vulcanização foram incorporados a borracha natural seca tipo crepe utilizando um misturador de câmara aberta como descrito no item 5.3.2 gerando os nanocompósitos crus. Para determinar o tempo ideal de prensagem e consequentemente a vulcanização ótima para os nanocompósitos foi realizado o ensaio reológico. As Figuras 6.8 (a) e (b) mostram como modelo, as curvas reológicas a 150°C para a borracha natural (NR) e para o nanocompósito ferroelétrico NR/KSN-1phr.

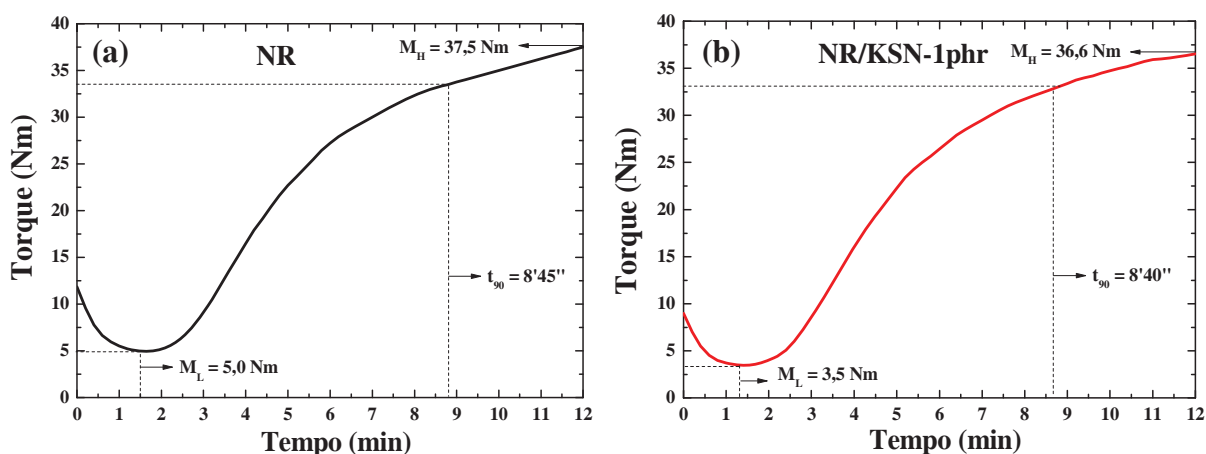


Figura 6.8. Curvas reométricas à temperatura constante de 150°C para obtenção do tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) para a borracha natural (a) e para o nanocompósito ferroelétrico NR/KSN-1phr (b).

De acordo com as Figs. 6.8 (a) e (b) e com os demais ensaios reométricos realizados as curvas apresentam similaridade quanto a evolução independentemente do tipo ou concentração de nanopartículas utilizadas. Ambas as curvas apresentam duas regiões bem definidas e com evolução aproximadamente linear. A primeira, situada entre 0 e 1,5 min, apresenta evolução decrescente associada ao amolecimento da borracha cru devido ao fornecimento de energia térmica. A segunda, situada entre 2 e 5 min, apresenta evolução crescente associada ao estágio de maior taxa de vulcanização do material. O coeficiente angular desta região é numericamente igual a velocidade ou taxa percentual de vulcanização do material (CRI).

A Tabela 6.2 lista os valores para os parâmetros tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), tempo para 10% de vulcanização (t_{10}) ou *Scorch Time* e taxa percentual de vulcanização (CRI) para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos funcionais.

Tabela 6.2. Lista com os valores para o parâmetro tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), tempo para 10% de vulcanização (t_{10}) e taxa percentual de vulcanização (CRI) para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos funcionais.

Amostra	Tempo para 90% de vulcanização (t_{90}) - Tempo ótimo de vulcanização	Tempo para 10% de vulcanização (t_{10}) - scorch time	Taxa percentual de vulcanização - CRI (%/min)
NR	8' 45"	2' 42"	16,5
NR/KSN-1phr	8' 40"	2' 42"	16,8
NR/KSN-5phr	8' 33"	2' 24"	16,3
NR/NZF-1phr	8' 24"	2' 54"	18,2
NR/NZF-5phr	8' 12"	2' 18"	17,0
NR/KSN/NZF-1phr	8' 36"	2' 54"	17,5
NR/KSN/NZF-2phr	8' 06"	2' 24"	17,5
Média	8' 28"	2' 37"	17,1

De acordo com os valores listados na Tab. 6.2, os valores médios obtidos para os parâmetros tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), tempo para 10% de vulcanização (t_{10}) e taxa percentual de vulcanização (CRI) foram iguais a 8' 28", 2' 37" e 17,1%/min. Para os parâmetros investigados não foi possível identificar diferenças significativas em decorrência da baixa quantidade em volume de carga utilizada ($\approx 8\%v$) e uma possível baixa interação carga/matriz polimérica.

6.2.2 Experimentos de RMN dos nanocompósitos

A Figura 6.9 mostra a evolução da intensidade dipolar residual normalizada em função do tempo de evolução de duplo-quantum das interações dipolares monitoradas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no domínio do tempo para a borracha natural vulcanizada NR e para os nanocompósitos ferroelétricos NR/KSN (a) e magnéticos NR/NZF (b) com diferentes concentrações de nanopartículas. Salienta-se que para os nanocompósitos NR/NZF a única amostra avaliada foi NR/NZF-1phr por que, para concentrações de nanopartículas maiores que 1 phr, o magnetismo intrínseco da fase $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ distorce significativamente o sinal de RMN monitorado através da técnica reduzindo a confiabilidade da informação obtida. A distribuição da intensidade da interação dipolar residual para a borracha natural vulcanizada e para o nanocompósito magnético NR/NZF-1phr está mostrada na Figura 6.9 (c).

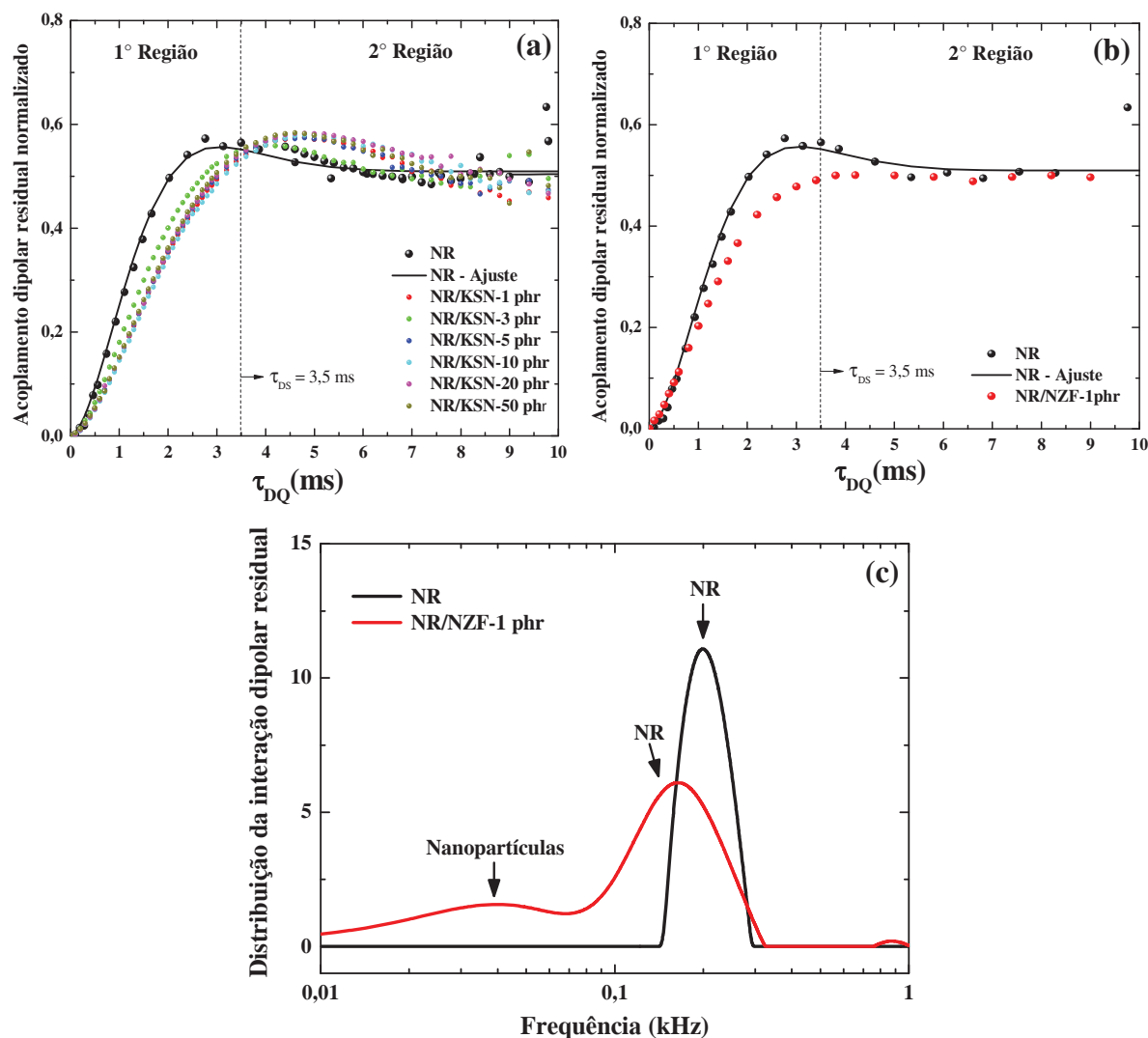


Figura 6.9. Intensidade dipolar residual normalizada em função do tempo de relaxação das interações dipolares para a borracha natural vulcanizada e para os nanocompósitos ferroelétricos NR/KSN (a) e magnéticos NR/NZF (b) com diferentes concentrações de nanopartículas e a distribuição da intensidade da interação dipolar residual (c) monitorada por RMN.

Como pode ser visto nas Figs. 6.9 (a) e (b), duas regiões com evolução distintas para a intensidade do acoplamento dipolar residual em ambas as classes de nanocompósitos podem ser claramente identificada. Nesta classe de experimentos, somente o sinal de ^1H acoplados via interação dipolar aparecem e, portanto, somente segmentos com restrição de mobilidade contribuem para o sinal, já que núcleos de ^1H , em segmentos com alta mobilidade molecular, não exibem acoplamento dipolar entre si. Neste sentido, somente segmentos em regiões de inter cruzamento de cadeia contribuem para o sinal tornando esse experimento uma forma bem clara de selecionar o sinal provindo das regiões de entrecruzamento. Porém, cabe salientar que a informação que o experimento provê é o acoplamento dipolar residual médio, que está diretamente relacionado a massa molecular entre dois pontos de inter cruzamento, que

por sua vez está associada a densidade de ligações cruzadas na cadeia polimérica do elastômero. Na primeira região, localizada no intervalo de baixos tempos de evolução, o sinal obtido para a borracha natural vulcanizada é significativamente superior ao sinal obtido para ambas as classes de nanocompósitos indicando a presença de acoplamentos dipolares residuais maiores. Tal fato implica em uma cadeia polimérica mais rígida, ou seja, com maior densidade de ligações cruzadas para a borracha natural vulcanizada. Para os nanocompósitos com diferentes concentrações de nanopartículas, com exceção da concentração de 3 phr, que possivelmente esta refletindo fenômenos de pré-organização da cadeia, tal como, *stress-induced crystalization* [23, 24], não identifica-se diferenças significativas na intensidade do acoplamento dipolar residual médio indicando a presença de densidade de ligações cruzadas similares. Já na segunda região, localizada no intervalo de altos tempos de relaxação e que está associada com a distribuição de acoplamentos dipolares residuais e consequentemente com a homogeneidade da cadeia polimérica, nota-se um comportamento similar para todas as amostras indicando que foi obtida uma satisfatória e similar homogeneidade estrutural para as amostras de borracha natural vulcanizada e nanocompósitos. Porém, como pode ser visto na Fig. 6.9 (c), a presença das nanopartículas na cadeia polimérica da borracha natural altera, ainda que sutilmente, a distribuição de intensidades da interação dipolar residual indicando que são produzidas alterações estruturais na cadeia elastomérica sendo que tais alterações refletem expressivamente nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos. Com relação a influência da espessura da amostra sobre a heterogeneidade das ligações cruzadas, destaca-se que em sólidos, a propagação de calor é função do tipo inverso com a distância entre a fonte de calor e o ponto analisado. O coeficiente de atenuação da propagação de calor no material é diretamente proporcional, neste tipo de sistema, a natureza da matriz (borracha é isolante térmico), a natureza da carga (material cerâmico também é isolante térmico) e a quantidade de interface carga/matriz (que para nanocargas é um valor considerável por que a área superficial das nanopartículas é alto). Soma-se estes três fatores e obtêm-se um alto coeficiente de atenuação. Então, é esperado que a propagação de calor seja significativamente diferente somente quando se analisa superfície/volume. Porém, para pontos no interior do volume não se espera grandes diferenças de propagação de calor gerando assim uma maior homogeneidade de ligações cruzadas.

6.2.3 Espectroscopia FTIR e Raman dos nanocompósitos

A identificação das ligações químicas que compõem a borracha natural, poli(*cis*-1,4-isopreno), foi realizada utilizando a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A Figura 6.10 mostra o espectro infravermelho realizado no modo ATR da borracha natural seca (crepe) em temperatura ambiente de 25°C sem o sistema de vulcanização.

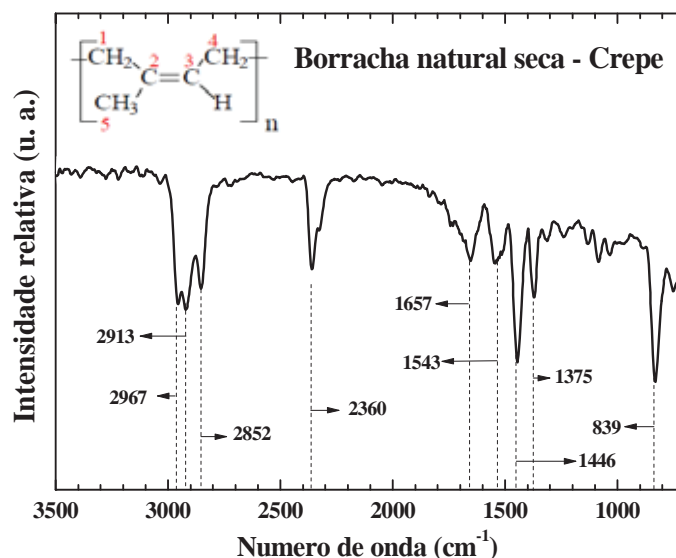


Figura 6.10. Espectro de absorção na região do infravermelho entre 3500 a 500 cm^{-1} a temperatura ambiente de 25°C para a borracha natural seca (crepe) sem os agentes vulcanizantes. Em detalhe, um mero da borracha natural, poli(*cis*-1,4-isopreno).

De acordo com a Fig. 6.10, o espectro obtido, como esperado, exibe os cinco sinais característicos da estrutura poli(*cis*-1,4-isopreno) dois carbonos etilênicos, dois grupos metilênicos e um grupo metil, ou os dois grandes grupos característicos da borracha sendo o primeiro grupo na região de 3000 cm^{-1} e o segundo na região de 1500 cm^{-1} . As atribuições correspondentes às principais bandas são: em 2960 cm^{-1} , banda de estiramento da ligação C–H do carbono olefínico. Nas regiões de 2920 e 2850 cm^{-1} , encontram-se os estiramentos assimétrico e simétrico do grupo metila. Nas regiões de 1450 e 1380 cm^{-1} , encontram-se as deformações angulares assimétrica e simétrica do grupo metila, na região de 1540 cm^{-1} , observa-se um estiramento da ligação C=C e finalmente na região de 800 cm^{-1} , esta banda é atribuída à flexão da ligação C–H em olefina trissubstituída típica do encadeamento *cis*-1,4. A região entre 1315 e 870 cm^{-1} , tem sido objeto de discussão, com bandas em 1250, 1100 e 1020 cm^{-1} são atribuídas respectivamente à deformação angular fora do plano e fora de fase do grupo metilênico e deformação axial da ligação C–CH₂ no plano^[90].

A Figura 6.11 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho no intervalo de 3200 a 500 cm^{-1} , realizados a temperatura ambiente, da borracha natural vulcanizada e dos nanocompósitos funcionais com diferentes concentrações de nanopartículas.

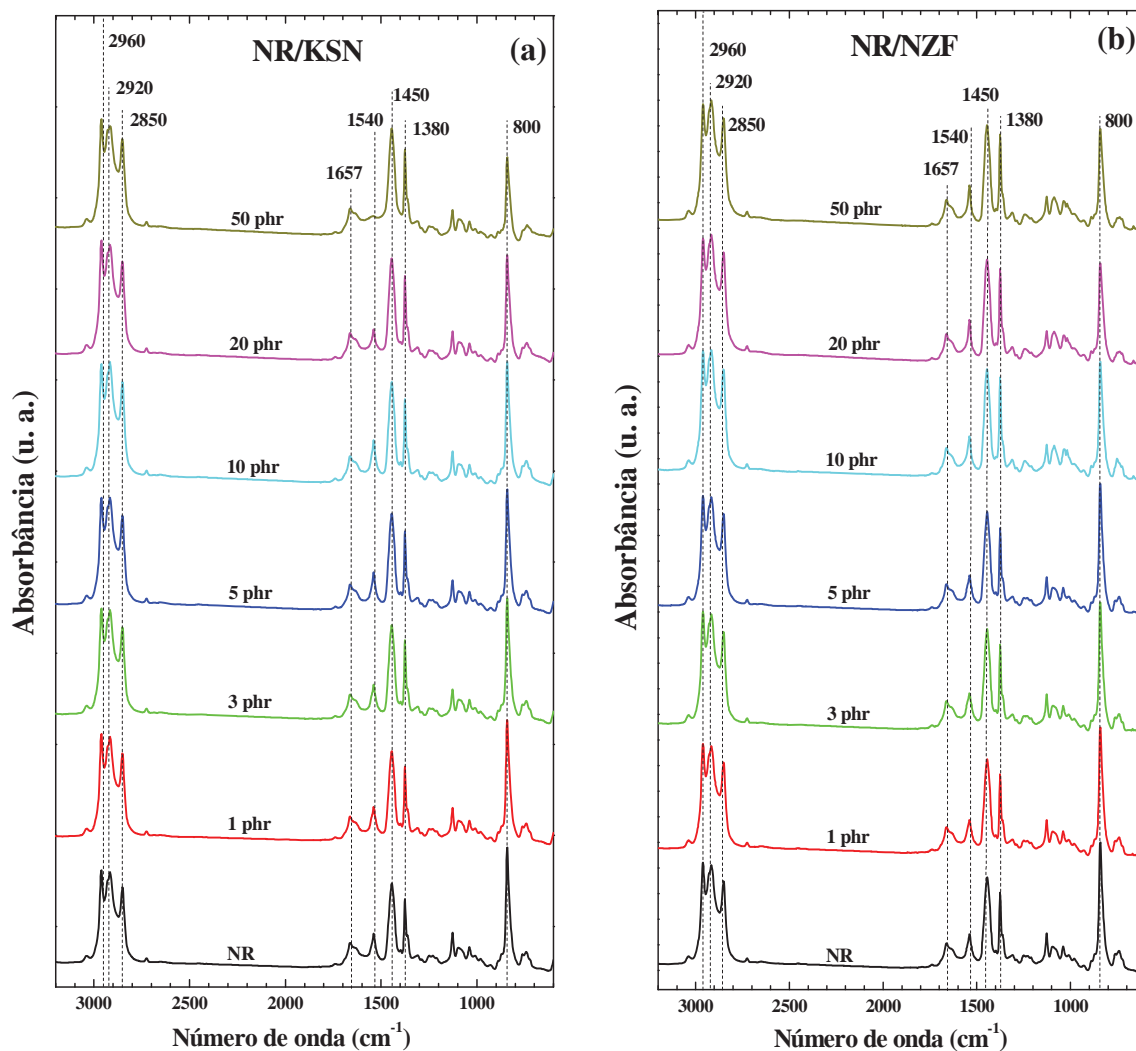


Figura 6.11. Espectros FTIR entre 3200 a 500 cm^{-1} realizado a temperatura ambiente de 25°C para a borracha natural vulcanizada e para os nanocompósitos funcionais NR/KSN (a), NR/NZF (b) contendo diferentes concentrações de nanopartículas.

A Tabela 6.3 lista as atribuições tentativas para as bandas vibracionais observadas nos espectros de FTIR da borracha natural vulcanizada e dos nanocompósitos ferroelétricos NR/KSN e paramagnéticos NR/NZF com diferentes concentrações de nanocargas ^[91, 92, 93, 94].

Tabela 6.3. Lista de atribuições tentativas para as bandas vibracionais de FTIR observadas nos espectros dos nanocompósitos funcionais NR/KSN e NR/NZF com diferentes concentrações de nanopartículas.

Banda de Absorção (cm ⁻¹)	Atribuição
567	C–S
822	γ (C–H) _{olefin}
1396	δ_s –CH ₃
1442	δ_{As} –CH ₃
1534	ν (C=C)
1649	Amida primaria ν C=O em ligação H com Água
2361	ν (C–O)
2866	ν_s C–H no –CH ₃
2913	ν_{As} C–H no –CH ₃
2960	ν_s (C–H) _{olefin}

De acordo com a Fig. 6.11, os espectros mostrados apresentam as características da estrutura poli(*cis*-1,4-isopreno) em concordância com a Fig. 6.10. Foi identificada a presença de dois grandes grupos características do poli(isopreno) sendo a primeira ao redor de 3000 cm⁻¹ e a segunda ao redor de 1500 cm⁻¹. Alterações na ligação C–S em 567 cm⁻¹ eram esperadas devido a diferenças do grau de reticulação da cadeia polimérica, porém não foram identificadas possivelmente por ser um comprimento de onda próximo ao limite inferior do equipamento. Comparando a posição dos principais picos da borracha natural seca, ver Fig. 6.10, com a posição dos picos dos nanocompósitos observa-se diferença de aproximadamente 4 cm⁻¹ ocasionada pelo processo de vulcanização da borracha que altera a mobilidade da cadeia polimérica e pela inserção de nanopartículas, que por possuírem atividade superficial, alteram a distribuição espacial de cargas na cadeia polimérica. Devido a vulcanização da borracha natural ocorrem alterações no grau de reticulamento e entrelaçamento das cadeias. Tais alterações de cargas alteram propriedades elétricas e dielétricas do sistema como determinado por El-Nashar e *et. al.* [95] e propriedades magnéticas como determinado por E. M. A. Jamal e *et. al.* [96]. É possível ressaltar que a adição das nanopartículas não promoveu alterações nos espectros de infravermelho evidenciando que a distribuição desse conjunto de partículas/nanopartículas possui boa dispersão na matriz polimérica. Como a cadeia polimérica é fundamentalmente amorfa, há um conjunto de cavidades no qual as nanopartículas podem alojar-se intersticialmente ou ainda possíveis processos de encapsulamento das nanopartículas na borracha natural [97]. Em adição, as bandas características das nanopartículas não foram observadas nos espectros dos nanocompósitos sugerindo uma possível ocorrência do fenômeno de encapsulamento ou simplesmente o fato de não ser possível identificar experimentalmente a presença de ligações químicas associadas as nanopartículas devido a baixa quantidade utilizada, menor que 50 phr.

O espectro Raman para a borracha natural vulcanizada (NR), nanocompósitos ferroelétricos NR/KSN e nanocompósitos magnéticos NR/NZF, ambos com diferentes concentrações de nanopartículas entre 1 e 50 phr, pode ser visto na Figura 6.12. Os círculos vazios indicam as bandas referentes as nanopartículas enquanto os círculos cheios indicam as bandas referentes a borracha natural vulcanizada. A potência e comprimento de onda do laser utilizado foram 9,6 mW (50% da potência máxima do laser) e 785 nm, respectivamente.

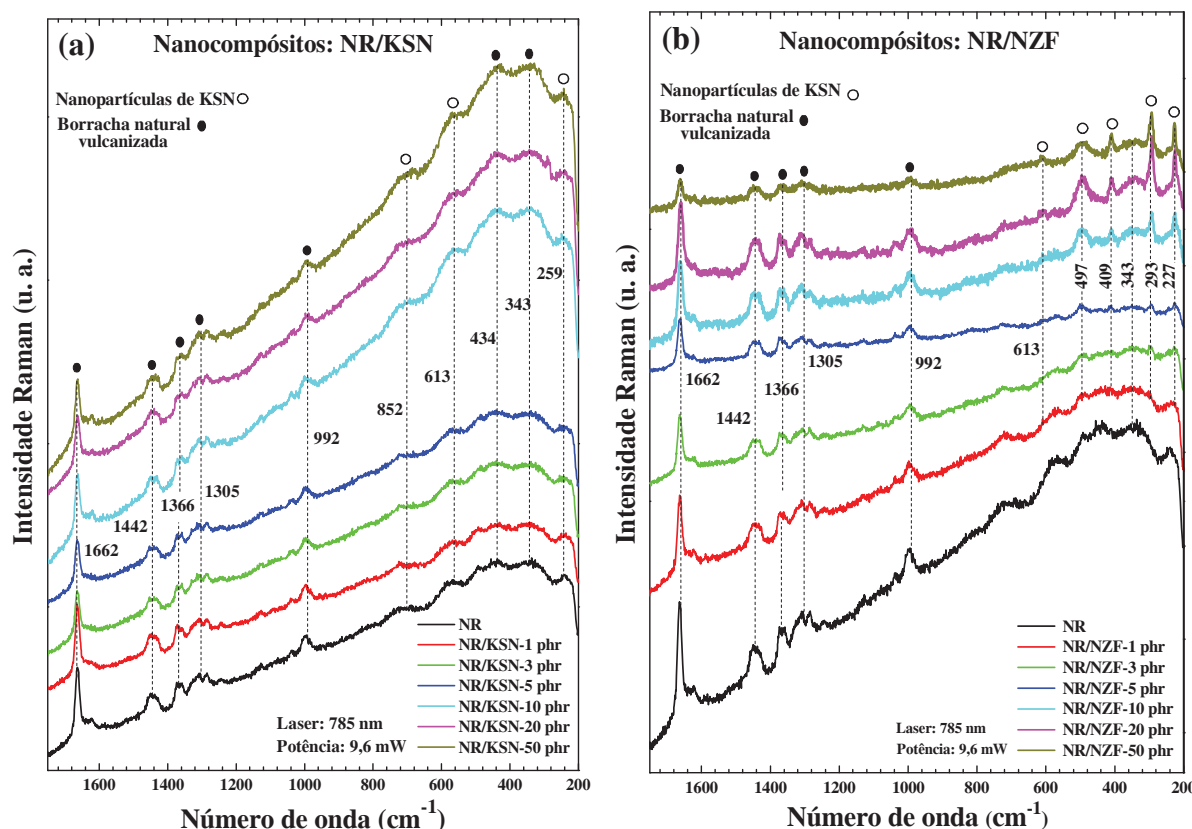


Figura 6.12. Espectro Raman entre 3200 e 200 cm^{-1} dos nanocompósitos ferroelétricos NR/KSN (a) e magnéticos NR/NZF (b) em função da concentração de nanopartículas. O comprimento de onda do laser utilizado foi 785nm e a potência igual 9,6 mW (50% da potência máxima do laser).

Como pode ser visto na Fig. 6.12, o perfil do espectro Raman apresentado por ambas as classes de nanocompósitos é típico de um material orgânico e elastomérico indicando que a inserção de nanocargas nessas concentrações não altera o comportamento global do material. Para todos os espectros mostrados é possível identificar bandas relativas a borracha natural vulcanizada (círculos cheios) e bandas relativas as nanopartículas cerâmicas (círculos vazios), que foram indexados baseado na discussão da Fig. 6.3. Para o espectro da borracha natural vulcanizada são esperadas significativas diferenças quando comparado com a borracha natural não vulcanizada e látex^[98] em decorrência da borracha natural vulcanizada ter passado por um severo tratamento químico e térmico. Estruturas orgânicas, tais como,

proteínas, grupos carboxílicos, aminas e aminoácidos estão suscetíveis a processos de termodegradação durante o ciclo de vulcanização da borracha. As principais bandas associadas a compostos orgânicos no espectro Raman da borracha natural vulcanizada pode ser atribuídas a: estiramento da dupla ligação carbono-carbono na estrutura poli(cis-1,4-isopreno) $\nu(\text{C}=\text{C})$ em 1665 cm^{-1} , deformação assimétrica no grupo metila $\delta_s(\text{CH}_3)$ em 1369 cm^{-1} , movimento de torção em hidrocarbonetos bivalentes $\gamma(\text{CH}_2)$ em 1305 cm^{-1} e movimento de abano em hidrocarbonetos trivalentes $\mu(\text{CH})$ em 992 cm^{-1} . Por outro lado, as bandas na região de número de onda entre 200 e 650 cm^{-1} podem ser conferida a compostos inorgânicos oriundos do sistema de vulcanização, como por exemplo, ligações S–S, S=S ou ZnO, como será abordado nos difratogramas de raios-X, ou podem ser atribuídas a interações da cadeia polimérica com elementos do sistema de vulcanização, principalmente, S–C^[99]. Comparando os espectros Raman das nanopartículas, borracha natural vulcanizada e nanocompósitos observa-se que o espectro Raman para ambos os nanocompósitos é apenas a sobreposição dos espectros individuais indicando fraca interação entre as nanopartículas e a cadeia polimérica em concordância com resultados magnéticos^[64, 67] e parâmetros de processamento^[64]. As bandas em 259 , 613 e 852 cm^{-1} para os nanocompósitos NR/KSN e as bandas em 227 , 293 , 409 e 613 cm^{-1} para os nanocompósitos NR/NZF já foram discutidas anteriormente, ver Fig. 6.3, e podem ser atribuídas as vibrações ou interações no interior dos sítios octaédrais e tetraédrais presentes na estrutura das nanopartículas. Deve ser enfatizado que a inserção das nanocargas ferroelétricas e magnéticas na matriz de borracha natural não ocasiona significativa perda de propriedade mecânica para os nanocompósitos, como reportado por K. A. Malini^[64] e como será discutido na seção 6.3.8 - Ensaio mecânicos, contudo as propriedades específicas das nanopartículas, ferroeletricidade^[63] e magnetismo^[64, 67], são preservadas nos nanocompósitos habilitando tais materiais a serem utilizados em diversas aplicações tecnológicas.

6.2.4 Difractometria de Raios X dos nanocompósitos

A Figura 6.13 mostra os difratogramas de raios X a temperatura ambiente de 25°C para a borracha natural vulcanizada, para os nanocompósitos funcionais NR/KSN (a) e NR/NZF (b) e redução percentual da área do halo em função da concentração de nanopartículas (c) para diferentes concentrações de nanopartículas.

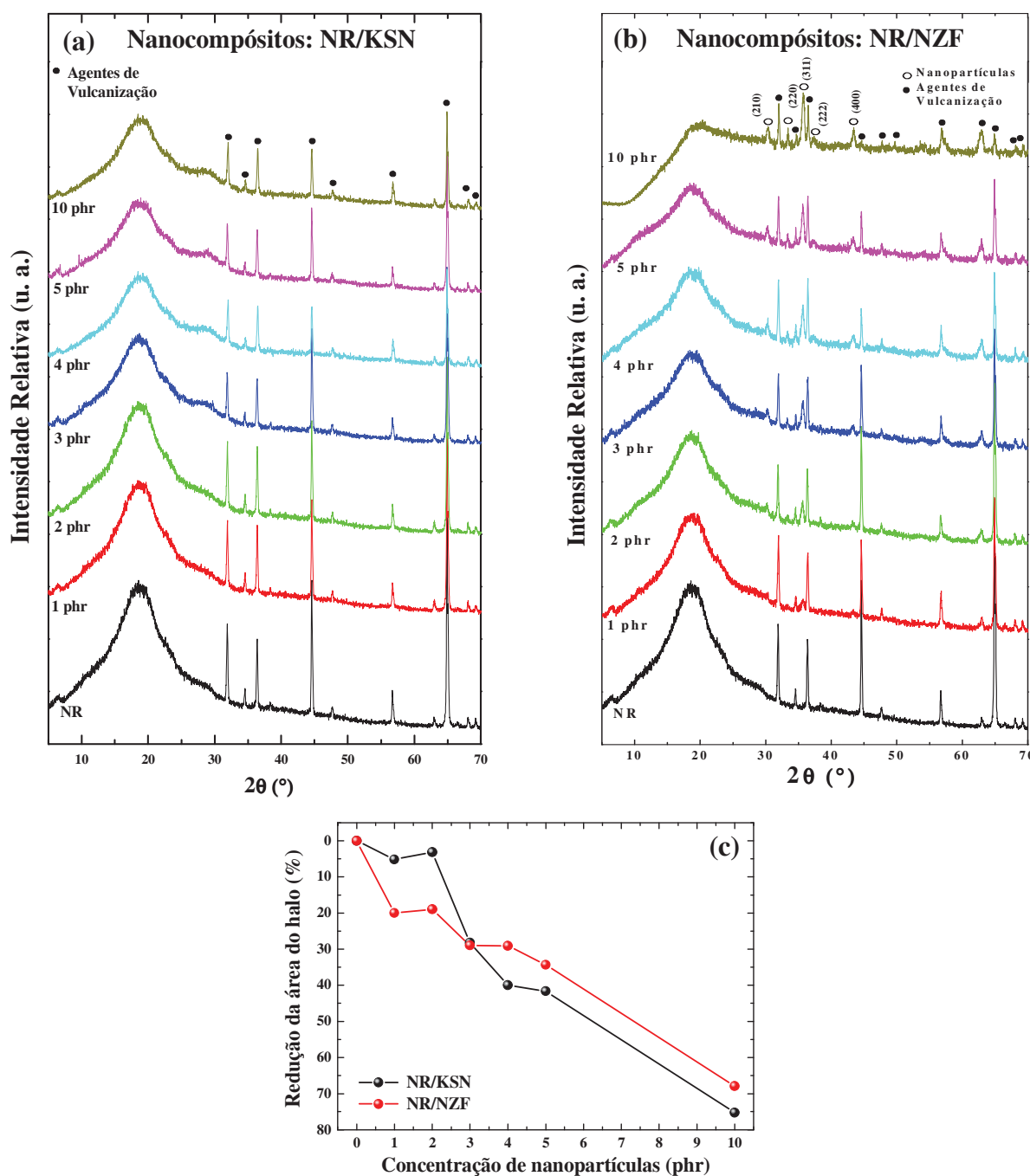


Figura 6.13. Difratomogramas de raios X da borracha natural vulcanizada e dos nanocompósitos contendo nanopartículas em diferentes concentrações de K_{Sr}2Nb₅O₁₅ (a) e Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ (b). Redução percentual da área do halo em função da concentração de nanopartículas (c).

De acordo com a Fig. 6.13, para todas as amostras investigadas identifica-se a formação de halo para 2θ entre 10 e 30° atribuído a organização de curto alcance das cadeias poliméricas de borracha natural. Esta linha de difração possui baixa resolução indicando o caráter amorfo característico dos materiais elastoméricos. Com o aumento da concentração de nanopartículas nos nanocompósitos ocorre um alargamento desta linha de difração

ocasionando uma redução aproximadamente linear da área do halo, como pode ser visto na Fig. 6.13 (c), possivelmente associada a um aumento de regiões com maior restrição dinâmica, redução da mobilidade intercadeias e interdomínios e sutil aumento da semicristalinidade da cadeia polimérica proporcionado pela presença das nanopartículas. Para a concentração de 10 phr a redução na área é de aproximadamente 70% para ambas as classes de nanocompósitos. Cabe resaltar que para baixas concentrações, menores que 3 phr, há uma variação anômala na área do halo possivelmente associada a diferentes níveis de estresse ocasionado na cadeia polimérica quando comparado com a área do halo em amostras com maiores concentrações. De acordo com M. Y. Teruya ^[100] o difratograma da borracha natural sem agentes vulcanizantes apresenta apenas a linha de difração entre 10° e 30° com máximo em 18° evidenciando que as demais linhas de difração ($2\theta > 30^\circ$) são características da borracha vulcanizada e/ou agentes de vulcanização. Comparando as linhas de difração cristalográficas da borracha natural vulcanizada com o banco de dados JCPDS, confirma-se a hipótese que as linhas de difração estão associados aos agentes de vulcanização, em específico o óxido de zinco (ficha JCPDS 80-0075) e o enxofre (ficha JCPDS 86-2249). Como esperado, não se identifica o aparecimento de nenhuma nova linha de difração para os nanocompósitos de KSN uma vez que essa classe de nanopartículas não apresenta linhas de difração resolvidas, ver discussão da Fig. 6.4 (a). Para os nanocompósitos de NZF observa-se o surgimento de um conjunto de linhas de difração compatíveis com as linhas de difração das nanopartículas, ver discussão da Fig. 6.4 (b). Em destaque a linha de difração em $2\theta = 35.6^\circ$ associado ao plano cristalográfico (311) que passa a ser a linha mais intensa para concentrações superiores a 5 phr. A posição 2θ não apresenta variação quando comparada com a posição 2θ da mesma linha no difratograma das nanopartículas indicando que o processo de prensagem a quente não alterou ou causou orientação preferencial nas nanopartículas. A presença de nanopartículas de ferrita na superfície dos nanocompósitos está em concordância com a colação marrom-avermelhada apresentada na superfície e interior das amostras. Cabe-se destacar que as concentrações utilizadas ainda estão abaixo do limite de percolação para esse tipo de sistema estando em concordância com trabalhos científicos que utilizam até 100 phr e 120 phr de nanopartículas e que também não atingiram o limite de percolação, ver M. R. Anantharamana e *et. al.* ^[87] e K. Morii e *et. al.* ^[24], respectivamente.

A Figura 6.14 mostra um modelo para a estrutura da borracha natural vulcanizada com sistema de vulcanização baseado em enxofre contendo ligações cruzadas entre as cadeias

isoprênicas. Entre as cadeias isoprênicas e isolada pelas ligações cruzadas sugere-se a presença das nanopartículas com atividade de superfície.

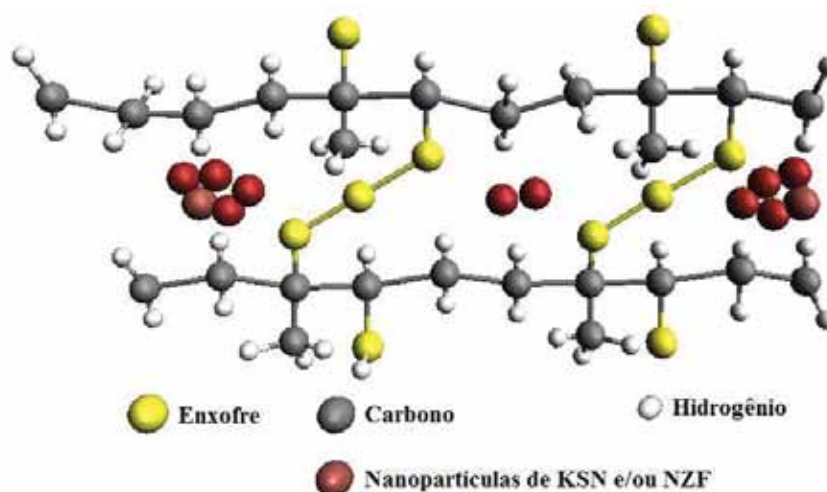


Figura 6.14. Modelo da estrutura da borracha natural vulcanizada, em específico, para regiões de intercruzamento entre as cadeias isoprênicas. Entre as cadeias isoprênicas sugere-se a presença das nanopartículas com atividade de superfície.

Como não foram observadas novas ligações no espectro de infravermelho e Raman dos nanocompósitos, ver Fig. 6.11 e Fig. 6.12, e não foram identificadas alterações significativas na posição dos picos das nanopartículas nos difratogramas dos nanocompósitos, ver Fig. 6.13, propõe-se, como visto na Fig. 6.14, que as nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e/ou $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ estejam alojadas nos interstícios formados por duas cadeias isoprênicas adjacentes e entre ligações cruzadas formadas por enxofre. Na superfície das nanopartículas tem-se atividades superficiais oriundas das cargas livres devido a ligações químicas incompletas da fase cerâmica e procedente também da alta relação área superficial/*bulk* característico dos materiais nanométricos. Tais atividades alteram o arranjo e o espaçamento entre as cadeias influenciando o grau de reticulação, resultando em diferenças nos modos vibracionais e aumento da ordem de curto alcance da borracha vulcanizada.

6.2.5 Estudo morfológico dos nanocompósitos: MEV/EDX e AFM

A Figura 6.15 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura realizada na superfície da amostra, uma representação da cadeia polimérica e o espectro EDX para a borracha natural vulcanizada (a), nanocompósitos ferroelétricos NR/KSN-1phr (b) e nanocompósito magnético NR/NZF-1phr (c). As ampliações utilizadas foram iguais a 50.000, 50.000 e 150.000 vezes.

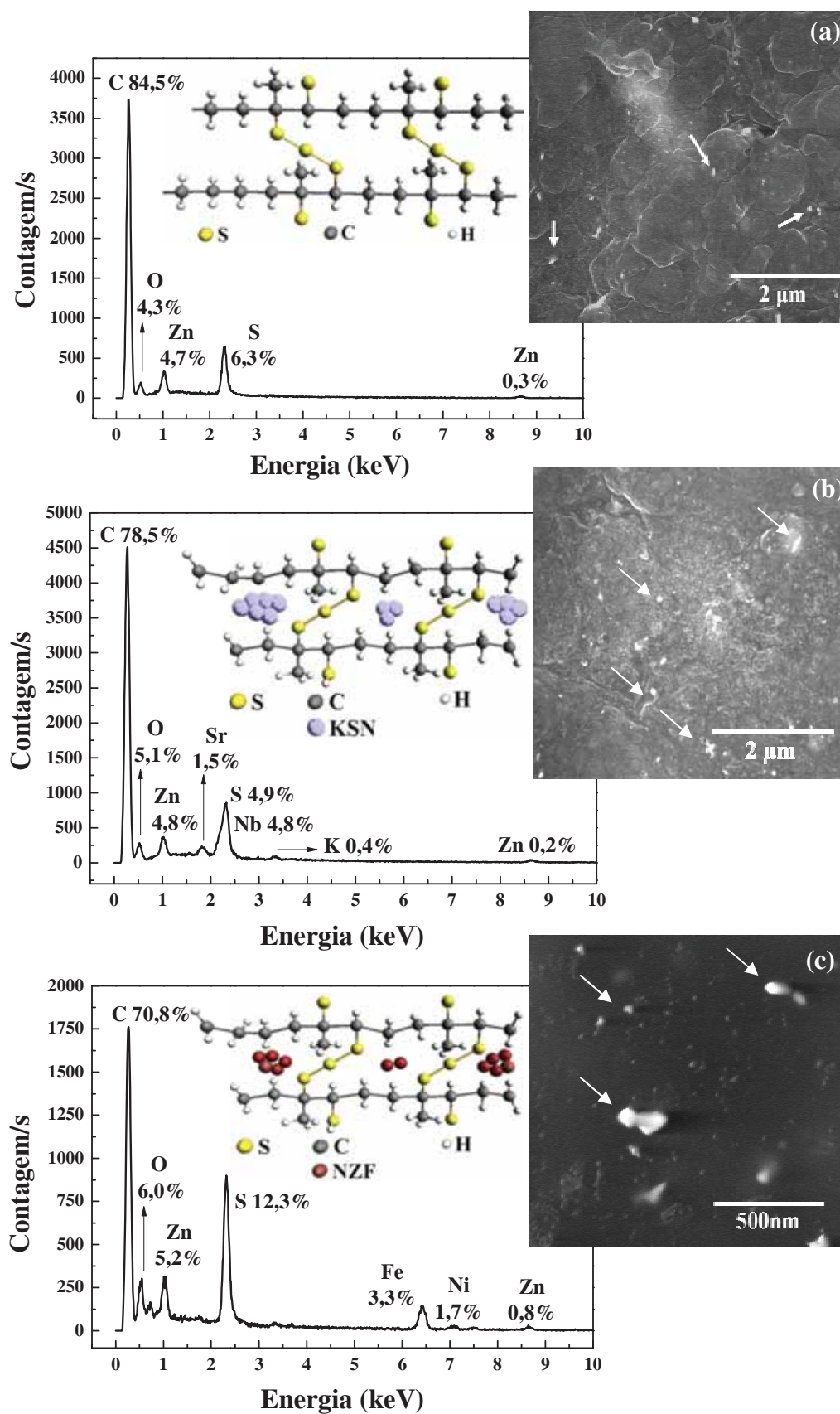


Figura 6.15. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra, representação da cadeia polimérica e espectro de EDX para a borracha natural vulcanizada (a), nanocompósito ferroelétrico NR/KSN-1phr (b) e nanocompósito magnético NR/NZF-1phr (c).

Na Fig. 6.15 (a), uma satisfatória homogeneidade superficial foi observada indicando que foi utilizando um sistema de vulcanização em quantidades apropriadas e um eficiente sistema de preparação para os nanocompósitos. Pontos brancos foram notados e indicados com setas brancas. Tais pontos podem ser associados com o sistema de vulcanização, em concordância com os resultados obtidos via DRX, em especial zinco e enxofre com dimensões submicrométricas (> 250 nm). De acordo com as Fig. 6.15 (b) e (c), é possível identificar uma grande dispersão de partículas e pequenos aglomerados com dimensões na escala nanométrica, entre 20 nm e 80 nm, e partículas com dimensões na escala submicrométrica. Sugere-se que as partículas e pequenos aglomerados sejam nanopartículas de KSN (b) e NZF (c) em concordância com a escala dimensional e coloração cinza escura e marrom avermelhada da superfície e interior dos nanocompósitos, respectivamente. Nos espectros EDX, picos de C, O, S e Zn foram identificados e estão associados ao sistema de cura e as cadeias poliméricas. As diferenças percentuais observadas via EDX para os elementos S e Zn entre as amostras NR, NR/KSN-1phr e NR/NZF-1phr referem-se somente a posição da amostra investigada e o tempo de exposição da amostra ao raio-x. Baixas porcentagens de K, Sr e Nb e de Fe, Ni e Zn foram encontradas para as amostras de NR/KSN e NR/NZF e atribuídas respectivamente a nanopartículas de KSN e NZF. Os valores obtidos estão de acordo com as quantidades estimadas via cálculos estequiométricos. A diferença de rugosidade superficial observada entre a Fig. 6.15 (a) e as Figs. 6.12 (b) e (c) pode estar associada a diferença de mobilidade da cadeia polimérica da borracha natural devido a incorporação de nanopartículas, ainda que em pequena quantidade em massa.

A Figura 6.16 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizadas sobre a secção transversal das amostras fraturadas criogenicamente para os nanocompósitos de borracha natural vulcanizada com nanopartículas de KSN ((a), (b) e (c)) e de NZF ((d), (e) e (f)) em concentrações de 5, 20 e 50 phr, respectivamente. A ampliação utilizada foi igual a 5.000 vezes. *Inset*, a porcentagem de nanopartículas com diâmetro menor que 75 nm (coluna preta), entre 75 e 250 nm (coluna vermelha) e maior que 250 nm (coluna verde).

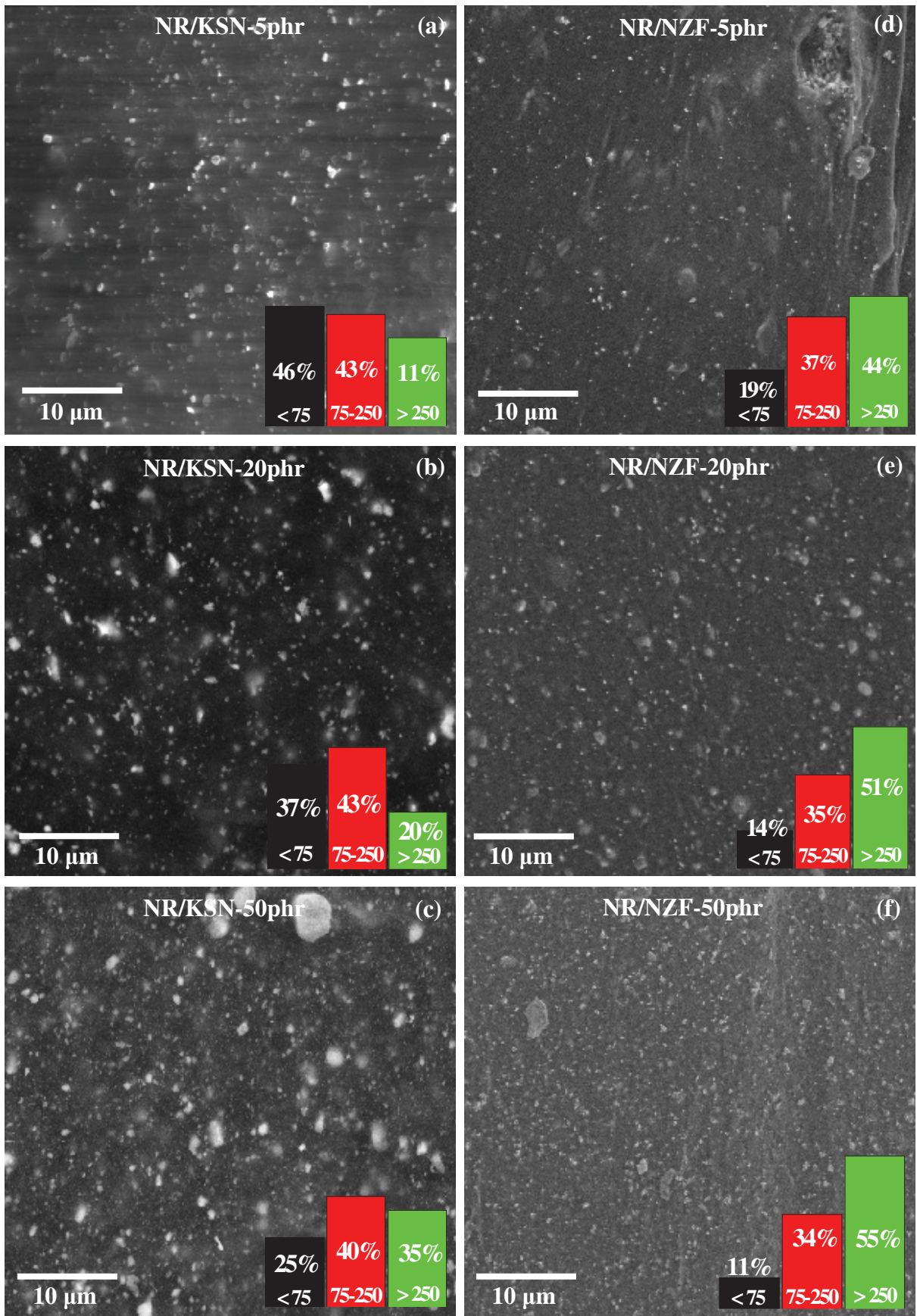


Figura 6.16. Imagens de MEV dos nanocompósitos a base de borracha natural vulcanizada com 5, 20 e 50 phr de nanopartículas ferroelétricas de KSN [(a), (b) e (c)] e paramagnéticas de NZF [(d), (e) e (f)].

Como se pode ver na Fig. 6.16, 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 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 sub-micrométricas (> 250 nm) também podem ser encontradas e estão associadas a partículas do sistema de vulcanização e aglomerados de nanopartículas com maior magnitude dimensional.

A Tabela 6.4 lista a distribuição percentual estimada das fases cerâmicas KSN e NZF, nas amostras investigadas por MEV, com tamanho de partícula menor que 75 nm, entre 75 nm e 250 nm e maior que 250 nm e lista o valor percentual da superfície do nanocompósito recoberta pelas nanopartículas. Tais estimativas foram obtidas através da análise das imagens de MEV em alta resolução.

Tabela 6.4. Lista a distribuição percentual estimada das fases cerâmicas KSN e NZF na superfície dos nanocompósitos NR/KSN e NR/NZF em função do diâmetro das nanopartículas e o valor percentual da superfície do nanocompósito recoberta pelas nanopartículas.

Carga (phr)	≤ 75 nm		[75, 250]		> 250 nm		Superfície Recoberta	
	KSN	NZF	KSN	NZF	KSN	NZF	KSN	NZF
5	46%	19%	43%	37%	11%	44%	2,6%	1,4%
20	37%	14%	43%	35%	20%	51%	3,7%	2,4%
50	25%	11%	40%	34%	35%	55%	5,6%	3,5%

De acordo com os dados listados na Tab. 6.4, há uma redução no percentual de partículas com tamanho menor que 75 nm para ambas as fases cerâmicas investigadas em função do aumento da concentração indicando uma redução na capacidade de dispersão das nanopartículas e a preferência por interações nanopartícula/nanopartícula frente a interações nanopartícula/polímero. A porcentagem de partículas com esse tamanho é maior para amostras com KSN do que para amostras com NZF indicando que amostras com nanopartículas magnéticas têm maior tendência a formação de aglomerados. Para partículas com tamanho entre 75 nm e 250 nm, a porcentagem de partículas é aproximadamente independente da concentração de nanopartículas na matriz polimérica. Para partículas e agregados com tamanho maior que 250 nm nota-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. Com base nos valores listados acima, identifica-se que as nanopartículas de KSN

apresentam maior capacidade de dispersão em partículas nanométricas que às nanopartículas de NZF e sugere-se que isso ocorra devido ao caráter não magnético desta fase e a maior compatibilidade das características superficiais deste tipo de nanopartículas com a cadeia polimérica como, por exemplo, a alta quantidade de carga superficial da fase KSN devido ao seu caráter amorfo. Como esperado, o percentual superficial ocupado pelas nanopartículas no nanocompósito aumenta com o aumento da concentração de nanopartículas e é maior para amostras com KSN devido a maior facilidade de dispersão desta fase.

As imagens obtidas pela técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) para a borracha natural vulcanizada (a), nanocompósito ferroelétrico NR/KSN-10phr (b) e nanocompósito magnético NR/NZF-10phr (c) realizadas diretamente sobre a superfície das amostras e suas respectivas projeções tridimensionais estão mostradas na Figura 6.17 enquanto a Tabela 6.5 lista os valores da rugosidade superficial para a NR, nanocompósitos ferroelétricos NR/KSN e magnéticos NR/NZF em função da concentração de nanopartículas.

Tabela 6.5. Lista os valores de rugosidade superficial obtidos a partir das imagens de AFM, modo elevação, para a borracha natural vulcanizada (NR) e para os nanocompósitos NR/KSN e NR/NZF.

Amostra	Rugosidade superficial (nm)						
	NR	1 phr	3 phr	5 phr	10 phr	20 phr	50 phr
NR/KSN	0,45	0,68	0,83	0,70	0,55	0,50	0,58
NR/NZF	0,45	0,50	0,63	0,55	0,45	0,43	0,45

De acordo com a Fig. 6.17 e com os dados listados na Tab. 6.5, nota-se uma satisfatória homogeneidade superficial para a borracha natural vulcanizada e para ambas as amostras de nanocompósitos funcionais sugerindo que adequados parâmetros e sistema de vulcanização foram utilizados, em concordância com os resultados obtidos via MEV, ver Figura 6.15 e 6.16. Diferenças significativas entre a borracha natural e os nanocompósitos foram observadas para o parâmetro rugosidade superficial. Para baixas concentrações de nanopartículas, menores 3 phr, observa-se um considerável crescimento da rugosidade seguido por uma redução e estabilização deste parâmetro com o aumento da concentração de nanopartículas. Tal fato sugere que, para baixas concentrações, fenômenos locais de orientação da cadeia elastomérica como *stress-induced crystallization* ^[23, 24] podem ser significativos. Provavelmente, as diferenças de rugosidade identificadas entre os nanocompósitos ferroelétricos e magnéticos são decorrentes da: (i) diferença de interface entre as nanopartículas que geram alterações no enovelamento das cadeias poliméricas, (ii) diferentes coeficientes de difusão térmica devido a diferentes fases cerâmicas e (iii) diferentes anisotropias para a mobilidade das cadeias poliméricas ^[24].

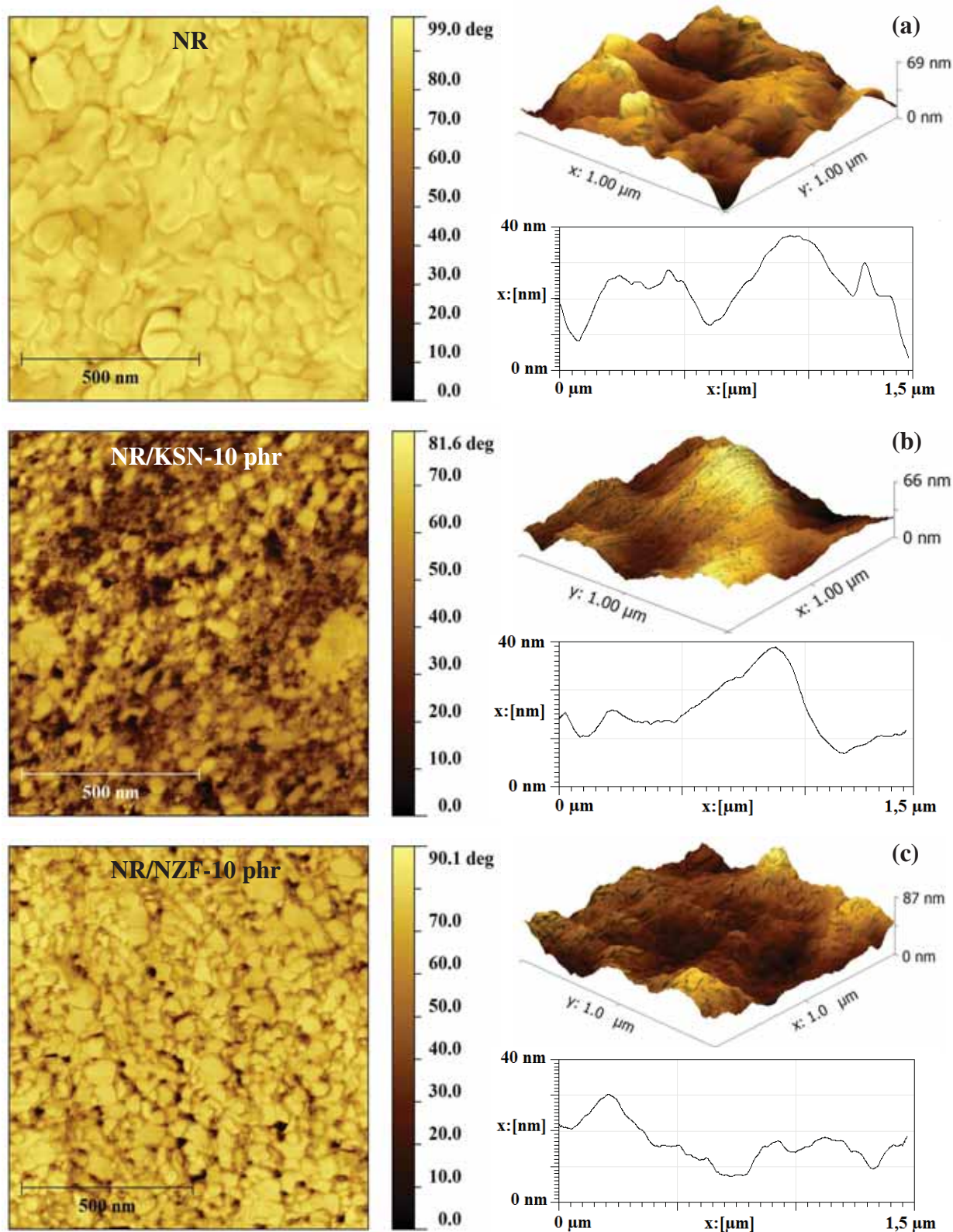


Figura 6.17. Imagens obtidas utilizando a técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) para: borracha natural vulcanizada (a), nanocompósito ferroelétrico NR/KSN-10phr (b) e nanocompósito magnético NR/NZF-10phr (c) realizadas diretamente sobre a superfície das amostras e suas respectivas projeções tridimensionais.

6.2.6 Análises térmicas dos nanocompósitos: TG e DSC

As curvas termogravimétricas para a borracha natural vulcanizada e para os nanocompósitos ferroelétricos NR/KSN (a) e magnéticos NR/NZF (b) e a evolução da estabilidade térmica para os nanocompósitos em função da concentração (c) são mostradas na Figura 6.18.

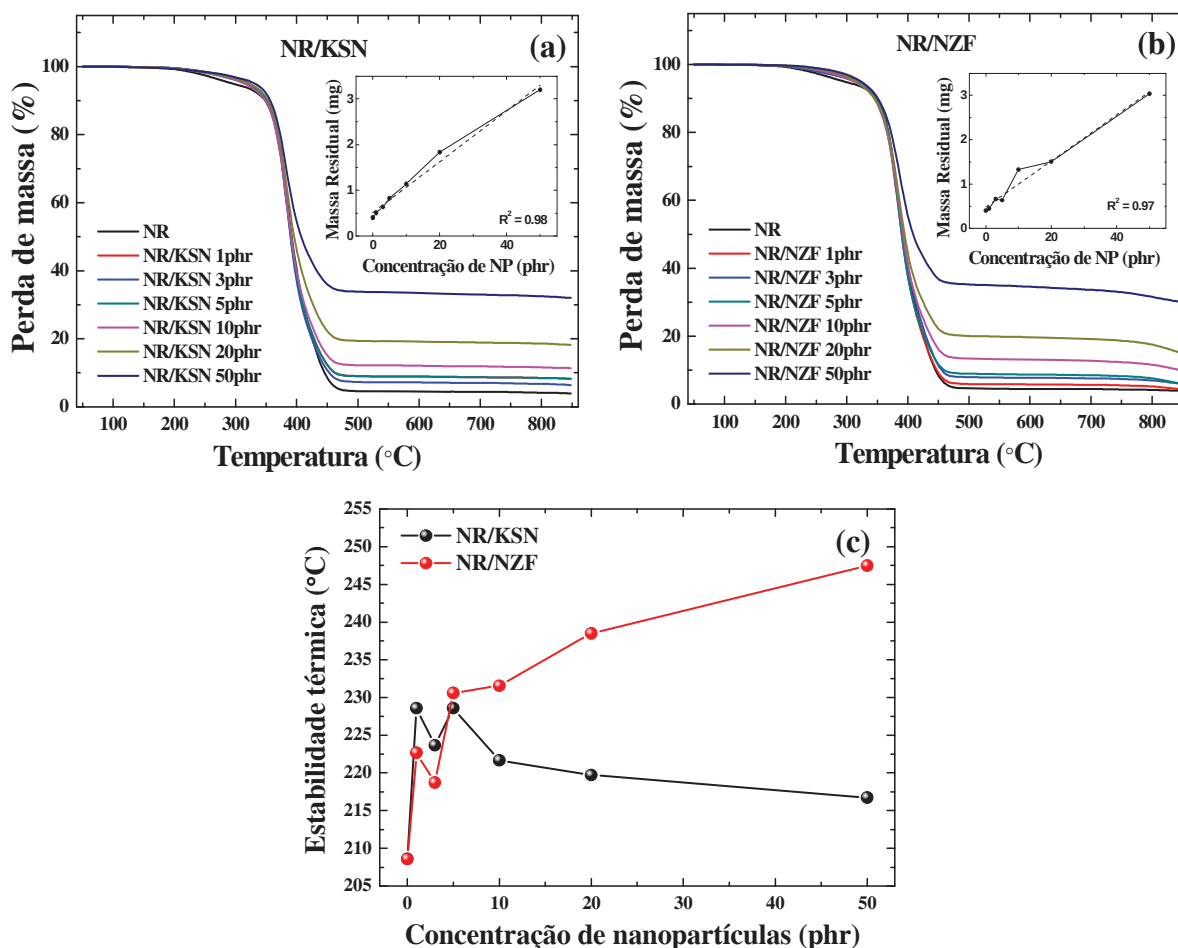


Figura 6.18. Curvas termogravimétricas para NR/KSN (a) e NR/NZF (b). *Inset*, a massa residual em função da concentração de nanopartículas. Evolução da estabilidade térmica dos nanocompósitos (c) em função da concentração de nanopartículas.

Com se pode ver na Fig. 6.18 (a) e (b), todos os materiais investigados apresentam evoluções semelhante para a perda de massa em função da temperatura indicando que as características elastoméricas da borracha natural são preservadas. Fundamentalmente, para todos os materiais estudados, observa-se apenas uma única perda de massa rápida entre 300-490°C associadas a degradação do poli-isopreno, dipenteno e p-menteno. 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 and *et al.* para borracha

natural ^[101] e aproximadamente 43% superior que a estabilidade térmica da borracha de silicone estudada por Z. Li and *et. al.* ^[25]. A temperatura média de estabilidade térmica para NR/KSN é igual a 223°C, aproximadamente 4% mais elevado que para NR, e 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 fundamentalmente a dois fatores: (i) aumento do grau de reticulação das amostras em comparação com a NR, como visto nos experimentos de RMN, ver item 6.2.2; e (ii) a inserção de uma fase mais estável termicamente no sistema, neste caso as nanopartículas cerâmicas. De acordo com a Fig. 6.18 (c), observa-se um pico de decrescimento em 3 phr provavelmente associado ao fenômeno de *stress-induced crystallization* ^[23] que reduz a estabilidade térmica do sistema devido a uma pré-organização da cadeia polimérica ou cristalização local. Para NR/NZF identifica-se uma evolução crescente da estabilidade térmica em função da concentração de nanopartículas enquanto para NR/KSN nota-se uma evolução decrescente da estabilidade térmica em função da concentração de nanopartículas. Para a evolução deste parâmetro em sistemas do tipo 0-3 (nanopartículas/matriz polimérica), dois fatores despontam como sendo os mais relevantes: (i) a inserção de uma segunda fase estável, neste caso a fase cerâmica, devido a influência da fase na condutividade térmica dos nanocompósitos e nos processos de interface carga/matriz; e (ii) diferenças no grau de reticulação entre as amostras investigadas que aumenta o grau de restrição dinâmica das cadeias poliméricas.

A Figura 6.19 mostra a evolução primeira derivada para a perda de massa em função da temperatura para NR, NR/KSN (a) e NR/NZF (b).

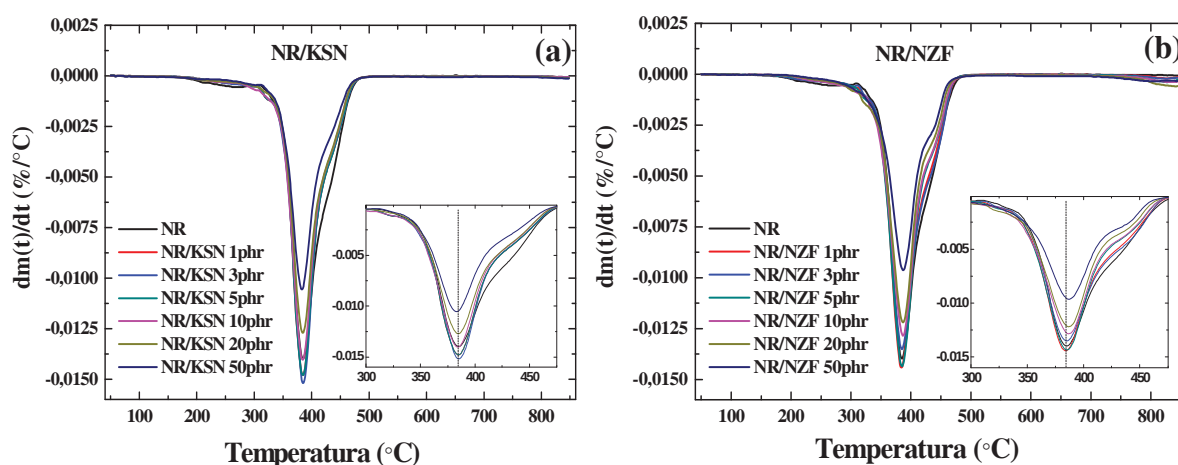


Figura 6.19. Primeira derivada da função perda de massa entre 40°C e 860°C para a borracha natural vulcanizada e para os nanocompósitos NR/KSN (a) e NR/NZF (b). Em destaque a região entre 300 e 490°C na qual observa-se em detalhe o pico de máxima perda de massa.

De acordo com a Fig. 6.19, uma única perda de massa principal com máximo em 384°C associado a degradação da borracha natural foi identificada. Não se observam alterações significativas 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 na amostra. Uma perda de massa secundária em 243°C de baixa intensidade, aproximadamente 3%, associada à eliminação de compostos voláteis e elementos de baixa massa molecular ligadas fracamente com a cadeia principal foi encontrada. Um ombro, *shoulder*, de pequena intensidade em 438°C foi identificado para todos os materiais investigados e está 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 identificam picos extras para os nanocompósitos com relação a NR indicando que as nanopartículas não apresentam perdas de massa significativas neste intervalo de temperatura como foi constatado nos ensaios termogravimétricos das nanopartículas, ver Fig. 6.1.

As curvas de DSC da borracha natural vulcanizada (NR) e dos nanocompósitos funcionais ferroelétrico NR/KSN (a) e magnético NR/NZF (b) estão mostradas na Figura 6.20. Em detalhe, a região da curva que apresenta uma descontinuidade na linha de base associada ao fenômeno de transição vítrea do material.

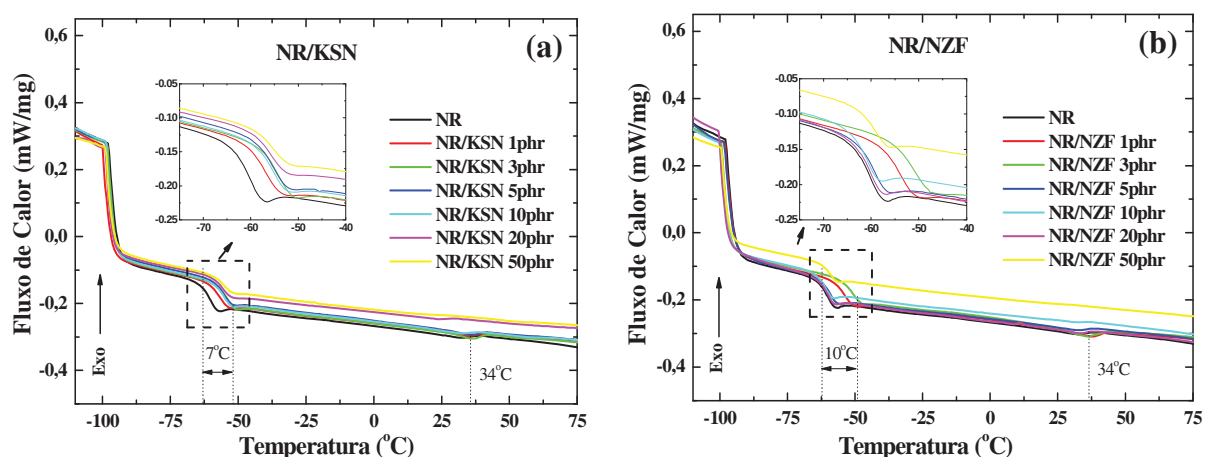


Figura 6.20. Curvas de DSC para a borracha natural vulcanizada e para os nanocompósitos NR/KSN (a) e NR/NZF (b). Em destaque, a região de alteração na linha de base, característico da transição vítrea em materiais poliméricos.

Como se pode ver nas Figs. 6.20 (a) e (b), as curvas de DSC associadas aos nanocompósitos são similares a curva de DSC da NR indicando que predominam as características térmicas da matriz polimérica independentemente do tipo ou concentração de nanopartículas. Apenas uma descontinuidade na linha de base de caráter endotérmico é observada próximo a -60°C cujo ponto de inflexão está atribuído a temperatura de transição vítrea (T_g) do material. Uma combinação entre grau de mobilidade das moléculas, grau de reticulações, interações intra e intermoleculares determinam a T_g do material investigado. Uma reação de baixa intensidade e de caráter exotérmico foi identificada em 34°C em ambas as classes de nanocompósitos e sugerimos que esteja associada a eliminação de elementos voláteis adsorvidos na superfície dos nanocompósitos.

A Figura 6.21 mostra a evolução da temperatura de transição vítrea (T_g) (a) e da permissividade dielétrica (b) à temperatura ambiente de 25°C na frequência de 100 kHz para a borracha natural vulcanizada (NR) e nanocompósitos funcionais NR/KSN e NR/NZF em função da concentração de nanopartículas.

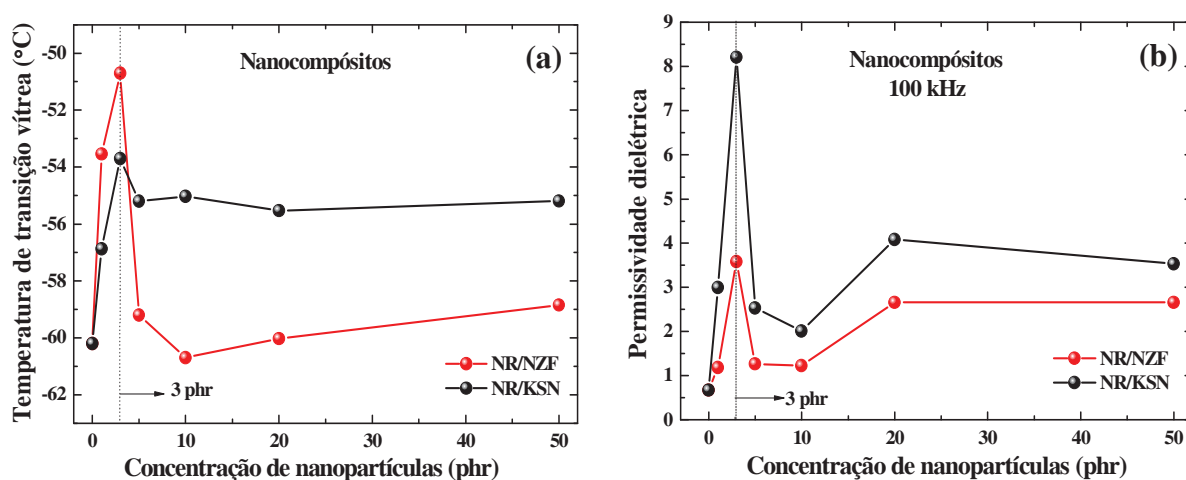


Figura 6.21. Temperatura de transição vítrea (T_g) (a) e constante dielétrica (b) obtida a temperatura ambiente de 25°C e frequência de 100 kHz para a NR e os nanocompósitos NR/KSN e NR/KSN em função da concentração de nanopartículas.

A Tabela 6.7 lista os valores da temperatura de transição vítrea (T_g), permissividade dielétrica (ϵ) e uma estimativa para os parâmetros termodinâmicos energia de ativação (E_a), variação da entropia do sistema (ΔS) e variação da entalpia de reação (ΔH), calculados pelas Equações (5.8), (5.9) e (5.10), respectivamente, associados a reação de transição vítrea da borracha natural vulcanizada e nanocompósitos funcionais.

Tabela 6.6. Lista os valores da temperatura de transição vítrea (T_g), a permissividade dielétrica (ϵ), energia de ativação (E_a), variação da entropia do sistema (ΔS) e variação da entalpia de reação (ΔH), para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos funcionais.

Amostra	T_g (°C)		ϵ		E_a (kJ/mol)		ΔS (J/mol.K)		ΔH (kJ/mol)	
	NR/KSN	NR/NZF	NR/KSN	NR/NZF	NR/KSN	NR/NZF	NR/KSN	NR/NZF	NR/KSN	NR/NZF
NR	-60,2	-60,2	0,7	0,7	63	63	53	53	61	61
1 phr	-56,9	-53,5	3,0	1,2	65	64	53	53	63	62
3 phr	-53,7	-50,7	8,2	3,6	66	65	53	53	64	63
5 phr	-55,2	-59,2	2,5	1,3	64	65	53	53	62	63
10 phr	-55,0	-60,7	2,0	1,2	63	65	53	53	61	63
20 phr	-55,5	-60,0	4,1	2,7	63	65	53	53	61	63
50 phr	-55,2	-58,9	3,5	2,7	64	65	53	53	62	63

De acordo com a Fig. 6.21 (a) e os dados listados na Tab. 6.7, os nanocompósitos apresentam valores de T_g superiores a T_g da NR para praticamente todas as concentrações de nanopartículas investigadas indicando alterações significativas na matriz polimérica. A variação na T_g para NR/KSN é de 7°C e de 10°C para NR/NZF. Uma evolução similar para a T_g de ambas as classes de nanocompósitos com relação a concentração é observada. Um pico de incremento na T_g é verificado para ambas as classes em 3 phr e atribuído ao fenômeno de *stress-induced crystalization* [23] uma vez que uma cadeia polimérica, mais cristalina possui menor mobilidade e maior restrição para a livre movimentação em concordância com as discussões da Fig. 6.13 (c). Para concentrações maiores que 3 phr há uma redução seguida de estabilização na T_g dos nanocompósitos sendo que NR/KSN apresenta maiores valores de T_g que NR/NZF. Esta observação sugere que para T_g parâmetros como, por exemplo, interações intramoleculares e interações intermoleculares são mais significativos que o grau de reticulação. Salienta-se ainda que, as interações intra e intermoleculares são favorecidas devido a características tais como maior área de superfície, maior grau de microdeformação e maior tamanho médio de cristalito das nanopartículas de KSN quando comparadas com as nanopartículas de NZF.

Como pode ser visto na Fig. 6.21 (b), a permissividade dielétrica dos nanocompósitos é maior que a constante dielétrica da NR, porém com uma diferença muito pequena entre elas indicando a baixa conectividade entre as nanopartículas na matriz polimérica. Em geral, não são observadas grandes alterações nas propriedades dielétricas de nanocompósitos antes da concentração de percolação, que geralmente está próximo a 30%v [63]. Analisando a evolução da constante dielétrica dos nanocompósitos em função da concentração observa-se uma similaridade com a evolução da T_g . Para baixas concentrações

predomina o fenômeno de *stress-induced crystalization* já que uma cadeia polimérica cristalizada e conseqüentemente mais ordenada apresenta maior facilidade em separar cargas. Para concentrações mais altas os valores da constante dielétrica são praticamente constantes com maiores valores para NR/KSN. Os mesmos parâmetros que influenciaram a T_g anteriormente são os responsáveis pela maior capacidade de separação de cargas nos nanocompósitos com destaque para a área superficial e caráter amorfo das nanopartículas de KSN.

De acordo com os dados listados na Tab. 6.7, como esperado, não identificam-se variações estatisticamente significativas para os parâmetros termodinâmicos energia de ativação, variação da entropia do sistema e variação da entalpia calculados para a reação de transição vítrea uma vez que tal reação é um fenômeno exibido pela cadeia elastomérica que é pouco afetada pela presença das nanopartículas cerâmicas até a concentração máxima estudada (50 phr). Salienta-se que, a magnitude dos valores obtidos está em concordância com os resultados publicados previamente por K. H. Mahmoud e colaboradores ^[72], que também só identificaram diferenças expressivas na magnitude dos parâmetros termodinâmicos para concentrações maiores que 90 phr.

6.2.7 Ensaios elétricos e dielétricos dos nanocompósitos

As propriedades elétricas e dielétricas dos materiais, ou seja, sua resposta a aplicação de um campo elétrico constante ou alternado permite a obtenção de um amplo conjunto de parâmetros físicos da amostra. Tais propriedades definem possíveis aplicações do material em áreas tecnológicas tais como eletrônica e telecomunicações.

Ensaios elétricos em função da frequência:

As Figuras 6.22 (a) e (b) mostram a evolução da componente real da impedância $[Z'(\omega)]$ normalizada pelo fator geométrico em função da frequência para os nanocompósitos funcionais NR/KSN e NR/NZF, respectivamente, enquanto as Figuras 6.22 (d) e (e) mostram a evolução da componente imaginária da impedância $[Z''(\omega)]$ normalizada pelo fator geométrico em função da frequência para os nanocompósitos funcionais NR/KSN e NR/NZF, respectivamente.

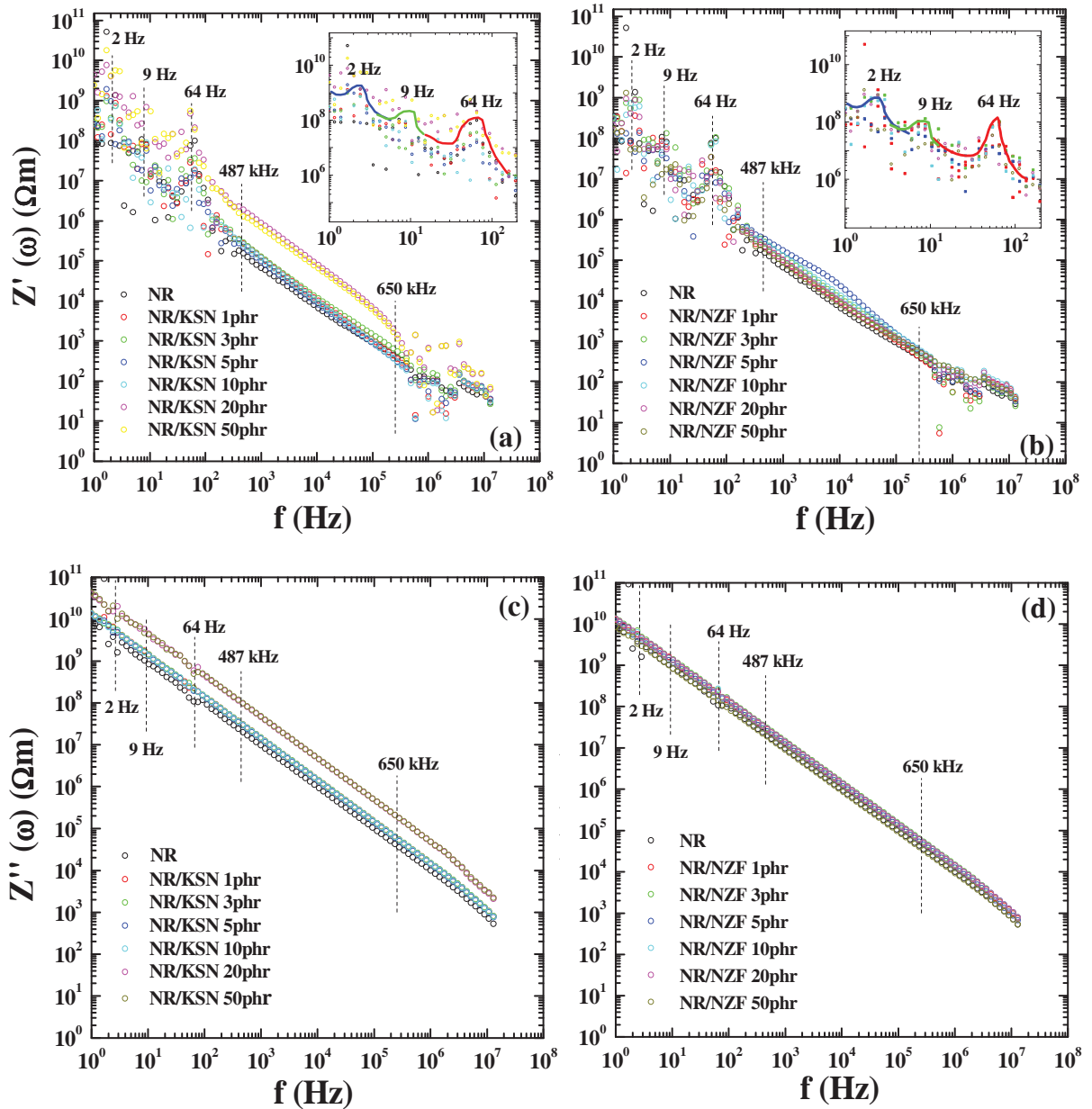


Figura 6.22. Componentes real $[Z'(\omega)]$ e imaginária $[Z''(\omega)]$ da impedância normalizadas pelo fator geométrico em função da frequência para os nanocompósitos NR/KSN (a) e (c) e NR/NZF (b) e (d), respectivamente. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente de 25°C com as amostras submetidas a pressão uniaxial de 0,0038 kgf/m entre os eletrodos.

De acordo com a Fig. 6.22, a evolução das componentes real e imaginária da impedância em função da frequência para os nanocompósitos é similar a evolução apresentada pela borracha natural vulcanizada independente do tipo ou concentração de nanopartículas utilizadas. Isso ocorre devido à natureza isolante da carga e da matriz e a baixa quantidade em volume de nanocargas utilizadas, máximo de 50 phr que é equivalente a 31,25%_m ou 7,67%_v. Diferentemente dos ensaios magnéticos, para os quais interações a distância são relevantes, para ensaios elétricos, dielétricos e ferroelétrico é necessário maior

superfície de contato e conectividade entre as nanopartículas. Diferenças significativas que dependeriam da forma geométrica, propriedades de superfície e distribuição de tamanhos das nanopartículas são esperadas apenas para concentrações próximas ao limite de percolação que para esses materiais estaria próximo a 30%v^[63]. Para a componente real da impedância, como esperado, a magnitude para esse parâmetro físico, entre 10^1 e 10^{10} Ωm , é típica de materiais isolantes como as cerâmicas e os elastômeros, o que faz deste material um clássico dielétrico e para o qual a orientação de dipolos só gera um campo elétrico adicional. Três intervalos de evolução distintos para a componente real da impedância em função da frequência foram identificados. No intervalo de baixas e altas frequências, menores que 487 Hz e maiores que 650 kHz, nota-se um intenso efeito dispersivo devido a presença de um grande conjunto de portadores de carga. Para altas frequências há predominância do movimento das nuvens eletrônicas na superfície das cadeias poliméricas e das nanopartículas e efeitos indutivos associados a célula de medida ($f > 3$ MHz). Para baixas frequências, três aparentes processos de relaxação em 2, 9 e 64Hz podem ser identificados e associados a efeitos de eletrodo, interface nanopartículas/matriz e processos de condução local cujos portadores de carga seriam íons como H^+ ou pequenas moléculas provenientes da matriz polimérica. No intervalo intermediário, entre 487 Hz e 650 kHz, um decréscimo linear foi identificado sugerindo a predominância de um portador de carga majoritário com características dipolares e para esse intervalo de frequência sugere-se que sejam os grupos laterais metila ($-\text{CH}_3$) ligados as cadeias principais isoprênicas. Como pode ser visto para a componente imaginária da impedância, um decréscimo linear é identificado para todo o intervalo de frequência evidenciando a predominância de um único processo majoritário de perdas elétricas. Neste caso, atrito entre cadeias principais transformando a energia elétrica em energia térmica é indicada como o principal processo de perdas. Oscilações de baixa intensidade são notadas nas mesmas posições dos fenômenos de relaxação observados na componente real da impedância corroborando que tais variações são ocasionadas apenas por processos de rotação de cadeias ou movimentos locais na cadeia polimérica.

A Figura 6.23 mostra a evolução do parâmetro elétrico "Fator de Qualidade Q" definido como o recíproco da função tangente das perdas [$Q = (\tan\delta)^{-1}$] para a borracha natural vulcanizada e para os nanocompósitos funcionais NR/KSN (a) e NR/NZF (b) em função da frequência no intervalo de 1 Hz a 2,5 kHz. Tal parâmetro possibilita a identificação mais precisa dos fenômenos de relaxação do material.

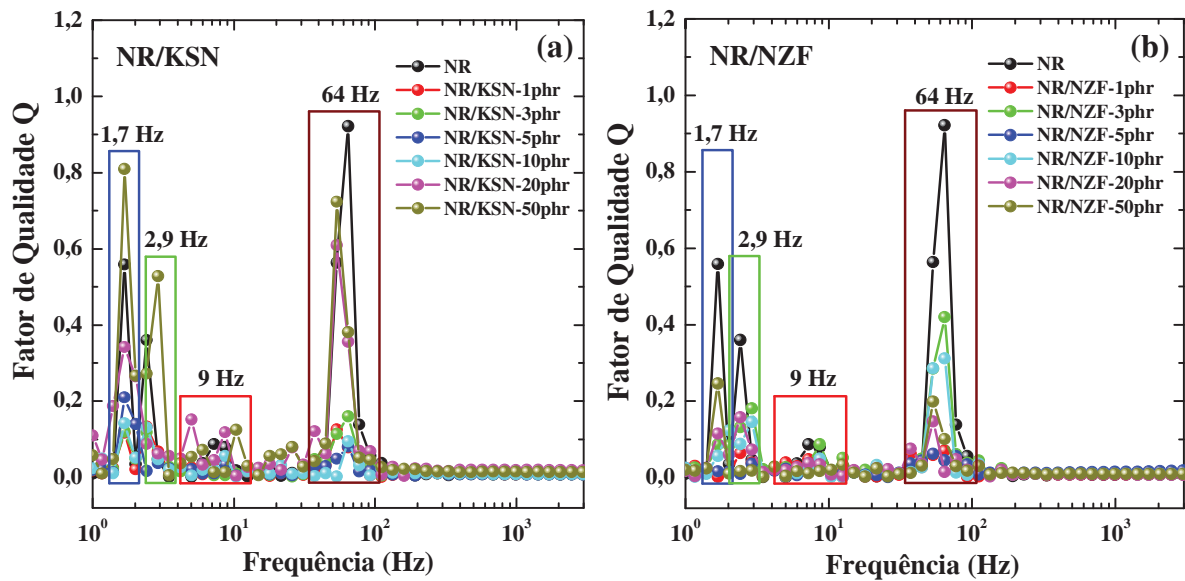


Figura 6.23. Evolução do parâmetro elétrico "Fator de Qualidade Q " obtido calculando o recíproco da função tangente das perdas [$Q = (\tan\delta)^{-1}$] para a borracha natural vulcanizadas e para os nanocompósitos funcionais NR/KSN (a) e NR/NZF (b) em função da frequência de medida entre 1 Hz e 2,5 kHz.

Utilizando o parâmetro elétrico "Fator de Qualidade Q " para uma inspeção mais detalhadas na região de baixas frequências do espectro, como pode ser visto na Fig. 6.23, identificam-se quatro processos de relaxação bem definidos em 1,7 Hz, 2,9 Hz, 9 Hz e 64 Hz, intervalo conhecido como região de "frequência extremamente baixa" ou "*extremely low-frequency (ELF)*". Nessa região do espectro há uma convergência entre os parâmetros elétricos/dielétricos e os parâmetros mecânicos devido a serem originados pelos mesmos agentes físicos. Logo, sugere-se que os fenômenos de relaxação em 1,7 Hz, 2,9 Hz e 9 Hz, menos intensos, sejam picos tipo beta (β) associados aos movimentos locais na cadeia enquanto o fenômeno de relaxação em 64 Hz, mais intenso, seja um pico tipo alfa (α) relacionado ao acúmulo de carga elétrica na superfície das partículas do sistema de vulcanização, em especial óxido de zinco, e nanopartículas cerâmicas. Ambos os tipos de pico podem ser identificados utilizando Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) ^[45]. Inspeccionando a posição dos três picos como função da concentração de nanopartículas não são notadas variações significativas na posição dos picos evidenciando a baixa interação carga/matriz, devido a baixa quantidade em volume de nanopartículas, e confirmando que o mecanismo de polarização predominante para as nanopartículas exhibe processos de relaxação somente na região de altas frequências.

Ensaio dielétricos em função da frequência:

A dependência das componentes real $[\varepsilon'(\omega)]$ e imaginária $[\varepsilon''(\omega)]$ da permissividade dielétrica com o logaritmo da frequência para os nanocompósitos NR/KSN e NR/NZF pode ser vista na Figura 6.24 sendo (a) e (b) para a parte real e (c) e (d) para a parte imaginária. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente de 25°C e com as amostras submetidas a pressão uniaxial de 0,0038 kgf/m.

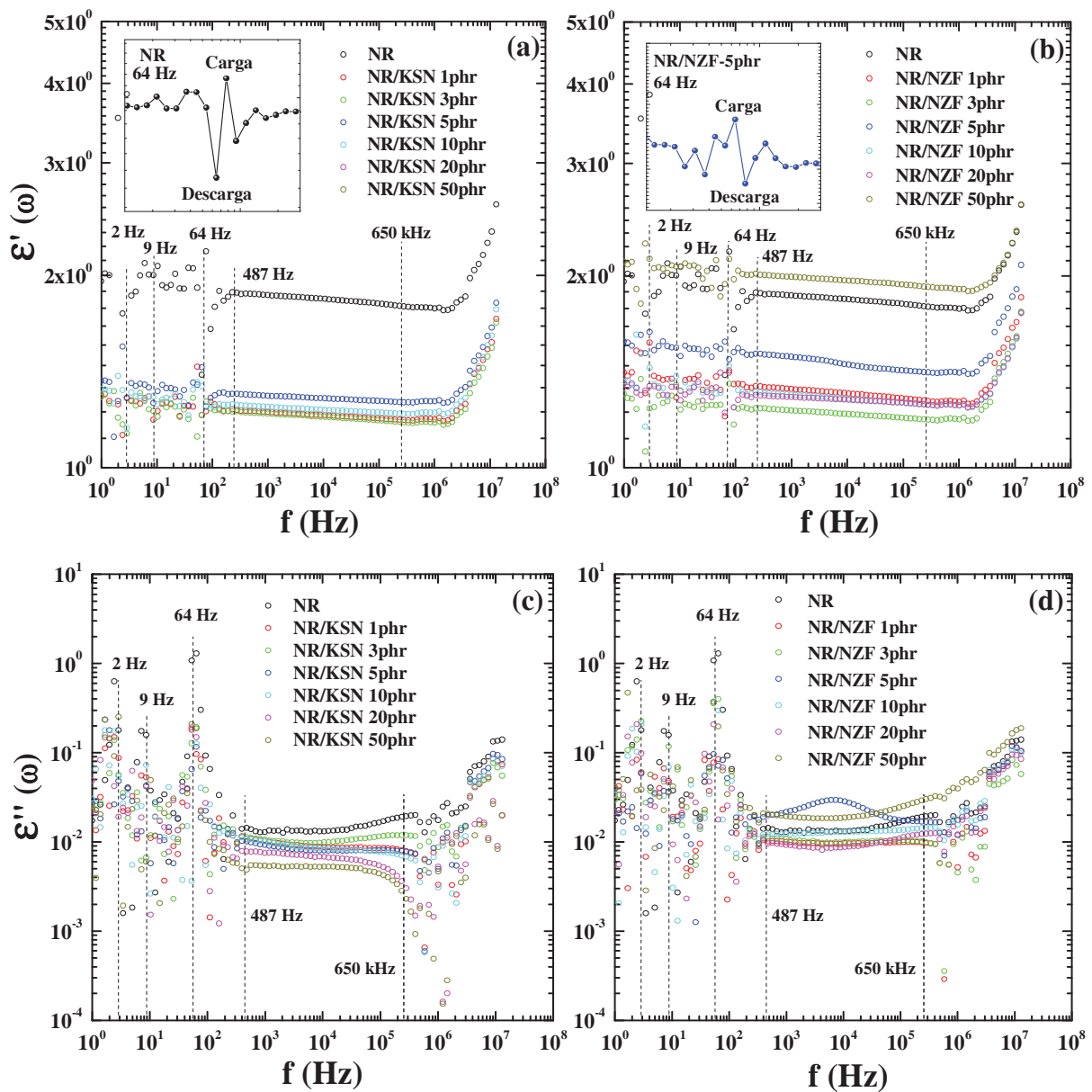


Figura 6.24. Componente real $[\varepsilon'(\omega)]$ (a) e (b) e imaginária $[\varepsilon''(\omega)]$ (c) e (d) da permissividade dielétrica em função do logaritmo da frequência para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos NR/KSN e NR/NZF. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente de 25°C e com as amostras submetidas a pressão uniaxial de 0,0038 kgf/m. Em detalhes, o processo de relaxação tipo chaveamento em 64 Hz.

Como pode ser visto na Fig. 6.24, independentemente do tipo ou concentração de nanopartículas utilizadas, uma evolução similar das componentes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da frequência é observada para os nanocompósitos e para borracha natural vulcanizada indicando que a característica isolante da matriz polimérica é preservada. Em específico para a componente real da permissividade dielétrica ou constante dielétrica, Fig. 6.24 (a), a magnitude de valores encontrada, entre 1 e 2, é condizente com valores reportados na literatura científica para compósitos de matriz polimérica^[102] podendo chegar até 10 para concentrações de nanopartículas superiores a 100 phr^[96]. Para frequências entre 487 Hz e 650 kHz, um decréscimo linear para a constante dielétrica e um patamar aproximadamente constante para a parte imaginária da permissividade são observados com o aumento da frequência de medida possivelmente atribuídos a predominância de um único mecanismo de polarização, neste caso possivelmente radicais metila ligados a cadeia principal. Em geral, a inserção de nanopartículas reduz a constante dielétrica das amostras uma vez que a interação física tipo eletrostática entre as cargas da cadeia polimérica e da superfície das nanopartículas diminui a capacidade de separação de carga quando um campo elétrico externo é aplicado. Para a região de baixas frequências, menores que 487 Hz, dispersões aparentes em ambas as componentes podem ocorrer devido principalmente a três mecanismos, sendo eles: (i) o acúmulo de carga na interface do material, (ii) o acúmulo de cargas no eletrodo e (iii) a mobilidade dos segmentos moleculares, sendo este último fator o preponderante^[103, 104]. Porém, uma análise mais detalhada nesta região de "frequência extremamente baixa" revelou os mesmos três processos de relaxação em 2, 9 e 64 Hz independentes da concentração de nanopartículas identificados pela técnica de impedância, ver Fig. 6.22, associados a processos de relaxação tipo α e β sendo que o processo em 64 Hz apresenta um comportamento típico de materiais dielétricos denominado "transição de chaveamento" ou "transição tipo carga/descarga" como pode ser visto em detalhe nas Figs. 6.24 (a) e (b) para as amostras NR e NR/NZF-5phr, respectivamente. Neste tipo de transição, o material exibe o típico comportamento de um capacitor clássico carregando exponencialmente e descarregando após atingir a carga máxima. Para a região de altas frequências, maiores que 650 kHz, as dispersões identificadas em ambas as componentes ocorrem devido a efeitos indutivos ($f > 3$ MHz) associados ao periférico de medida ou movimento eletrônico ou rotacional das nuvens eletrônicas na superfície das cadeias poliméricas.

6.2.8 Ensaio ferroelétrico dos nanocompósitos

A Figura 6.25 mostra os resultados para o ensaio ferroelétrico, ciclos de histerese ferroelétrica campo elétrico (kV/mm) *versus* polarização ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), a temperatura ambiente de 25°C e frequência de 1 kHz para a borracha natural vulcanizada (a) e nanocompósito funcional NR/KSN-10phr (b). Os campos elétricos utilizados foram 0,6, 1,5, 2,4, 3,0 e 3,5 kV/mm.

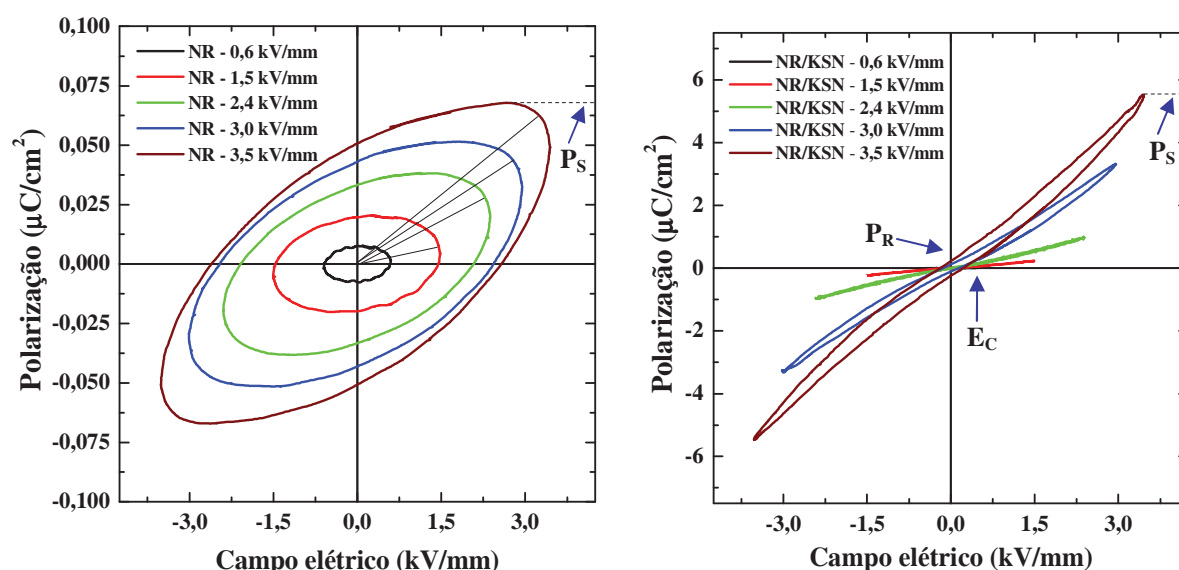


Figura 6.25. Ciclos de histerese ferroelétrica campo elétrico (kV/mm) *versus* polarização ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), a temperatura ambiente de 25°C e frequência de 1 kHz para a borracha natural vulcanizada (a) e nanocompósito funcional NR/KSN-10phr (b). Os campos elétricos utilizados foram 0,6, 1,5, 2,4, 3,0 e 3,5 kV/mm.

De acordo com a Fig. 6.25 (a), para a borracha natural vulcanizada notam-se ciclos de histerese ferroelétrica com formato elíptico, típico de um material paraelétrico e isolante. O valor para a polarização de saturação (P_s), $0,07 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para $E = 3,5 \text{ kV/mm}$, é compatível com o caráter isolante e apolar da borracha natural. Com o aumento do campo elétrico aplicado sobre a amostra, o ângulo de inclinação das elipses com relação ao eixo das abscissas aumenta de forma aproximadamente linear. O ângulo de inclinação da elipse está associado com o aumento gradual na condutividade elétrica no volume do material, uma vez que, para maiores campos elétricos, diferentes portadores de carga (H^+ , $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$) podem absorver energia suficiente para moverem-se ao longo da cadeia polimérica. Já para o nanocompósito ferroelétrico NR/KSN-10phr, Fig. 6.25 (b), identificam-se ciclos de histerese ferroelétrica com formato de elipse estreita e degenerada sendo que a polarização de saturação (P_s) foi igual a $5,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para $E = 3,5 \text{ kV/mm}$, 80 vezes maior que para a borracha natural vulcanizada, indicando a presença de uma fase polar na amostra ^[102]. Porém, a baixa

concentração de nanopartículas, neste caso 10 phr (6,33%*m* ou 1,63%*v*), e consequente baixa conectividade entre elas implicaram em baixos valores de polarização remanescente (P_R) e campo elétrico coercitivo (E_C), proporcionando a forma observada para os ciclos de histerese ferroelétrica e não a forma da curva de histerese ferroelétrica clássica ^[105].

6.2.9 Ensaio magnético dos nanocompósitos

As curvas de histerese magnética normalizadas pela massa e sua ampliação na região de baixos campos magnéticos, obtidas a temperatura ambiente, para a borracha natural vulcanizada e para os nanocompósitos de ferrita com diferentes concentrações de nanopartículas são mostradas nas Figuras 6.26 (a) e (b).

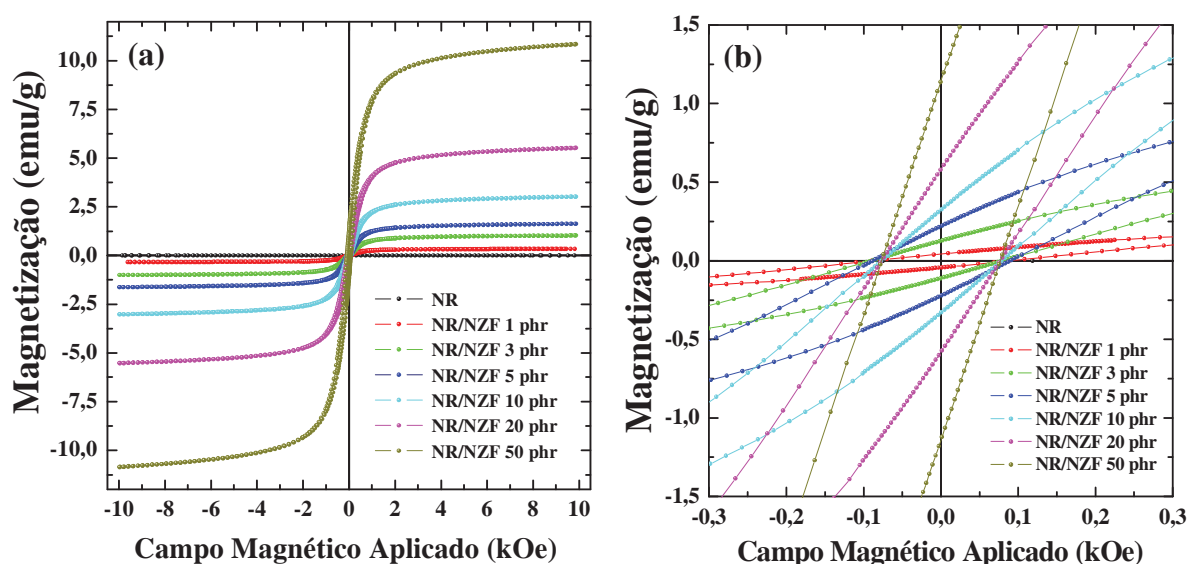


Figura 6.26. Curvas de histerese magnética (a) e ampliação das curvas de histerese magnética na região de baixos campos (b) para os nanocompósitos de ferrita de níquel-zinco com diferentes concentrações de partículas.

Tabela 6.7. Lista de valores de magnetização de saturação (M_S) experimental e teórico, permeabilidade magnética (μ_i) e magnetização remanescente (M_R) para os NR/NZF com diferentes concentrações de nanopartículas de ferrita. Imprecisão do equipamento: $\pm 1,5\%$.

Nanopartículas (phr)	Magnetização de Saturação (emu/g)			Permeabilidade Magnética	Magnetização Remanescente (emu/g)	Campo Coercitivo (Oe)
	Experimental	Teórico	$\Delta\%$			
NR	0,005	-	-	$-6,3 \times 10^{-8}$	-	-
1	0,3	0,3	0,0	$2,0 \times 10^{-5}$	0,0	98,5
3	1,0	1,0	0,0	$8,6 \times 10^{-4}$	0,1	79,7
5	1,6	1,6	0,0	$1,5 \times 10^{-3}$	0,2	89,1
10	3,0	3,0	0,0	$2,7 \times 10^{-3}$	0,3	76,4
20	5,5	5,6	+1,8	$6,8 \times 10^{-3}$	0,6	77,3
50	10,9	11,4	+4,6	$1,0 \times 10^{-2}$	1,2	77,3

De acordo com a Fig. 6.26 (a), verifica-se que os NR/NZF apresentam ciclos de histereses semelhantes ao das nanopartículas de ferrita calcinadas a 450°C que são 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. Como para as nanopartículas, os NR/NZF apresentam ciclos de histereses estreitos típico de materiais magnéticos moles o que ocasiona baixas perdas por histerese. Com o aumento da concentração de nanopartículas nos nanocompósitos NR/NZF não se observa significativas alterações no campo coercivo indicando uma baixa interação entre as nanopartículas na matriz polimérica sendo que tal fato já era esperado devido ao tamanho nanométrico das partículas. Caso houvesse um aumento significativo no tamanho de partícula, efeitos magnéticos colaborativos seriam favorecidos e significativas alterações no campo magnético coercitivo poderiam ser observados. De acordo com os dados listados na Tab. 6.7, uma evolução linear dos dados de magnetização de saturação experimental e teórica, calculado pela Eq. 5.13, permeabilidade inicial e magnetização remanesce foi identificado 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, o 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 NR/NZF, como publicado por ^[26].

A Figura 6.27 (a) mostra uma representação do ensaio magnético tipo VSM realizado sobre os nanocompósitos magnéticos NR/NZF com diferentes ângulos entre o campo magnético (**H**) e o vetor normal (**n**) a superfície da amostra enquanto a Figura 6.27 (b) mostra as curvas de histerese magnética normalizadas pela massa para o nanocompósito magnético NR/NZF-1phr realizadas com os ângulos de 0, 45, 90 e 135° entre o **H** e **n**.

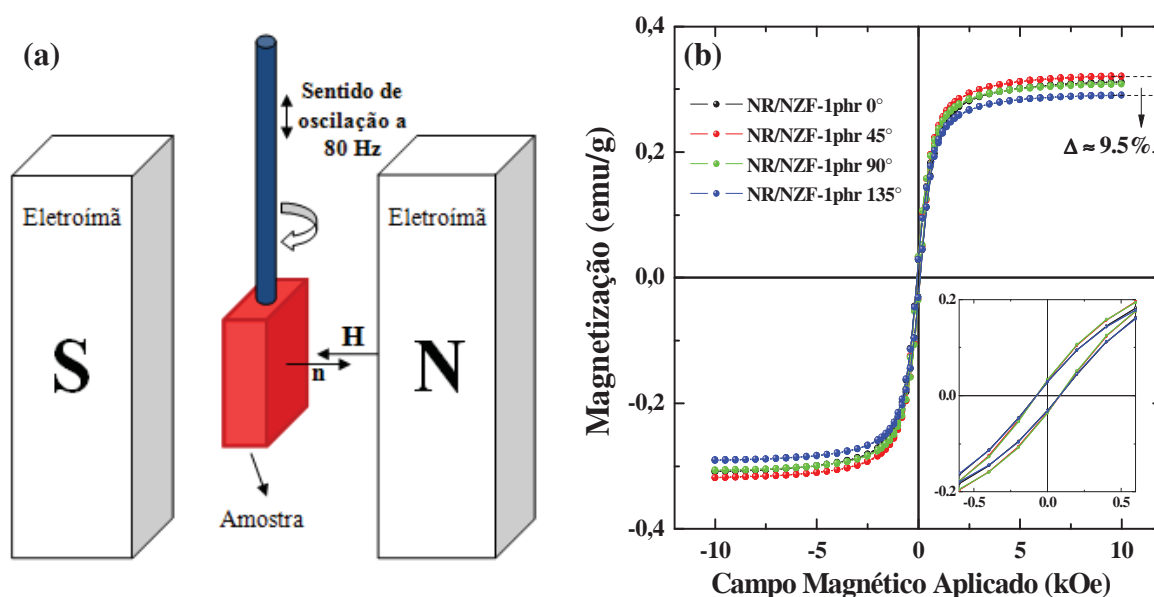


Figura 6.27. (a) Representação do ensaio magnético tipo VSM realizado sobre os nanocompósitos magnéticos NR/NZF com diferentes ângulos entre o campo magnético ($\mathbf{H}$) e o vetor normal ($\mathbf{n}$) a superfície da amostra. Ciclos de histerese magnética para o nanocompósito magnético NR/NZF-1phr realizados com os ângulos de 0, 45, 90 e 135° entre o $\mathbf{H}$ e $\mathbf{n}$.

Tabela 6.8. Lista de valores de magnetização de saturação (M_s) experimental para a borracha natural vulcanizada e para os nanocompósitos magnético NR/NZF realizados com os ângulos de 0, 45, 90 e 135° entre o campo magnético ($\mathbf{H}$) e o vetor normal ($\mathbf{n}$).

Amostra	Magnetização de saturação (M_s) em diferentes ângulos (emu/g)				Máxima diferença percentual (%)
	0°	45°	90°	135°	
NR	0,005	0,005	0,005	0,005	0,0
NR/NZF-1phr	0,32	0,31	0,31	0,29	9,4
NR/NZF-3phr	0,89	0,91	0,88	0,84	7,7
NR/NZF-5phr	1,46	1,45	1,42	1,38	5,6
NR/NZF-10phr	2,96	2,99	2,87	2,76	5,5
NR/NZF-20phr	5,51	5,57	5,48	5,27	5,4
NR/NZF-50phr	9,90	9,91	9,76	9,39	5,2

De acordo com a Fig. 6.27 (b) e com os dados listados na Tab. 6.28, identifica-se alterações na magnetização de saturação para os nanocompósitos magnéticos NR/NZF em função do ângulos entre $\mathbf{H}$ e $\mathbf{n}$ indicando a possível existência de anisotropia magnética nos nanocompósitos. Sugere-se que a origem do processo anisotrópico observado possa ser atribuído a existência de aglomerados formados pelas nanopartículas magnéticas com forma não esférica, ou seja, com razão de aspecto diferente de 1^[106]. A maior diferença identificada entre os valores de máximo e mínimo para a M_s foi igual a 9,4% para a amostra NR/NZF-1phr. Observa-se também que a máxima diferença para a M_s decresce exponencialmente com o aumento da concentração de nanopartículas, como esperado por K. Zhou e colaboradores

[63], uma vez que os caminhos percorridos pelas linhas de campo magnético em qualquer região da amostra passam a ser mais similares entre si com o aumento da concentração de nanopartículas na matriz polimérica.

6.2.10 Ensaios mecânicos dos nanocompósitos

A Figura 6.28 mostra a evolução do parâmetro dureza superficial tipo “Shore A” em função da concentração de nanopartículas para os nanocompósitos NR/KSN e NR/NZF. Os pontos representam os dados experimentais enquanto a linha contínua representa o ajuste teórico obtido a partir de uma função polinomial de grau 3.

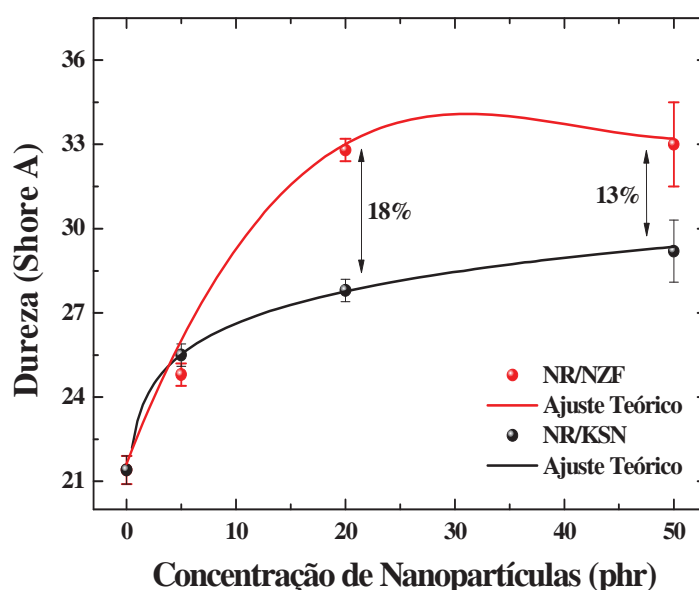


Figura 6.28. Evolução do parâmetro dureza superficial tipo Shore A em função da concentração de nanopartículas para os nanocompósitos NR/KSN e NR/NZF. Os pontos representam os valores teóricos enquanto a linha contínua representa o ajuste teórico obtido a partir de uma função polinomial de grau 3.

Como pode ser visto na Fig. 6.28, obteve-se uma boa concordância entre os dados experimentais e o ajuste teórico sendo que o parâmetro R^2 obtido foi maior que 0,98. Um incremento não linear na dureza (Shore A) ou rigidez superficial com relação a borracha natural vulcanizada para ambos os tipos de nanocompósitos em função do aumento da concentração de nanopartículas foi observado. O incremento é similar para baixas concentrações de nanopartículas, porém com diferenças entre 13% e 18% para maiores concentrações. Para este tipo de sistema, sugere-se que as diferenças observadas sejam oriundas principalmente de três processos: (i) inserção de uma carga com maior dureza, (ii) alterações no grau de reticulação da cadeia polimérica e (iii) características intrínsecas da carga dispersa além da sua interação com a matriz polimérica. Para concentrações maiores

que 5 phr, a dureza superficial dos NR/NZF é maior que a dureza superficial dos NR/KSN indicando que fatores intrínsecos as nanopartículas de NZF, tais como, alta cristalinidade, baixa microdeformação e maior quantidade de partículas com tamanho superior a 250 nm, como listado na Tab. 6.4, estão contribuindo expressivamente para o aumento da dureza dos nanocompósitos NR/NZF em relação aos nanocompósitos NR/KSN. Foram realizadas estimativas teóricas para a dureza superficial tipo Shore A dos nanocompósitos utilizando as equações clássicas de mistura discutidas na seção 3.5 sendo que a Equação 3.6: $X_C = v_m X_m^n + v_f X_f^n$ utilizando "n=0,9" foi a que apresentou resultados mais próximos aos resultados obtidos experimentalmente com diferenças de aproximadamente 25%. Para esse tipo de sistema, pode-se associar o parâmetro "n" a existência de interações carga/matriz, ainda que de natureza eletrostática, e a existência de uma população de partículas ou pequenos aglomerados com forma oblata. Utilizando a relação semi-empírica determinada por A. N. Gent^[73] para elastômeros, Eq. 5.15, foi possível estimar o valor do Módulo de Young (E) em MPa a partir dos dados de dureza Shore A (H_A) para as amostras investigadas. Os principais valores de E(S) obtidos foram: 0,79, 1,11 e 1,30 MPa para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos NR/KSN-50phr e NR/NZF-50phr, respectivamente.

A Figura 6.29 mostra os resultados para os ensaios mecânicos de tração no modo tensão/deformação para a borracha natural vulcanizada NR e nanocompósitos funcionais NR/KSN (a) e NR/NZF (b) com diferentes concentrações de nanopartículas. Em detalhe a região de baixas deformações (0% - 300%) e região elástica. A Figura 6.29 (c) mostra a evolução dos parâmetros tensão (UTS) em MPa e deformação percentual (e_r) à ruptura para as amostras investigadas.

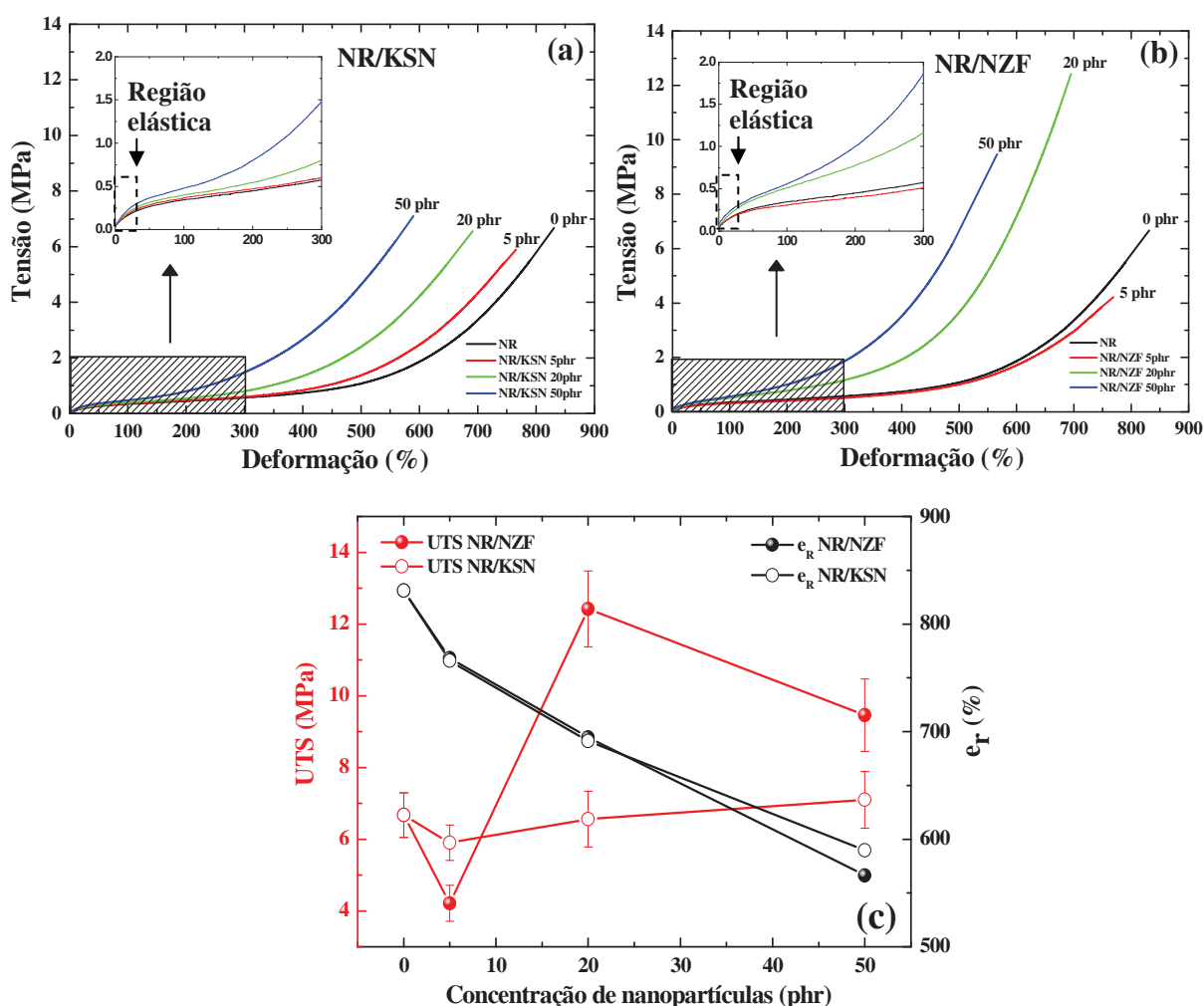


Figura 6.29. Curvas tensão/deformação para a borracha natural vulcanizada NR e para os nanocompósitos NR/KSN (a) e NR/NZF (b). Em destaque a região de baixas deformações e região elástica. Evolução dos parâmetros Tensão (UTS) e Deformação (e_r) à Ruptura para os nanocompósitos NR/KSN e NR/NZF.

Tabela 6.9. Lista com os valores para os parâmetros Módulo de Young, Tensão (UTS) e Deformação (e_r) à Ruptura para a borracha natural vulcanizada (NR), nanocompósitos NR/KSN e NR/NZF com diferentes concentrações de nanopartículas.

Carga (phr)	Módulo de Young (MPa)			Tensão a Ruptura (MPa)			Deformação a Ruptura (%)		
	KSN	NZF	$\Delta\%$	KSN	NZF	$\Delta\%$	KSN	NZF	$\Delta\%$
NR	4,5 $\pm$ 1			6,7 $\pm$ 0,6			831 $\pm$ 12		
5	4,0 $\pm$ 1	5,6 $\pm$ 1	+40	5,9 $\pm$ 0,5	4,2 $\pm$ 0,5	-29	766 $\pm$ 8	769 $\pm$ 16	+1
20	3,0 $\pm$ 1	6,9 $\pm$ 2	+130	6,6 $\pm$ 0,8	12,4 $\pm$ 1,1	+88	691 $\pm$ 10	695 $\pm$ 13%	+1
50	3,5 $\pm$ 1	11,0 $\pm$ 3	+214	7,1 $\pm$ 0,8	9,5 $\pm$ 1,0	+34	590 $\pm$ 12	566 $\pm$ 14%	+4

De acordo com as Figs. 6.29 (a), (b) e (c) e com os dados listados na Tab. 6.9, as curvas tensão/deformação apresentadas por ambas as classes de nanocompósitos são curvas típicas de materiais elastoméricos contendo regiões elástica (0 e 15%) e plástica (> 15%) 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 29% para os NR/KSN-50phr e em 32% para os NR/NZF-50phr com relação à NR indicando uma maior rigidez da cadeia polimérica. Tal redução do nível de deformação à ruptura para esse tipo de sistema é decorrente principalmente da combinação de dois fatores associados a matriz polimérica: (i) variação do grau de reticulação da matriz e (ii) redução da mobilidade da cadeia polimérica dos nanocompósitos. Colaborando para redução deste parâmetro, 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 salientar que, em aplicações tradicionais, este tipo de material não é tensionado até próximos de seu ponto de ruptura. Desta forma os valores obtidos e a redução observada não são considerados um demérito para o material. Para o Módulo de Young da borracha natural vulcanizada e nanocompósitos funcionais NR/KSN e NR/NZF foram obtidos os valores médios iguais a 4,5, 3,5 e 7,8 MPa, respectivamente. Tais valores são compatíveis com valores reportados na literatura científica para sistemas similares ^[26, 81]. No entanto, ressalta-se que o método utilizado para estimar o Módulo de Young vale-se da deformação igual a 1%, ou seja, apenas 1/831 da deformação total do elastômero produzindo uma estimativa com alto desvio padrão médio. De acordo com a Fig. 6.29 (c) e os dados listados na Tab. 6.9, a evolução do parâmetro tensão de ruptura em função da fração de nanopartículas, como esperado, exibe um comportamento aproximadamente constante para os nanocompósitos funcionais NR/KSN com valor médio igual a 6,5 MPa. Espera-se um valor quase estático para este parâmetro uma vez que ele é fortemente dependente das características e natureza da matriz. Já para os nanocompósitos magnéticos NR/NZF, nota-se uma evolução anômala para a tensão à ruptura provavelmente associada a uma dispersão irregular da carga na matriz elastomérica.

A Figura 6.30 mostra os resultados dos ensaios mecânicos no modo tensão/compressão para a borracha natural vulcanizada (NR) e para os nanocompósitos ferroelétricos NR/KSN (a) e paramagnéticos NR/NZF (b) com diferentes concentrações de nanopartículas. *Inset*, a região de baixa compressão (0% - 50%).

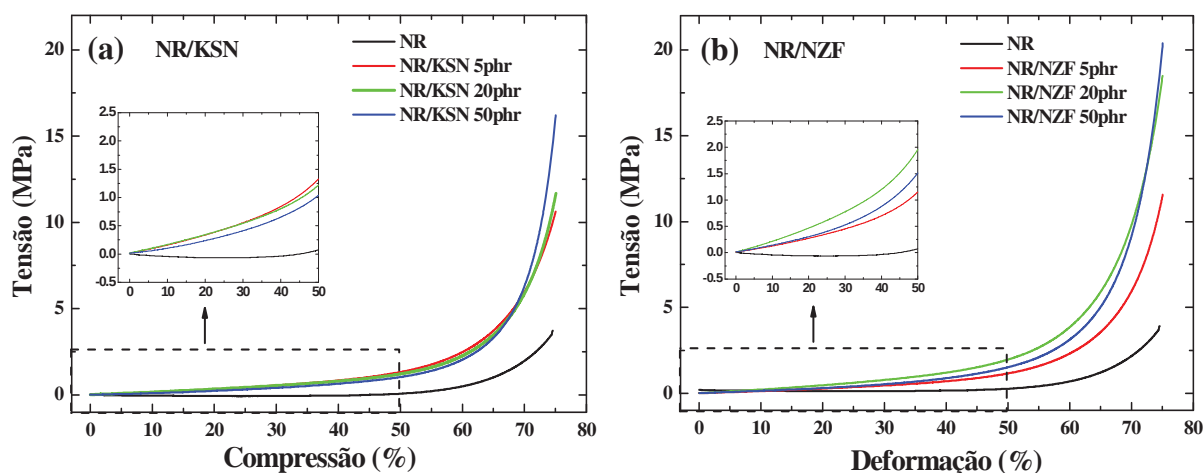


Figura 6.30. Ensaio mecânico tipo tensão/compressão entre 0 e 75% para a borracha natural vulcanizada e para os nanocompósitos funcionais NR/KSN (a) e NR/NZF (b) com diferentes concentrações de nanopartículas. Em destaque, a região de baixa compressão entre 0 e 50%.

Tabela 6.10. Lista com os valores dos módulos de compressão a 50%, 70% e 75% para NR, NR/KSN e NR/NZF com diferentes concentrações de nanopartículas. Em destaque, a diferença percentual entre os módulos de compressão ($\Delta\%$).

Carga (phr)	Módulo de Compressão a 50% (MPa)			Módulo de Compressão a 70% (MPa)			Módulo de Compressão a 75% (MPa)		
	KSN	NZF	$\Delta\%$	KSN	NZF	$\Delta\%$	KSN	NZF	$\Delta\%$
NR	1,1 $\pm$ 0,1		-	4,9 $\pm$ 0,4		-	8,8 $\pm$ 1,0		-
5	1,3 $\pm$ 0,1	1,2 $\pm$ 0,1	-7,7	5,9 $\pm$ 0,3	6,0 $\pm$ 0,4	+1,7	10,6 $\pm$ 0,7	11,4 $\pm$ 0,9	+7,5
20	1,2 $\pm$ 0,0	2,1 $\pm$ 0,1	+75,0	5,8 $\pm$ 0,1	10,4 $\pm$ 0,4	+79,3	11,6 $\pm$ 0,2	19,0 $\pm$ 0,5	+63,8
50	1,2 $\pm$ 0,1	1,6 $\pm$ 0,1	+33,3	6,6 $\pm$ 0,8	9,6 $\pm$ 0,5	+45,5	16,3 $\pm$ 2,1	20,4 $\pm$ 0,8	+25,2

Como se pode ver nas Figs. 6.30 (a) e (b) e nos dados listados na Tab. 6. 10, a adição das nanopartículas na cadeia polimérica da borracha natural em diferentes concentrações não altera significativamente a evolução do parâmetro tensão em função da compressão. Para todos os nanocompósitos investigados identificam-se maiores valores de tensão a compressão entre 45 e 132% quando comparados a NR, conferindo-lhes maior rigidez que a NR, em concordância com as discussões das Figs. 6.28 e 6.29. Sugerimos que três fatores contribuem significativamente para este aumento na rigidez observado em ambos os tipos de nanocompósitos. A saber: (i) a adição ao sistema de um componente de maior dureza, neste caso as nanopartículas, (ii) a redução da mobilidade das cadeias poliméricas devido a inserção de nanopartículas que possuem características superficiais favoráveis a uma interação física com as cadeias poliméricas, tais como, diferentes cristalinidades, tamanhos de partículas, atividades superficiais, área superficiais e microdeformações e (iii) a variação do grau de reticulação das cadeias poliméricas devido a inserção de nanocargas aos materiais

sendo o primeiro fator o mais relevante entre os três para este parâmetro. De acordo com os dados listados na Tab. 6.10, nota-se diferenças percentuais significativas que alcançam valores superiores a 40% entre os módulos de compressão para os nanocompósitos NR/KSN e NR/NZF. Tal diferença é mais evidente para a concentração de 20 phr e pode ser observadas também na Fig. 6.29 (c) sugerindo que seja provavelmente um efeito de dispersão diferenciada das nanopartículas na cadeia polimérica. Para os ensaios de tensão/deformação mostrados nas Fig. 6.29 (a) e (b), a influência da superfície das amostras, região no qual o tratamento térmico é mais severo já que a energia térmica é transmitida pela amostra por condução térmica, sobre as propriedades estudadas é mais evidente uma vez que a razão área superficial/volume é da ordem de 1500 m^{-1} . Já para os ensaios mecânicos de compressão, Fig. 6.30 (a) e (b), a influência do volume das amostras é mais evidente e a razão área superficial/volume da amostra é da ordem de 600 m^{-1} .



7º CAPÍTULO – POTENCIAIS APLICAÇÕES

7º CAPÍTULO – POTENCIAIS APLICAÇÕES

A borracha natural, em especial a borracha natural vulcanizada, apresenta atualmente um conjunto de aplicações científicas, tecnológicas e industriais já consolidadas e é de fundamental significância para diversos setores da economia mundial, como por exemplo, o setor automobilístico e para a indústria de pneus. Tais aplicações são decorrentes de suas diferenciadas propriedades mecânicas e térmicas obtidas através de processos térmicos e químicos. Por outro lado, novos ramos de aplicação para a borracha natural, compósitos e nanocompósitos a base de borracha natural são buscados não somente nos setores tradicionais, mas também em novas áreas ligadas a tecnologia e inovação, tais como, nas áreas biotecnologia, medicina e ambiental. Os itens a seguir apresentam potenciais aplicações para a borracha natural e para os nanocompósitos desenvolvidos neste trabalho.

7.1 APLICAÇÃO 1: Sistema de amortecimento modulado por $\vec{B}$

Compósitos e nanocompósitos funcionais formados pela inserção de partículas ou nanopartículas magnéticas em matriz de borracha natural vulcanizada podem ser utilizados em sistema inteligentes e de alta performance para a absorção ou amortecimento de impactos por possuírem a capacidade de amplificar ou reduzir a resposta mecânica do sistema quando submetido a um campo magnético. Tais variações são proporcionais a quantidade de material magnético inserido na borracha natural e a intensidade do campo magnético aplicado externamente. Aplicações tecnológicas como sistemas de amortecimento mais eficientes para calçados de alta performance e sistemas de amortecimento de grande intensidade para veículos utilitários já apresentam potencial para utilização na indústria.

As Figuras 7.1 (a) e (b) mostram os ensaios mecânicos no modo compressão sem campo magnético e assistidos por campo magnético como descrito no item 5.4.7 para os nanocompósitos NR/NZF com diferentes concentrações de nanopartículas. As evoluções do módulo de compressões para deformações de 25, 50, 70 e 75% em função da concentração nanopartículas sem e com campo magnético constante estão mostrados nas Figuras 6.23 (c) e (d), respectivamente.

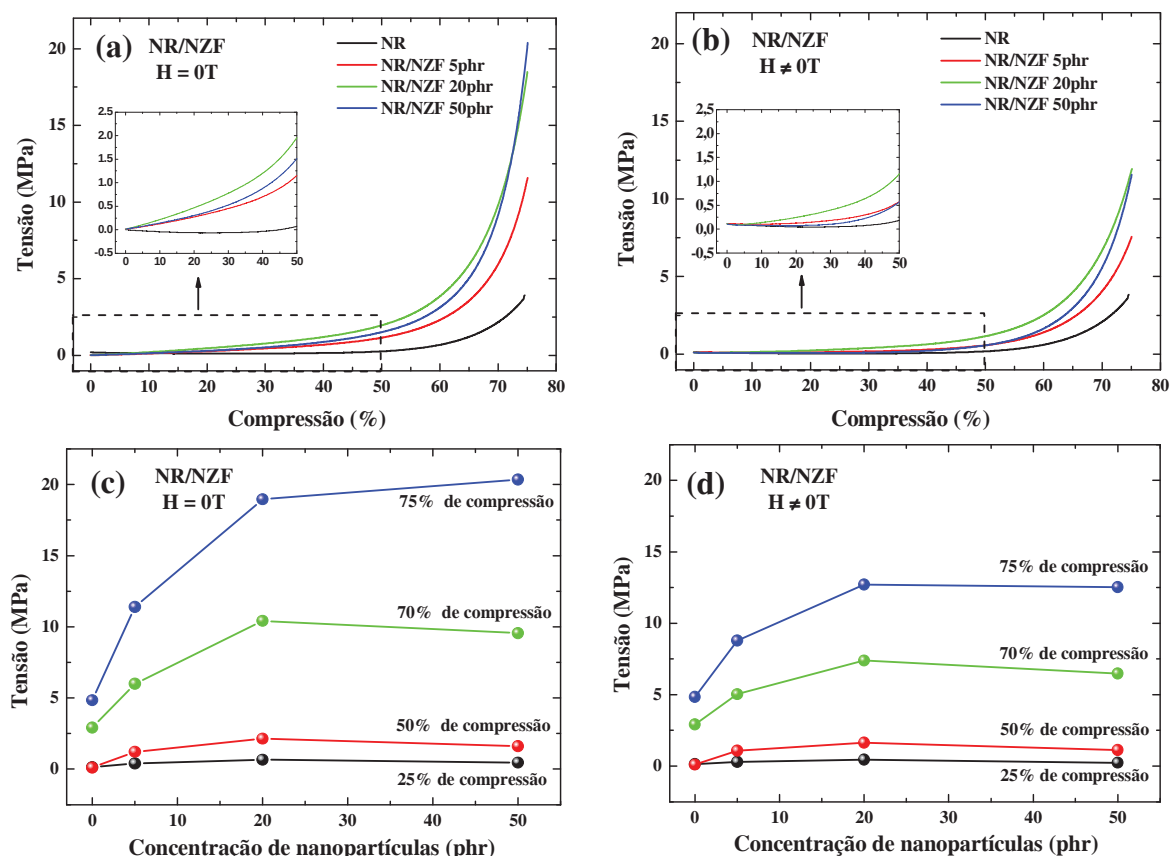


Figura 7.1. Curvas tensão/compressão para NR/NZF sem campo magnético (a) e com campo magnético (b). Evolução do tensão para compressões constantes de 25, 50, 70 e 75% em função da concentração nanopartículas na ausência (c) e na presença (d) de campo magnético constante.

Tabela 7.1. 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 diferentes concentrações de nanopartículas.

Carga (phr)	Módulo de Compressão a 50% (MPa)			Módulo de Compressão a 70% (MPa)			Módulo de Compressão a 75% (MPa)		
	H=0	H≠0	Δ%	H=0	H≠0	Δ%	H=0	H≠0	Δ%
5	1,2±0,1	1,1±0,1	-8,3	6,0±0,4	5,0±0,6	-16,7	11,4±0,9	8,8±0,8	-22,8
20	2,1±0,1	1,6±0,1	-23,8	10,4±0,4	7,4±0,8	-28,8	19,0±0,5	12,7±1,0	-33,2
50	1,6±0,1	1,1±0,1	-31,3	9,6±0,5	6,5±0,5	-32,3	20,4±0,8	12,5±1,1	-38,7

De acordo com a Fig. 7.1 (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 tensão/compressão quando comparado com a borracha natural vulcanizada e com os nanocompósitos mostrados na Fig. 7.1 (a), mas alteram os valores do módulo de compressão como visto na Tab. 7.1. 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.

Justificativa para a redução do módulo de compressão: As nanopartículas de NZF são materiais ferrimagnéticos em um estado paramagnético e na presença de campo magnético exibem um processo de magnetização gerando um campo magnético induzido de mesma direção e sentido que o campo externo aplicado que tende a amplificar o campo magnético externo. Desta forma a amostra magnetizada exerce uma força magnética adicional na mesma direção e sentido do campo magnético externo sendo que tal força apresenta mesma direção da força exercida pelos pratos de compressão, porém com sentido oposto, como diagramada na Figura 7.2 justificando assim a redução nos valores de módulo de compressão na presença de um campo magnético. Onde R é a força resultante detectada pelo equipamento, F_{MR} é a força de resistência a compressão oferecida pelo material, F_{MM} é a força magnética de atração oferecida pelos ímãs que é descontada do valor final, como descrito no item 5.4.4, e F_{MS} é a força magnética de atração devido a magnetização da amostra. O campo magnético externo utilizado foi produzido por ímãs comerciais e apresentam altos valores de H_S e H_R .

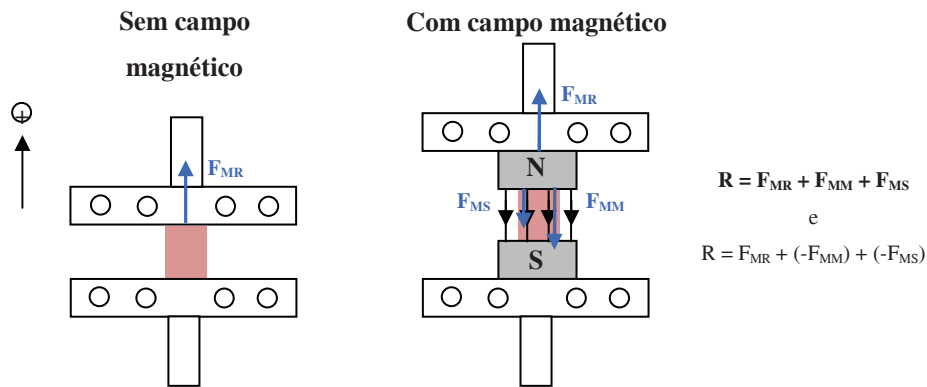


Figura 7.2. Representação do ensaio mecânico de compressão assistido por campo magnético com a análise vetorial das forças que atuam no sistema. A ilustração a esquerda representa o ensaio mecânico tradicional sem campo magnético enquanto a ilustração a direita representa o ensaio mecânico assistido por campo magnético.

Justificativa para a redução não linear do módulo de compressão: Como esperado, observa-se uma redução não linear da resistência a compressão para as amostras de NR/NZF com o aumento do módulo de compressão. Sugerimos que essa evolução não linear da resistência a compressão esteja atribuída principalmente a dois fatores. O primeiro e mais significativo fator é devido a dependência inversa do campo magnético e consequentemente da força magnética (F_M) com a distância entre os ímãs, $F_M = \nabla \cdot (\mu \times H)$. O segundo fator é o

efeito colaborativo ou de acoplamento entre as nanopartículas magnéticas que é favorecido com a maior proximidade entre elas na matriz polimérica comprimida. Com o incremento da quantidade de nanopartículas magnéticas, de 5 phr para 50 phr, há um aumento na variação do módulo de compressão com e sem campo magnético aplicado. Porém esse crescimento não é linear e nos sugerimos que essa não linearidade na relação entre concentração de nanopartículas magnética e variação no módulo de compressão seja decorrente da formação de agregados de nanopartículas no nanocompósito. Se o estado de remanência exibido pelas nanopartículas fosse predominantemente positivo, $M_R/M_S > 0,5$, a interação entre o campo magnético de nanopartículas vizinhas atuaria de forma a incrementar a magnetização do aglomerado e esperar-se-ia uma relação ainda não linear entre a concentração de nanopartículas e o módulo de compressão, porém com um incremento nesta variação. Se o estado de remanência exibido pelas nanopartículas fosse predominantemente negativo, $M_R/M_S < 0,5$, a interação entre o campo magnético de nanopartículas vizinhas atuaria de forma a desestabilizar a magnetização do aglomerado e uma relação ainda não linear entre a concentração de nanopartículas e o módulo de compressão seria esperada, porém com um decréscimo na variação. Sugerimos que este último caso, $M_R/M_S < 0,5$, seja o caso apresentado pelos nanocompósitos magnéticos NR/NZF uma vez que a razão de magnetização para as nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ é igual 0,12, ver discussão da Fig. 6.7. Outros resultados similares são apresentados em ^[107, 108].

7.2 APLICAÇÃO 2: Agente de controle em colônias de Leishmaniose

Doenças negligenciadas são enfermidades que não só prevalecem em condições de pobreza, mas também contribuem para a manutenção do quadro de desigualdade econômica e social do país. Como exemplos de doenças negligenciadas, pode-se citar: leishmaniose, dengue, doença de Chagas, esquistossomose, hanseníase, malária, tuberculose, entre outras [27]. Em consequência desse quadro, pesquisas multidisciplinares envolvendo as áreas de ciência de materiais e biotecnologia têm ganhado significativa força visando desenvolver novos materiais e métodos de combate a tais enfermidades. Por estimular processos angiogênicos [28] e devido a sua significativa capacidade para dispersar cargas particuladas, a borracha natural e seus nanocompósitos surgem como potenciais candidatos a uma nova geração de agentes bioativos com caráter biocida na área de biotecnologia.

Estudo biológico: Avaliação de toxicidade

Devido a grande demanda por inovação na área de biotecnologia, nanopartículas e nanocompósitos surgem como potenciais candidatos a uma nova geração de agentes biocidas e nesse sentido, ensaios de que avaliam a toxicidade desses materiais frente a célula de mamífero compõem uma importante fase do processo de desenvolvimento biotecnológico.

A Figura 7.3 mostra os resultados referentes a avaliação de toxicidade ou viabilidade das células Vero após 48 h de incubação na presença das nanopartículas cerâmicas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (a) e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (b) e seus respectivos elementos constituintes em função da concentração de partículas no meio celular.

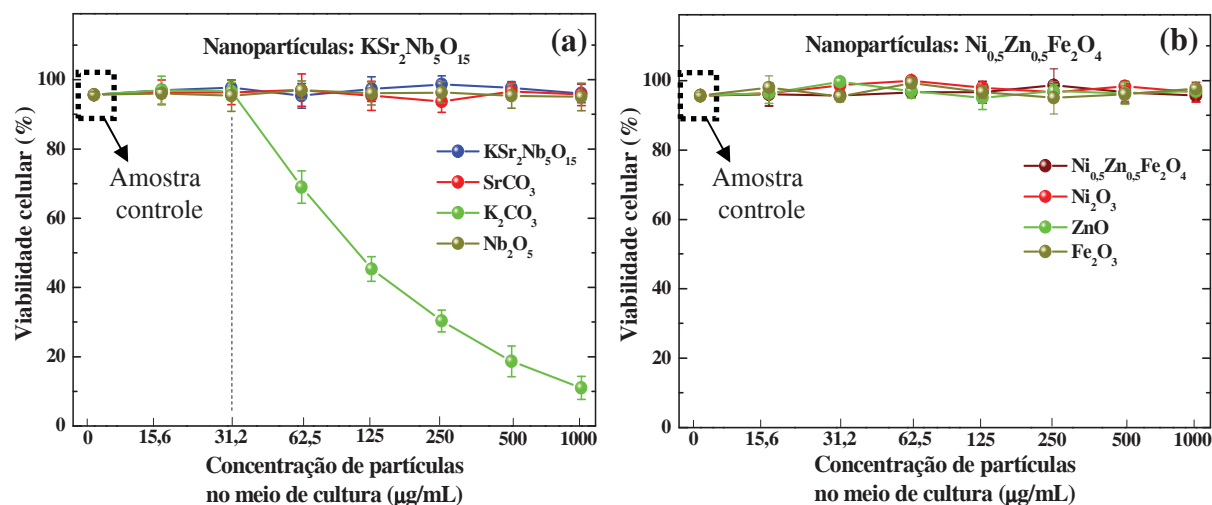


Figura 7.3. Viabilidade celular na presença de nanopartículas ferroelétricas (a), magnéticas (b) e seus respectivos elementos constituintes em função da concentração de partículas presentes no meio de cultura. Foram utilizadas células de mamífero tipo Vero que foram cultivadas na presença das partículas.

De acordo com a Fig. 7.3, para ambas as fases cerâmicas e seus elementos constituintes, com exceção para o carbonato de potássio K_2CO_3 , não há redução estatisticamente significativa da viabilidade celular no término do período de incubação até a concentração máxima ensaiada, neste caso 1000 $\mu\text{g/mL}$, quando comparado às células incubadas apenas em meio de cultura. Para a cultura de células em contato com partículas de carbonato de potássio K_2CO_3 , observa-se claramente uma redução estatisticamente significativa ($P < 0,01$) da viabilidade celular para concentração igual ou superior a 62,5 $\mu\text{g/mL}$. O carbonato de potássio, em meio aquoso, tende a dissociar-se originando íons de potássio (K^+) que transformam o ambiente extracelular, que deveria ser hipotônico, em um meio altamente hipertônico. Desta forma, as células passam por um processo de perda excessiva de água através da membrana citoplasmática e desequilíbrios em mecanismos essenciais para a manutenção da vida celular, tais como, bomba de sódio-potássio, mecanismos de condução dos impulsos nervosos, síntese proteica e respiração celular. A combinação desses processos é o provável responsável pela morte celular observada para as células de mamífero expostas às partículas de carbonato de potássio K_2CO_3 . Porém, na fase ferroelétrica $KSr_2Nb_5O_{15}$, os íons de potássio (K^+) encontram-se isolados nos interstícios pentagonais da estrutura cristalográfica, ver Fig. 3.2, o que inviabiliza a presença destes íons no ambiente extracelular.

Os resultados referentes a avaliação de toxicidade ou viabilidade das células Vero após 48 h de incubação na presença da borracha natural vulcanizada, nanocompósitos ferroelétricos NR/KSN (a) e magnéticos NR/NZF (b) em função da concentração de amostra no meio celular estão mostrados na Figura 7.4. Em detalhe as imagens geradas por microscopia óptica das células expostas aos nanocompósitos NR/KSN-50 phr e NR/NZF-50 phr e a amostra controle.

Como pode ser visto na Fig. 7.4, para a borracha natural vulcanizada e para ambas as classes de nanocompósitos, independentemente da concentração de nanopartículas, não é possível observar redução estatisticamente significativa da viabilidade celular no término do período de incubação até a concentração máxima ensaiada, neste caso 4000 $\mu\text{g/mL}$, quando comparado às células incubadas apenas em meio de cultura. Em ambas as imagens geradas por microscopia óptica observam-se células aderidas ao substrato indicando que as células continuam biologicamente viáveis e comparando a imagem das células expostas aos dois tipos de nanocompósitos com as células que se desenvolveram livremente, amostra controle, não é possível identificar alterações morfológicas significativas ratificando que as células de mamífero não foram expressivamente afetadas devido a presença dos nanocompósitos. Então,

como não foram identificadas reduções significativas para a viabilidade celular quando as células de mamífero foram expostas as nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, borracha natural vulcanizada e nanocompósitos, pode-se considerar que tais sistemas estão aptos a serem utilizados em sistemas biológicos compostos por células de mamífero.

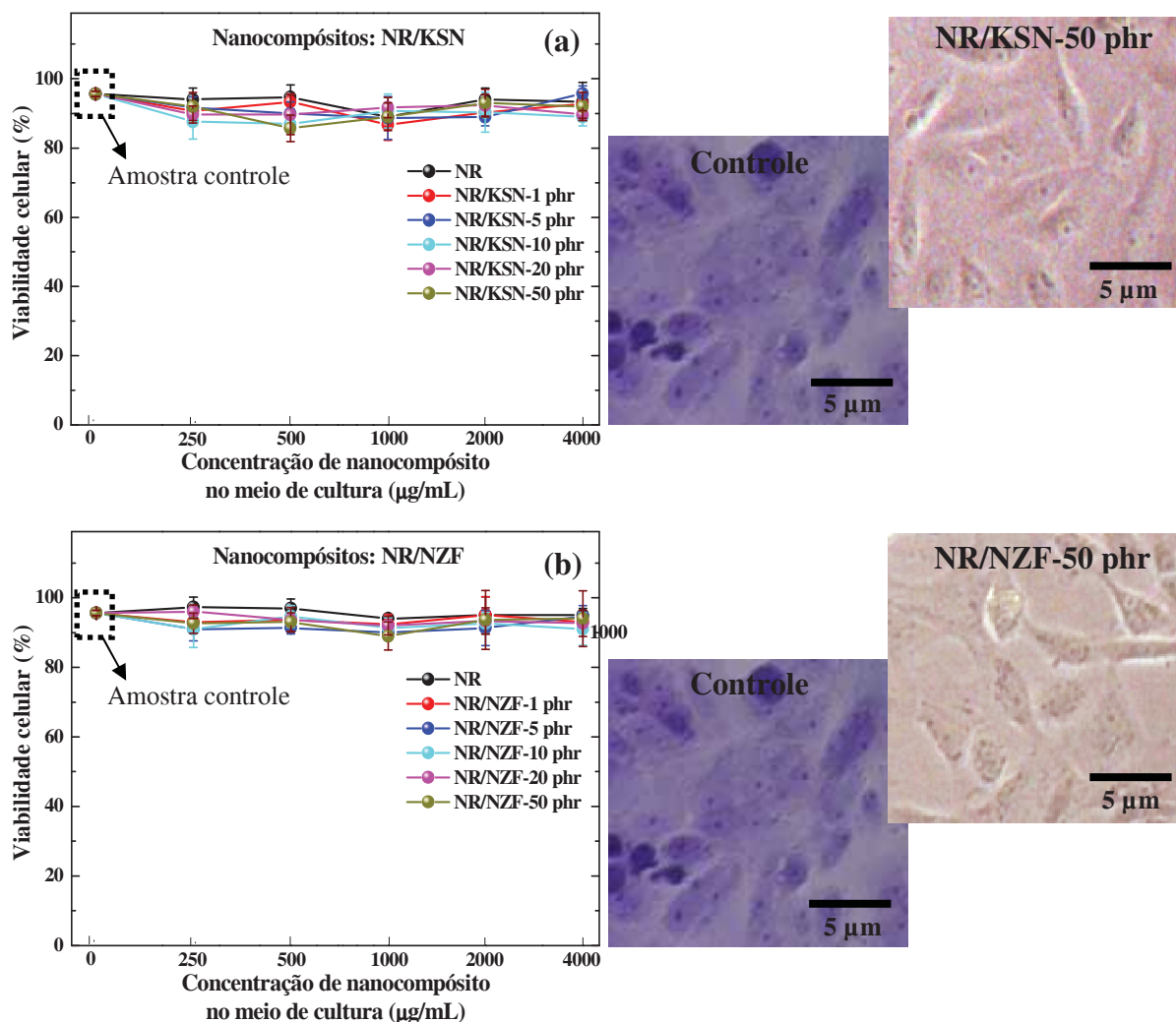


Figura 7.4. Viabilidade celular na presença de borracha natural vulcanizada, nanocompósitos ferroelétricos NR/KSN (a) e magnéticos NR/NZF (b) em função da concentração de amostra no meio celular. Em detalhe as imagens geradas por microscopia óptica das células expostas e não expostas aos nanocompósitos. Foram utilizadas células de mamífero tipo Vero que foram cultivadas na presença de nanocompósitos.

A Figura 7.5 mostra a cinética de desenvolvimento populacional das colônias de parasitas da Leishmaniose expostas a amostras de borracha natural vulcanizada, de nanocompósitos ferroelétricos NR/KSN (a) e magnéticos NR/NZF (b) em diferentes concentrações de nanopartículas. Em destaque, a comparação morfológica dos parasitas após exposição as amostras.

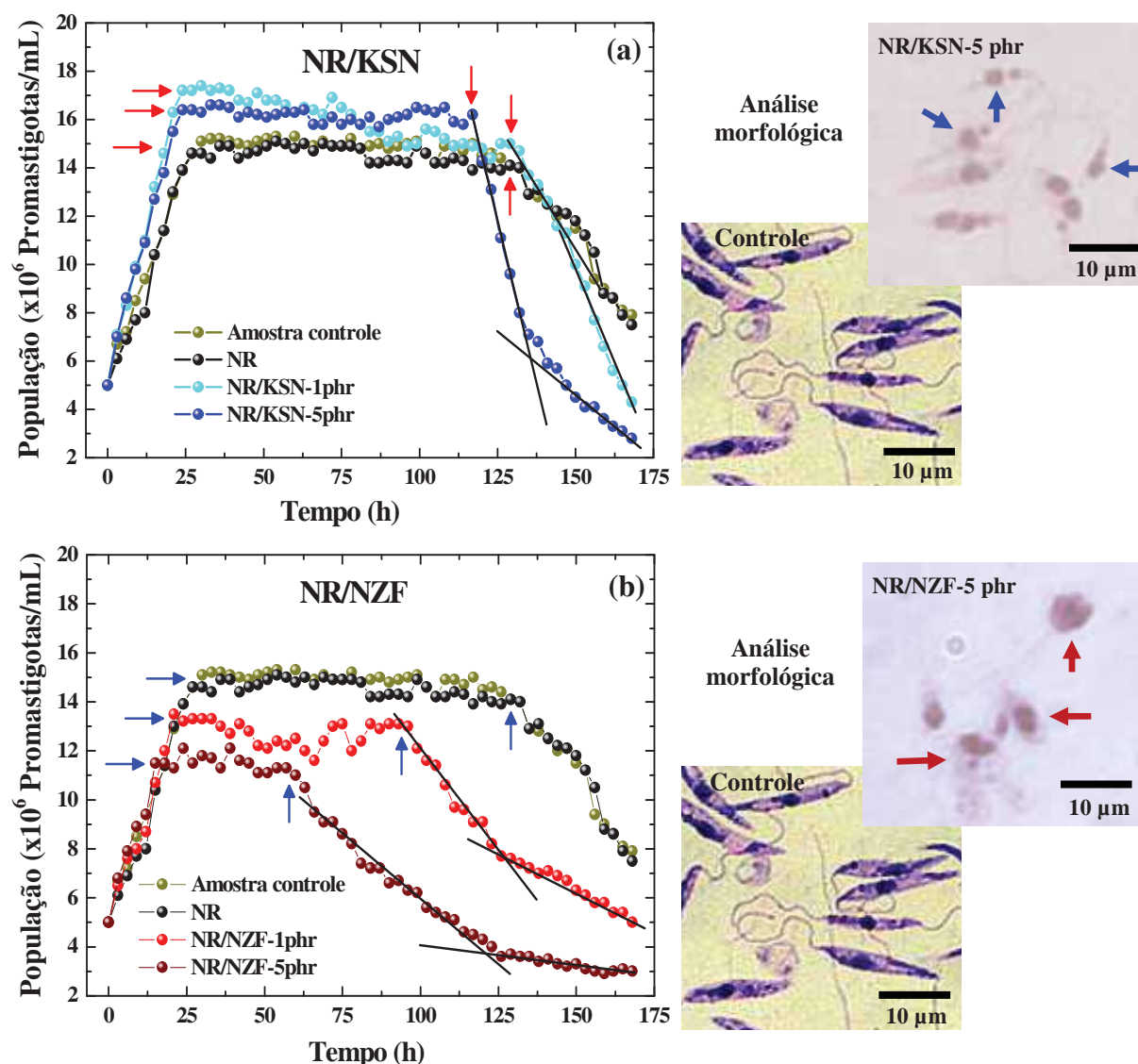


Figura 7.5. Cinéticas de crescimento populacional da colônia de parasitas da *Leishmania braziliensis* (LB) exposta às amostras de borracha natural vulcanizada e nanocompósitos NR/KSN (a) e NR/NZF (b). Em destaque, a comparação morfológica dos parasitas via microscopia óptica.

Os valores para os parâmetros máxima densidade populacional, tempo de duração das fases e taxas de crescimento e decrescimento populacional das colônias de promastigotas de *Leishmania braziliensis* (LB) expostas às amostras de borracha natural vulcanizada e nanocompósitos estão listados na Tabela 7.2.

Tabela 7.2. Lista de valores para os parâmetros de desenvolvimento populacional das colônias de promastigotas de *Leishmania braziliensis* (LB) expostas às amostras de borracha natural vulcanizada e nanocompósitos com diferentes concentrações de nanopartículas.

Parâmetro Analisado	Amostra								
	Controle e NR	NR/KSN 1 phr	Δ %	NR/KSN 5 phr	Δ %	NR/NZF 1 phr	Δ %	NR/NZF 5 phr	Δ %
Tempo de geração* (h)	14,4	9,3	-35%	9,7	-33%	13,1	-9%	12,0	-17%
Máxima densidade populacional (10 ⁶ parasitas/mL)	15,1	17,2	+14%	16,4	+9%	13,5	-11%	11,5	-24%
Duração da fase logarítmica (h)	30	24	-20%	24	-20%	21	-30%	15	-50%
Taxa média de crescimento da fase logarítmica (10 ⁶ células/h.mL)	0,3	0,51	+50%	0,48	+41%	0,4	+33%	0,4	+33%
Duração da fase contínua (h)	102	108	+6%	93	-9%	75	-27%	42	-59%
Duração da fase <i>fall</i> (h)	36	36	0%	51	+42%	72	+100%	111	+208%
Taxa média de decrescimento da fase <i>fall</i> (10 ⁶ células/h.mL)	0,2	0,3	+50%	0,3	+50%	0,1	-50%	0,05	-75%

* Tempo de geração ou tempo de dobra: O tempo necessário para a população de células a dobrar.

De acordo com a Fig. 7.5 e com os dados listados na Tab. 7.2, a evolução da curva de crescimento populacional de promastigotas de LB é semelhante para todas as amostras investigadas indicando que a presença das amostras não alterou o comportamento global da colônia. Como esperado, esta evolução segue os padrões de uma colônia de microorganismos cultivados em um meio artificial sendo composta por três estágios bem definidos:

- **Primeiro estágio:** denominado fase logarítmica, no qual existe a disposição do patógeno uma grande quantidade de nutrientes, condições propícias para a sua maturação fisiológica e divisão celular mitótica, identifica-se um crescimento linear do número de promastigotas em função do tempo sendo que a taxa de crescimento médio nesta fase é superior para as colônias expostas as amostras. Tal fato sugere que a presença das amostras no meio de cultura favorece o processo de nutrição celular;

- **Segundo estágio:** denominado fase contínua, no qual se estabiliza os processos de divisão celular, os parasitas estão maduros e não surgem novos membros na população, identifica-se um número constante de promastigotas em função do tempo. As oscilações na densidade populacional observadas nessa fase são decorrente da morte e reprodução celular

dependentes da disponibilidade nutricional do meio ou possível interação entre os parasitas e o nanocompósito;

- **Terceiro estágio:** denominado fase *fall*, no qual os recursos nutricionais do meio de cultura estão reduzidos e inicia-se o processo de morte celular por esgotamento das reservas internas do micro-organismo, identifica-se um decrescimento linear em função do tempo para a colônia controle e para a colônia exposta a amostra de borracha natural vulcanizada e um decrescimento também linear para as colônias expostas a amostras de ambos os nanocompósitos e ambas as concentrações de nanopartículas, porém com duas taxas distintas de decrescimento sugerindo que já poderiam existir gerações de parasitas mais resistentes a presença das amostras na colônia por já terem se desenvolvido na presença dos nanocompósitos.

Comparando os resultados obtidos para a colônia de controle e para a colônia com amostra de borracha natural vulcanizada não observa-se alterações estatisticamente significativas na cinética de crescimento populacional, mantendo assim as etapas inalteradas de desenvolvimento e maturação celular. Entretanto, para as colônias expostas as amostras de nanocompósitos com ambas as nanopartículas identificam-se mudanças significativas nos padrões de desenvolvimento microbiano. Ressalva-se ainda que, independente do tipo de nanopartícula associada a borracha natural, quando aumenta-se a concentração de nanopartículas, acentuam-se as diferenças entre as curvas de crescimento. Para as colônias expostas aos nanocompósitos NR/KSN, ver Fig. 7.5 (a), existe um progressivo aumento na população de promastigotas na fase logarítmica indicando que, ou as nanopartículas de KSN que poderia vir a soltar-se da superfície dos nanocompósitos ou algo relativo a interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica está gerando uma alteração de natureza eletrônica ou estrutural significativa na proteínas do meio de forma que os parasitas consigam ingerir maiores quantidades de nutrientes vindo então a se reproduzir com maior frequência. Tal hipótese corrobora com a redução de mais de 30% no tempo de geração das colônias. A maior quantidade de parasitas imaturos gerados na fase logarítmica justifica a redução em algumas horas da fase estacionária uma vez que a existência de maiores quantidades de parasitas implica em uma redução da quantidade de nutrientes por unidade de parasita. Cabe salientar que o decréscimo populacional notado na fase *fall* é intensificado com o aumento da concentração de nanopartículas no nanocompósito indicando que provavelmente o mesmo motivo que causa alterações nas proteínas da cultura facilitando a ingestão das mesmas também esta dificultado a absorção destas proteínas pelos parasitas acelerando a morte por

inanição nutricional. Comparando as características morfológicas dos parasitas expostos aos nanocompósitos NR/KSN-5phr com os parasitas da colônia de controle ^[109], identifica-se claramente o núcleo e o cinetoplasto celular, porém não observam-se diferenças morfológicas significativas corroborando com a similaridade das curvas na Fig. 7.5 (a).

Já no caso das colônias expostas a amostras do nanocompósitos NR/NZF, ver Fig. 7.5 (b), identifica-se um decréscimo linear na intensidade da fase logarítmica em função do aumento da concentração de nanopartículas indicando que a presença deste tipo de nanopartículas dificulta o consumo de proteínas da cultura e a divisão celular por parte do parasita. No entanto, uma pequena redução, menor que 20%, ainda pode ser notada para o tempo de geração das colônias. Com uma menor quantidade de parasitas na cultura e capacidade limitada de consumo nutricional no meio, observa-se uma fase estacionária menor e uma fase *fall* maior que a das colônias de controle e exposta a amostra de borracha natural. Comparando as características morfológicas dos parasitas expostos aos nanocompósitos NR/NZF-5phr com os parasitas da colônia de controle ^[109], nota-se uma clara diferenças morfológica no delineamento celular. Para os parasitas de controle, o corpo celular é alongado enquanto, para os parasitas em contato com NR/NZF-5phr, o corpo celular tem forma aproximadamente circular.

Considerando que ambos os tipos de nanopartículas possuem tamanho na escala nanométrica, primeiro fator a ser considerado para justificar as diferenças identificadas, sugerimos que o somatório de fatores, tais como, diferenças de cristalinidade, área superficial, microdeformação da rede cristalina, volume celular e principalmente composição química que geram características superficiais particulares a cada tipo de nanopartícula seja o responsável pelas diferenças notadas em cada colônia. No entanto, interações intrínsecas entre as células e as propriedades magnéticas e ferroelétricas das nanopartículas, que ajudariam a explicar a alta especificidade exibida pelas nanopartículas contra os parasitas da *Leishmaniose* e não contra as células de mamíferos, não podem ser descartadas, apesar de serem menos prováveis.

7.3 APLICAÇÃO 3: Espumas de borracha natural vulcanizada

Espumas ou sólidos celulares são dispersões coloidais nas quais o dispersante é o sólido e o disperso é gasoso. A utilização deste tipo de material, em geral, amplia significativamente as possibilidades de aplicações tecnológicas frente ao material somente no estado sólido devido, principalmente a redução de densidade e quantidade de material a ser empregado. Dentre as aplicações tecnológicas mais promissoras destacam-se as aplicações como isolantes acústicos, isolantes térmicos e controle de vibrações além das aplicações já consolidadas como, por exemplo, na área de colchões, travesseiros e peças automotivas. A borracha natural, por ser um material elastomérico com considerável propriedade mecânica e que apresenta diferenciada capacidade de reticulação quando vulcanizada, é um potencial material para a produção de espumas sólido/gasoso. No entanto, uma grande parte do *know how* sobre espumas de borracha natural pertence ao setor industrial, logo poucas metodologias de desenvolvimento e preparação para esses materiais estão disponíveis na literatura científica. Nesta parte do trabalho objetivou-se desenvolver uma metodologia de espumação para a borracha natural que fosse compatível com o processo de vulcanização da mesma. Neste sentido, espera-se obter espumas com propriedades mecânicas diferenciadas e estabilidade térmica semelhante a da borracha natural vulcanizada.

Para a preparação das espumas de NR foi utilizada a borracha natural seca tipo “Crepe Claro Brasileiro – CCB” e um sistema de vulcanização semelhante ao empregado para os nanocompósitos NR/KSN e NR/NZF, como descrito no item 3.2. O agente espumante usado foi o azodicarbonamida ($C_2H_4O_2N_4$) em concentração igual a 5 phr adicionado junto ao sistema de aceleração composto por enxofre (S_8) e pelo acelerador, neste caso o mercapto-benzotiazol ($S_2NC_7H_5$). Cabe salientar que outros agentes de espumação já foram testados pelo nosso grupo sendo o azodicarbonamida aquele que apresentou melhores resultados em termos de reprodutibilidade, redução de densidade e adequação da temperatura de decomposição térmica ^[110]. Foram testados diversos processos de espumação como, por exemplo, o processo de espumação livre com o material vulcanizado, espumação sob pressão e o processo de espumação por moldeio assistido por temperatura sendo que os melhores resultados foram obtidos utilizando o último processo citado. Para o processo de espumação/vulcanização foi utilizado um molde cilíndrico de diâmetro igual a 30 mm e altura igual a 40 mm aquecido por uma resistência na forma de braçadeira. Temperaturas entre 150°C e 200°C foram testadas. Após o término do tratamento térmico foi realizado um resfriamento abrupto em água até a temperatura ambiente.

A Figura 7.6 mostra as imagens da espuma de borracha natural vulcanizada preparada utilizando o processo de moldeio assistido por temperatura. Vista frontal da espuma (a), vista da secção transversal e sua respectiva micrografia por MEV (b) e vista da secção longitudinal sob tração e sua respectiva micrografia por MEV.

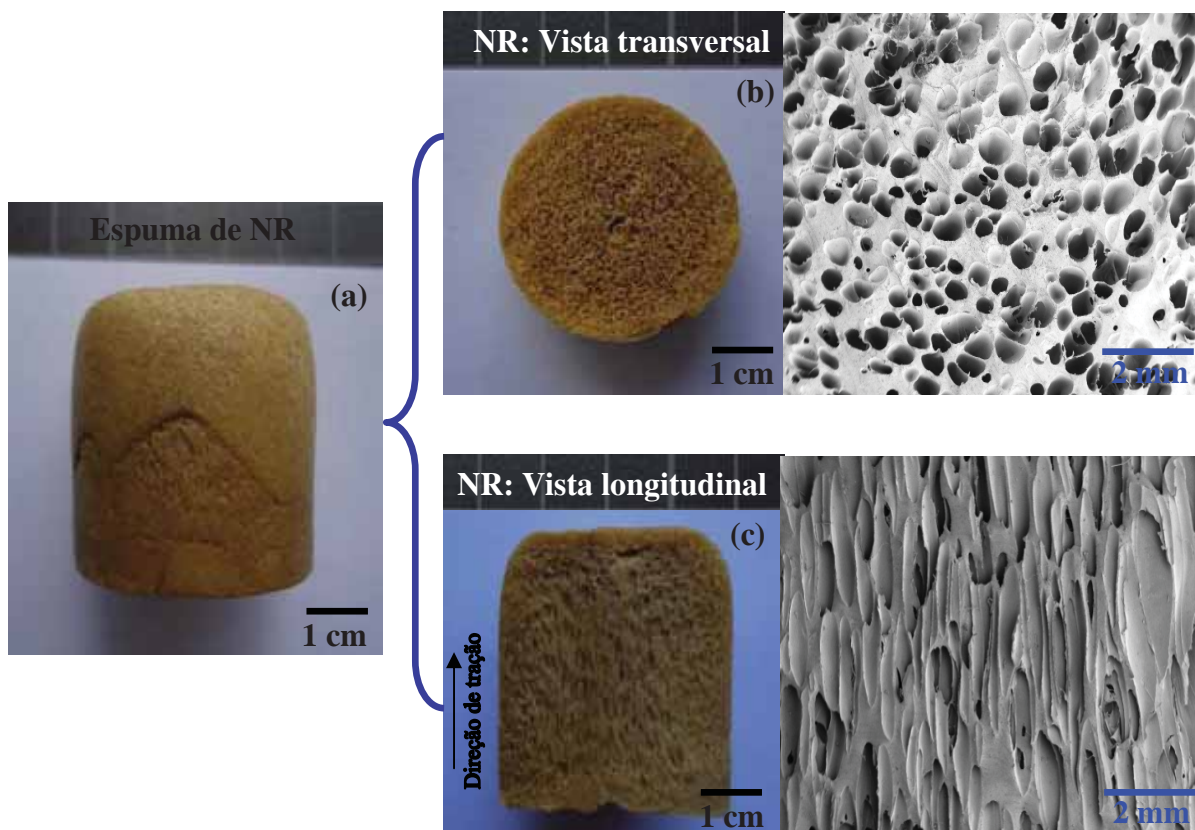


Figura 7.6. Fotografias da espuma de borracha natural vulcanizada preparada utilizando o processo de moldeio assistido por temperatura: Vista frontal (a), vista da secção transversal (b) e vista da secção longitudinal sob tração e suas respectivas micrografias por MEV. Crédito: Leandra Oliveira Salmazo.

Como pode ser visto na Fig. 7.6, foi obtido um material vulcanizado e espumado com bolhas na escala micrométrica da ordem de $250\ \mu\text{m}$ e distribuição homogênea de bolhas. A temperatura do sistema foi elevada a uma razão de aquecimento igual a $30^\circ\text{C}/\text{min}$ até 160°C na qual foi mantida por 30 min. A densidade média obtida, $0,38\ \text{g}/\text{cm}^3$, é aproximadamente 59% menor que a densidade da borracha natural. O material apresentou uma forma bem definida, presença de pele e propriedades mecânicas aceitáveis devido ao processo de vulcanização. A coloração amarela escura indica o início de processos oxidativos e de degradação da cadeia polimérica, porém que podem ser facilmente contornados com a utilização de antioxidantes físicos ou químicos.

A Figura 7.7 (a) mostra os ciclos de histerese mecânica, modo tensão/compressão sendo 7 ciclos de carga/descarga entre 0 e 70%, para a espuma de borracha natural vulcanizada (E-NR) e para a espuma de borracha natural comercial* (E-NR-Com) sendo que o ensaio foi realizado utilizando o mesmo equipamento citado no item 5.4.4. A Figura 7.7 (b) mostra a evolução do coeficiente de absorção sonora em função da frequência[†] entre 0,5 e 4 kHz para a espuma de borracha natural vulcanizada (E-NR) e para a espuma de borracha natural reportada na literatura[‡] [111] (E-NR-Lit).

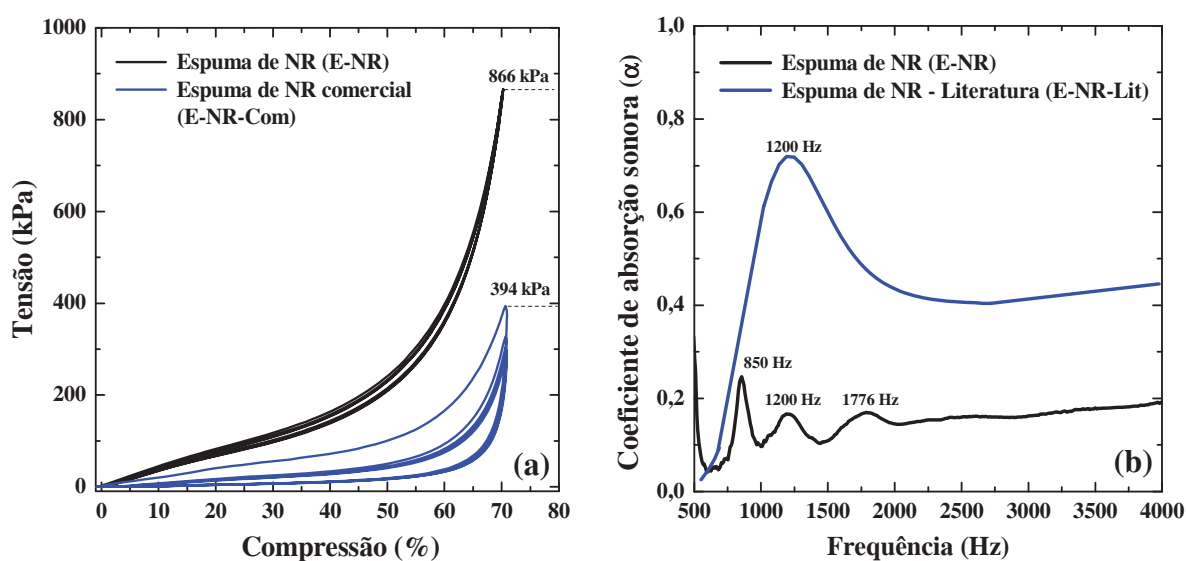


Figura 7.7. (a) Ciclos de histerese mecânica, modo tensão/compressão entre 0 e 70%, para a espuma de borracha natural vulcanizada e para a espuma de borracha natural comercial. (b) Evolução do coeficiente de absorção sonora (α) em função da frequência entre 0 e 4 kHz para a espuma de borracha natural vulcanizada e para a espuma de borracha natural reportada na literatura [111].

De acordo com a Fig. 7.7 (a), como esperado, ambas as espumas de borracha natural suportaram a realização dos ciclos de carga/descarga sem que haja colapso do sistema celular. A E-NR apresenta um ciclo de histerese mecânica com perfil mais estreito em comparação com o ciclo de histerese da espuma comercial, mas largo, indicando um regime mecânico fundamentalmente elástico para a E-NR frente a um regime elástico/plástico para a

* Espuma de borracha natural comercial (E-NR-Com) utilizada para comparação dos resultados obtidos neste trabalho foi gentilmente cedida pela empresa Inno Textiles® situada na cidade de Durban, África do Sul. Maiores informações podem ser obtidas acessando diretamente a página eletrônica da empresa disponível em www.innotextiles.co.za, acessado em 27/01/2013.

† O ensaio de impedância foi realizado utilizando um típico impedancímetro de laboratório da marca Bruel and Kjaer, modelo UA-1630. Foram empregadas amostras cilíndricas com 30 mm de diâmetro e 6 mm de espessura.

‡ Espuma de borracha natural vulcanizada (E-NR-Lit) preparada utilizando também um sistema de vulcanização a base de enxofre, 8 phr de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) como agente espumante e temperatura de espumação igual a 150°C [111].

amostra de espuma comercial. A carga mecânica máxima suportada pela amostra E-NR é 2,2 vezes maior que a carga máxima suportada pela amostra comercial, como pode ser visto comparando os valores de máximo mostrados na Fig. 7.7 (a), no entanto, a amostra comercial possui maior capacidade de absorção de energia frente à amostra E-NR uma vez que a área do ciclo de histerese mecânica para a amostra comercial é maior que a área do ciclo de histerese mecânica da E-NR. Ambas as diferenças observadas, regime elástico/plástico e área do ciclo de histerese, estão diretamente relacionadas com a diferença de densidade e tipo de ligações cruzadas exibida pelas amostras. A amostra E-NR possui ligações tipo polisulfídicas e maior densidade de ligações cruzadas que a amostra comercial devido utilização de um sistema de vulcanização. Desta forma, o regime elástico/plástico com rearranjo de ligações químicas e o armazenamento de energia são favorecidos para a amostra comercial, E-NR-Com, enquanto o regime elástico com alta absorção de impacto e menos armazenamento de energia é favorecido para a amostra E-NR. Frente às características mecânicas apresentadas, indica-se E-NR para aplicações na área de calçados e E-NR-Com para a área de colchões e travesseiros.

Como pode ser visto na Fig. 7.7 (b), ambas as espumas de borracha natural vulcanizada, E-NR e E-NR-Lit, apresentam mecanismos de absorção de energia sonoras na região entre 500 e 2000 Hz, região de extrema baixa frequência ou *extreme low frequency (ELF)*, habilitando esses materiais a serem utilizados em isolantes e absorvedores acústicos. Para a E-NR identificam-se três picos de absorção acústica em 850, 1200 e 1776 Hz uma vez que existe uma larga distribuição de tamanho celular, em específico, três populações celulares com diâmetros iguais a 0,25, 0,70 e 1,0 mm. Já para a amostra E-NR-Lit, identifica-se apenas um pico de absorção acústica em 1200 Hz e uma estreita distribuição de tamanho celular com máximo em 1,1 mm. Salienta-se que, células com diferentes tamanhos absorvem ondas sonoras em distintas frequência devido a diferentes volumes e áreas superficiais. Materiais celulares podem ser classificados como bons isolantes ou absorvedores acústicos quando exibem coeficientes de absorção acústica superiores a 0,5^[112], logo para que a amostra E-NR se enquadre nesta especificação ainda é necessário um ajuste de formulação e/ou processo para reduzir a larga distribuição de tamanho celular para que as três frequências de absorção acústica converjam para um mesmo valor somando suas intensidade. Assim, pelo princípio da superposição, deve-se obter um coeficiente de absorção acústica maior que 0,5. Outros parâmetros que podem ser otimizados para obter-se um incremento no coeficiente de absorção acústica são: densidade de ligação cruzada, viscoelasticidade, densidade relativa e densidade volumétrica de células.

7.4 APLICAÇÃO 4: Espumas de amido biodegradáveis

Os materiais plásticos são suporte para produtos de consumo habitual, porém uma vez que deixam de ser úteis, se convertem em resíduos permanentes e de difícil eliminação do meio ambiente. Por tanto, por não serem biodegradáveis e por não terem uma destinação obrigatória e adequada acabam gerando um conjunto de problemas a curto, médio e longo prazo associados com a preservação meio-ambiental. Atualmente, estimasse que a produção anual de plástico no mundo supere 265 milhões de toneladas sendo que apenas uma parcela mínima desse total é reciclada ^[113]. Uma solução, ainda que parcial, para a problemática dos resíduos plásticos é o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis definidos pela ISO (*International Organization for Standardization*) n° 14855-1 ^[114] e 14855-2 ^[115] como aqueles plásticos que se degradam devido a ação da luz solar, calor, microorganismos (bactérias, fungos e etc) e que não geram resíduos prejudiciais ao meio ambiente. Dentro da área industrial de plásticos, cerca de 16% da produção de plástico é destinada a indústria de embalagens. No entanto, metodologias e estudos sobre a produção de produtos biodegradáveis para substituir os plásticos derivados do petróleo são pouco abundantes na literatura científica. Nesta parte do trabalho objetivou-se desenvolver uma metodologia de preparação de bandejas biodegradáveis de amido espumado reforçada com borracha natural vulcanizada para utilização na indústria alimentícia utilizando o processo de espumação por micro-ondas.

Inicialmente foram testados amidos comerciais de trigo, batata e milho além de algumas variações desses amidos. Para aumentar o grau de plasticidade e consequentemente o grau de espumação foram testados três agentes plastificantes, etilenoglicol, água destilada e solução salina de NaCl ($\eta = 3M$) em uma proporção de 70%p de amido e 30%p de agente plastificante. Tal material passou por um processo de extrusão em uma extrusora de duplo cilindro (*Collin Teach Line Twin Screw Extruder ZK 25 T SCD 15*) com perfil de temperatura igual a 60, 80, 120, 80, 70°C e, em seguida, o material extrusado foi granulado na forma de *peletis* ou grânulos. Os grânulos foram homogeneizados em um reômetro de torque (Haake Rheodrive 5000) a 120 RPM, 40°C por 2 min e termo-conformados na forma de discos de 60 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Os discos de amido plastificados foram espumados em um molde de teflon utilizando a técnica denominada "Moldeio Assistido Por Micro-ondas" (*Microwave-assisted moulding*) ^[29]. Um aparelho de micro-ondas convencional de potência igual a 900 W foi utilizado. O tempo de irradiação de micro-ondas foi de 1 min.

A Figura 7.8 (a) mostra a imagem das amostras de amido espumado utilizando a técnica de moldeio assistido por micro-ondas sendo que cada coluna representa um tipo de

amido: batata, milho, trigo e trigo ramificado, respectivamente, enquanto cada linha representa o tipo de agente plastificante: água destilada e solução salina, respectivamente. A Figura 7.8 (b) mostra a imagem da melhor amostra obtida em termos de homogeneidade da forma e fator de redução da densidade: amido de trigo plastificado com solução salina enquanto as Figura 7.8 (c) e (d) mostram as imagens das células da espuma de amido obtidas por microscopia óptica.

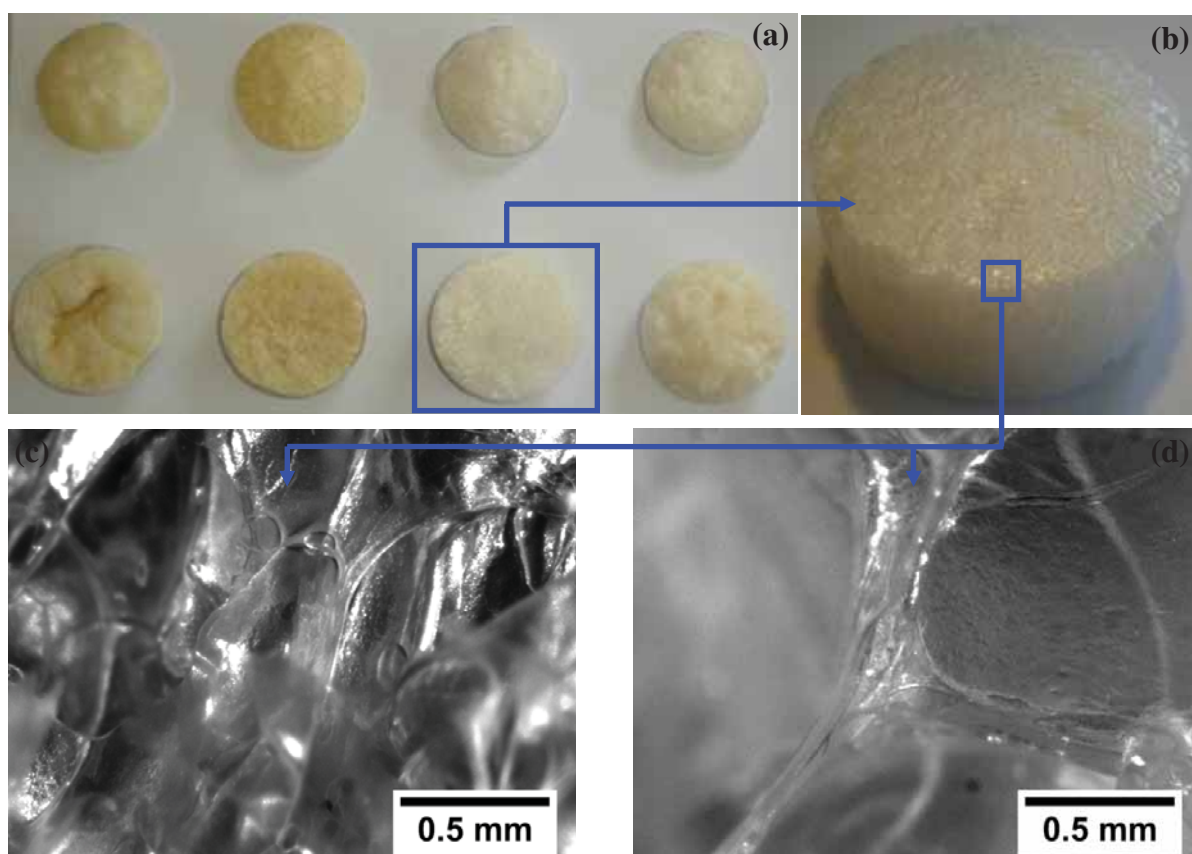


Figura 7.8. (a) Imagem comparativa entre os diversos tipos de amidos espumados utilizados água destilada e solução salina de NaCl como agente plastificante. (b) Imagem da melhor amostra obtida: amido de trigo plastificado com solução salina. (c) e (d) Imagens de microscopia óptica das células da espuma de amido (b).

Como pode ser visto na Fig. 7.8 (a), identificam-se diferentes graus de espumação para os distintos tipos de amido possivelmente decorrente da variação na percentagem dos dois principais componentes do amido, os polissacarídeos amilose e amilopectina. A amilopectina possui uma estrutura ramificada e menos amorfa que a amilose sendo que tais características são provavelmente os principais responsáveis pela variação no fator de redução de densidade. Dentre os agentes plastificantes investigados, o etilenoglicol, amplamente reportado na literatura como agente plastificante em outras técnicas de espumação, foi

inadequado para a técnica utilizada neste trabalho uma vez que não foram formadas espumas. A utilização de água destilada como agente plastificante foi proposta uma vez que a fonte de energia para a espumação é a onda eletromagnética com frequência na região de micro-ondas e a solução salina foi utilizada como o objetivo de maior retenção de água e maior absorção de micro-ondas devido a presença de sal. Como pode ser visto na Fig. 7.8 (b), a amostra que apresentou melhor homogeneidade de forma e maior fator de redução de densidade, aproximadamente 8,5 vezes, foi a amostra de amido de trigo com solução salina como agente plastificante. Para esta espuma foram realizados ensaios de microscopia óptica, ver Fig. 7.8 (c) e (d), e foi verificado a presença de células fechadas e bem definidas. O motivo deste melhor desempenho ainda é objeto de estudo, porém sugerimos que este melhor desempenho seja procedente de uma possível maior porcentagem de amilopectina neste tipo de amido. Realizando uma estimativa da viabilidade econômica entre as bandejas tradicionais de poliestireno (XPS) de 4g e de amido biodegradável obteve-se uma paridade de custos indicando que produzir bandejas utilizando amido biodegradável tem potencial para ser economicamente viável.

No entanto, as espumas de amido desenvolvidas apresentaram baixas propriedades mecânicas, em especial baixa resistência a flexão, em decorrência da alta densidade de poros e baixa densidade de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas e apresentaram alto caráter hidrofílico ocasionando o colapso da estrutura celular da espuma. Como potencial solução para os problemas acima citados, sugeriu-se a adição de baixas porcentagens de borracha natural vulcanizada, entre 1 e 5%, para não reduzir significativamente o caráter biodegradável das espumas e, contudo, uma porcentagem suficiente para aumentar a resistência mecânica e reduzir o caráter hidrofílico das espumas biodegradáveis. A borracha natural ativada foi adicionada junto ao amido plastificado antes do processo de espumação para que ambos os processos, vulcanização e espumação, ocorressem concomitantemente.

A imagem das amostras de amido plastificado puro (a), amido plastificado com 1% (b), 3% (c) e 5% (d) de borracha natural vulcanizada estão mostradas na Figura 7.9. Na parte inferior direita de cada imagem estão seus respectivos testes para determinar o ângulo de contato médio (θ_c), ângulo entre um plano tangente a gota do líquido e o plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado. A imagem da gota foi registrada após 30 s de deposição. O ensaio de hidrofiliicidade foi realizado em colaboração o Laboratório de

Materiais de Eletroquímica e Materiais Nanoestruturados - LEMN, Universidade Federal do ABC, liderado pela Profa. Dra. Mariselma Ferreira.

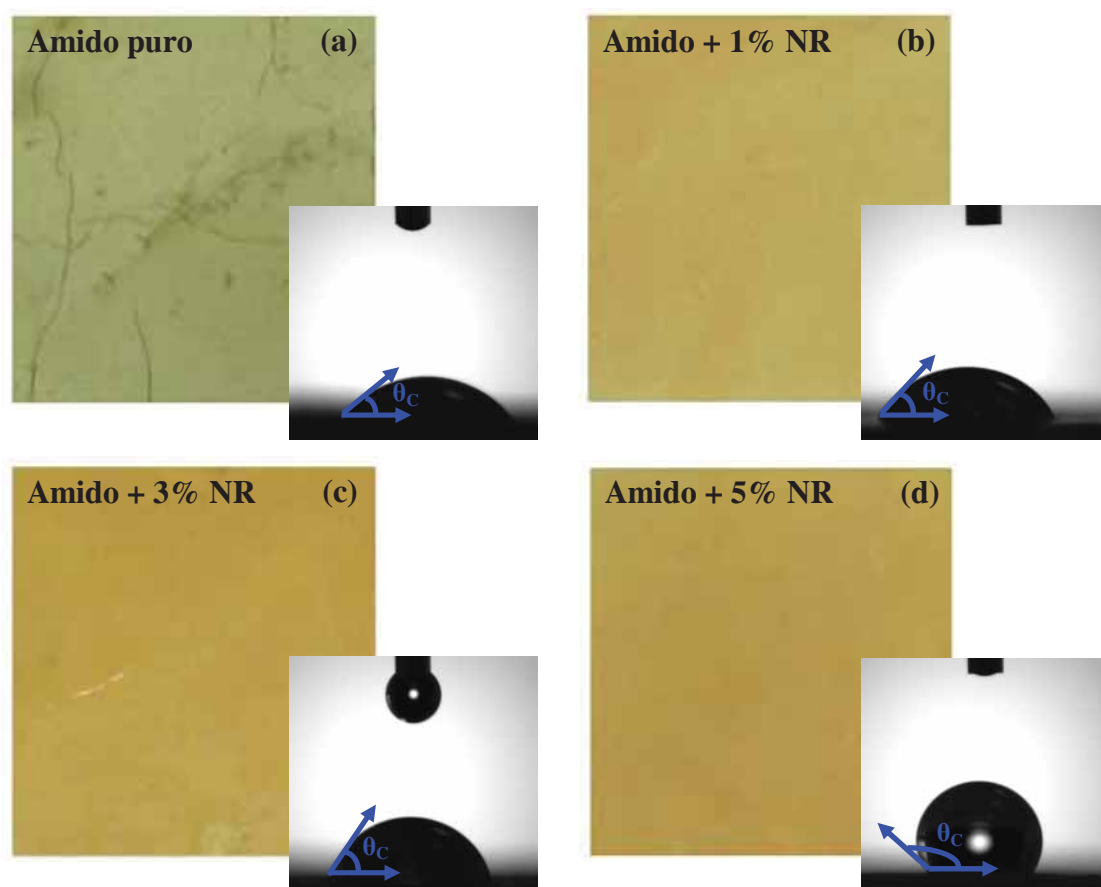


Figura 7.9. Imagem das amostras de amido plastificado puro (a), amido plastificado com 1% (b), 3% (c) e 5% (d) de borracha natural vulcanizada. Em detalhe na parte inferior direita de cada imagem estão seus respectivos testes para determinar o ângulo de contato médio (θ_C). Crédito: Próprio autor.

Os valores para os parâmetros ângulo de contato médio, classificação da amostra*, Módulo de Young (kPa) e a Tensão de Ruptura (MPa) para as amostras de amido plastificado puro e amido reforçado com concentrações entre 1 e 5% de borracha natural vulcanizada (NR) estão listados na Tabela 7.3.

* **Ângulos de contato (θ_C) de líquidos com superfícies sólidas.** 1° Caso: se $\theta_C = 0^\circ$, então a superfície é perfeitamente molhante ou altamente hidrofílica; 2° Caso: se $0^\circ < \theta_C \leq 90^\circ$, então a superfície é predominantemente molhante ou hidrofílica; 3° Caso: se $90^\circ < \theta_C < 180^\circ$, então a superfície é predominantemente não-molhante ou hidrofóbica; e 4° Caso: se $\theta_C = 180^\circ$, então a superfície é não-molhante ou altamente hidrofóbica.

Tabela 7.3. Lista de valores para os parâmetros Ângulo de Contato Médio ($^{\circ}$), Módulo de Young (kPa) e a Tensão de Ruptura (MPa) para as amostras de amido plastificado puro e amido reforçado com concentrações entre 1 e 5% de borracha natural vulcanizada.

Amostras	Ensaio de molhamento		Ensaio mecânico	
	Ângulo de contato θ_c ($^{\circ}$)	Classificação da amostra	Módulo de Young (kPa)	Tensão de ruptura (MPa)
Amido Puro (valor de referência)	43	Predominantemente molhante ou hidrofílica	107 $\pm$ 3%	3,0 $\pm$ 7%
Amido + 1% NR	52 (+ 21%)	Predominantemente molhante ou hidrofílica	101 $\pm$ 1% (- 6%)	2,7 $\pm$ 7% (- 10%)
Amido + 3% NR	60 (+ 40%)	Predominantemente molhante ou hidrofílica	97 $\pm$ 5% (- 9%)	3,1 $\pm$ 7% (+ 4%)
Amido + 5% NR	120 (+ 179%)	Predominantemente não-molhante ou hidrofóbica	114 $\pm$ 2% (+ 7%)	3,1 $\pm$ 7% (+ 4%)

De acordo com a Fig. 7.9 e com os dados listados na Tab. 7.3, identifica-se visualmente a diferença de coloração entre a amostra de amido plastificado puro e as amostras de amido plastificado reforçados com borracha natural vulcanizada (1, 3 e 5%) independentemente da concentração utilizada indicando que o processo de mistura mecânica entre os componentes foi satisfatório. Destaca-se ainda que, a adição de borracha natural vulcanizada ao amido plastificado produziu um significativo incremento no valor do ângulo de contato indicando uma mudança na interação entre a água e a superfície da amostra culminando em um caráter hidrofóbico para a amostra de amido com 5% de NR. Para a mesma amostra, amido com 5% de NR, os valores dos parâmetros Módulo de Young e Tensão a Ruptura apresentaram pequenos aumentos, 7% e 4%, respectivamente, que somente ensaios com o material espumado permitirá concluir se são aumentos suficientes. Testes futuros vislumbram o ajuste dos parâmetros de espumação com os parâmetros de vulcanização para a obtenção de uma bandeja de amido biodegradável com satisfatória propriedade mecânica e caráter hidrofóbico.



8º CAPÍTULO – CONCLUSÕES

8º CAPÍTULO – CONCLUSÕES

O Método Poliol Modificado foi utilizado na síntese química do óxido ferroelétrico niobato de potássio e estrôncio com estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e do óxido paramagnético ferrita de níquel zinco com estequiometria $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Fases cerâmicas monofásicas com tamanho médio de cristalito na escala nanométrica foram obtidas. Utilizando ensaios de FTIR e Raman investigou-se a presença das ligações químicas características de cada fase cerâmica e utilizando DRX, TEM e AFM foi possível determinar, principalmente, o tamanho médio de cristalito e parâmetros de superfície das partículas.

Foi desenvolvido e empregado um método para a preparação dos compósitos e nanocompósitos funcionais e multifuncionais a base de borracha natural vulcanizada fundamentado na mistura a seco dos constituintes por meio de um misturador de câmara aberta ou calandra. Um sistema de vulcanização a base de enxofre (S_8) apropriado para borracha natural e nanopartículas cerâmicas foi utilizado. Através de ensaios de reologia foi possível determinar o tempo ótimo (t_{90}) e velocidade percentual média (CRI) de vulcanização para os nanocompósitos e identificar o nível de influência da inserção de nanopartículas nestes parâmetros.

A estabilidade térmica das amostras foi determinada via ensaios termogravimétricos e uma maior estabilidade térmica foi obtida para os nanocompósitos frente a borracha natural vulcanizada em decorrência do diferente grau de reticulação causado pela inserção de nanopartículas na cadeia polimérica e redução da condutividade térmica devido a interface partícula/polímero. A partir dos ensaios de DSC foi determinada a temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras e, para baixas concentrações, observou-se um abrupto incremento na T_g possivelmente associado ao fenômeno de *stress-induced crystalization* seguida de uma redução e estabilização deste parâmetro. Após esta estabilização, os nanocompósitos ferroelétricos NR/KSN apresentaram maiores valores de T_g que os nanocompósitos magnéticos NR/NZF evidenciando que este parâmetro é mais sensível às características estruturais das nanopartículas, tais como, área de superfície, microdeformação e caráter amorfo do material.

A partir dos ensaios mecânicos foi identificado um aumento da rigidez e uma consequente redução nos parâmetros de ruptura para os nanocompósitos em relação a borracha natural vulcanizada devido a adição das nanopartículas cerâmicas. Contudo, salienta-se que tais decréscimos não limitam a utilização desses materiais em aplicações tradicionais. Sugerimos que estas reduções estariam associadas com o efeito combinado da

redução da mobilidade das cadeias poliméricas produzidas pela inserção de nanocargas com atividade superficial e redução do grau de reticulação da matriz polimérica. Influência da área superficial, dimensionada a partir da razão área superficial/volume, sobre os ensaios tensão/deformação e tensão/compressão foi identificada e atribuída a efeitos de diferença de condutividade térmica, uma vez que interface partícula/polímero exerce significativa influência sobre tal parâmetro.

O desenvolvimento de quatro potenciais aplicações para os compósitos e nanocompósitos a base de borracha natural vulcanizada foi iniciado e os resultados preliminares são encorajadores. A saber: (i) Modulação das propriedades mecânicas dos nanocompósitos utilizando campo magnético; (ii) Utilização dos nanocompósitos ferroelétricos e paramagnéticos como agentes de modulação do desenvolvimento de colônias de parasitas da *Leishmaniose brasiliense*; (iii) Emprego de uma nova metodologia de espumação/vulcanização para borracha natural vulcanizada; e (iv) Espumas de amido biodegradável para produção de bandejas para o setor alimentício reforçadas por borracha natural vulcanizada.



9º CAPÍTULO – PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

9º CAPÍTULO – PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

a) Dar continuidade ao desenvolvimento, aprimoramento e aplicação das quatro potenciais aplicações para os compósitos e nanocompósitos a base de borracha natural vulcanizada iniciadas neste trabalho por meio de interações científicas inter e multidisciplinares;

b) Buscar parcerias com o setor privado para o licenciamento da patente, transferência e aplicação da tecnologia desenvolvida em área ligadas a ciência, tecnologia e inovação, como por exemplo, na área de telefonia e comunicação ou na área de biotecnologia;

c) Aprimorar os nanocompósitos desenvolvidos para serem utilizados como bloqueadores de interferência eletromagnética (*electromagnetic interference shielding*), em específico, aumentar a condutividade elétrica superficial e aumentar a quantidade de cargas capazes de interagir com o campo eletromagnético da radiação incidente;

d) Desenvolver novos nanocompósitos a base de borracha natural, porém utilizando nanopartículas que exibam diferentes propriedades elétricas e magnéticas, tais como, materiais piezelétricos e piroelétricos. Pretende-se testar principalmente os materiais multiferróicos como, por exemplo, hexaferritas e PbZnTiO_3 (PZT) que apresentam sensibilidade elétrica e magnética simultaneamente;

e) Realizar estudos de correção entre as propriedades mecânicas e as propriedades elétricas e dielétricas dos nanocompósitos em baixas frequências, menores que 1 kHz, uma vez que neste intervalo de frequência espera-se a coincidência entre parâmetros mecânicos, elétricos e dielétricos;

f) Explorar mais detalhadamente os estudos biológicos realizados contra os parasitas da *Leishmaniose* e estender tais estudos as bactérias, fungos, vírus, insetos e vermes. Em específico, explorar os mecanismos de interação entre o material biológico e as nanopartículas e nanocompósitos;

g) Desenvolver novas rotas de preparação para espumas biodegradáveis de amido termoplástico reforçadas com borracha natural vulcanizada visando melhorar as propriedades mecânicas e a característica hidrofóbica das espumas sem reduzir significativamente o atributo biodegradável das espumas.



10º CAPÍTULO – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

10º CAPÍTULO – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DURSUN, S.; ALKOY, S. Processing, structural and electrical properties of textured potassium strontium niobate ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) piezoceramic fibers. **Adv. Mater. Res.**, v.445, p.481, (2012).
- [2] HEE, A. C. et al. Preparation of nickel zinc ferrite by electrophoretic deposition. **J. Electrochem. Soc.**, v.159, p.E18, (2012).
- [3] LOTTI, C. et al. Extensional rheology of raw natural rubber from new clones of *Hevea brasiliensis*. **J. Polym. Eng. Sci.**, v.52, p.139, (2012).
- [4] PEARSON, C. H.; CORNISH, K.; RATH, D. J. Extraction of natural rubber and resin from guayule using an accelerated solvent extractor. **Ind. Crops Prod.**, v.43, p.506, (2013).
- [5] AGOSTINI, D. L. S.; CONSTANTINO, C. J. L.; JOB, A.E. Thermal degradation of both latex and latex and cast films forming membranes. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v.91, p.703, (2008).
- [6] YUAN, S. et al. A ferroelectric tunnel junction based on the piezoelectric effect for non-volatile nanoferroelectric devices. **J. Mater. Chem. C**, v.1, p.418, (2013).
- [7] KATZ, H. E.; HUANG, J. Thin-film organic electronic devices. **Annu. Rev. Mater. Res.**, v.39, p.71, (2009).
- [8] LI, J. et al. Refractive indices of liquid crystals for display applications. **J. Disp. Technol.**, v.1, p.51, (2005).
- [9] DURSUN, S.; ALKOY, S. Electrical properties of 1–3 piezocomposites prepared from textured $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) ceramic fibers. **Ferroelectr.**, v.420, p.12, (2011).
- [10] WAQAS, H. et al. Nanograin Mn–Zn ferrite smart cores to miniaturize electronic devices. **Ceram. Int.**, v.38, p.1235, (2012).
- [11] HARRIS, V. G. et al. Recent advances in processing and applications of microwave ferrites. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.321, p.2035, (2009).
- [12] GHEISARI, K. et al. Comparative studies on the structure and magnetic properties of ni–zn ferrite powders prepared by glycine-nitrate auto-combustion process and solid state reaction method. **J. Supercond. Nov. Magn.**, v.26, p.477, (2013).
- [13] SUNNY, V. et al. A flexible microwave absorber based on nickel ferrite nanocomposite. **J. Alloys and Comp.**, v.489, p.297, (2010).
- [14] ZAH. S. Synthesis, permeability and microstructure of the optimal nickel-zinc ferrites by sol-gel route. **J. Electromagn. Anal. App.**, v.2, p.56, (2010).
- [15] SHARMA, S. et al. Influence of Zn substitution on structural, microstructural and dielectric properties of nanocrystalline nickelferrites. **Mater. Sci. Eng., B.**, v.167, p.189, (2010).
- [16] SIMÕES, A. N. et al. Obtenção de Ferritas Ni-Zn por reação de combustão e método Pechini. **Rev. Eletr. Mat. Proc.**, v.4, p.26, (2009).

- [17] KONG, L. B. et al. Recent progress in some composite materials and structures for specific electromagnetic applications. **Int. Mater. Rev.**, v.xx, p.xx, (2013).
- [18] DAIGLE, A. et al. Structure, morphology and magnetic properties of $\text{Mg}_{(x)}\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites prepared by polyol and aqueous co-precipitation methods: a low-toxicity alternative to $\text{Ni}_{(x)}\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites. **Nanotechnol.**, v.22, p.305708, (2011).
- [19] FELDMAN, C. Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials. **Solid State Sci.**, v.7, p.868, (2005).
- [20] XU, Y.; HUANG, G.; LONG, H. Synthesis of lanthanum aluminate via the ethylenediaminetetraacetic acid gel route. **Ceram. Int.**, v.29, p.837, (2003).
- [21] LANFREDI, S.; CARDOSO, C. X.; NOBRE, M. A. L. Crystallographic properties of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. **Mater. Sci. Eng., B**, v.112, p.139, (2004).
- [22] MA, R. et al. Synthesis, characterization and electromagnetic studies on nanocrystalline nickel-zinc ferrite by polyacrylamide gel. **J. Mater. Sci. Technol.**, v.24, p.419, (2008).
- [23] TRABELSI, S.; ALBOUY, P. A.; RAULT, J. Stress-induced crystallization around a crack tip in natural rubber. **Macromolecules**, v.35, p.10054, (2002).
- [24] OZBAS, B. et al. Strain-induced crystallization and mechanical properties of functionalized graphene sheet-filled natural rubber. **J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.**, v.50, p.718, (2012).
- [25] LI, Z. et al. Metal catalyst residues in carbon nanotubes decrease the thermal stability of carbon nanotube/silicone composites. **Carbon**, v.49, p.4138, (2011).
- [26] MALINI, K. A.; KURIAN, P.; ANANTHARAM, M. R. Loading dependence similarities on the cure time and mechanical properties of rubber ferrite composites containing nickel zinc ferrite. **Mater. Lett.**, v.57, p.3381, (2003).
- [27] Departamento de Ciência e Tecnologia, Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos, Ministério da Saúde. Doenças negligenciadas: Estratégias do Ministério da Saúde. **Rev. Saúde Pública**, v.44, p.200, (2010).
- [28] FERREIRA, M. et al. Angiogenic properties of natural rubber latex biomembranes and the serum fraction of *Hevea Brasiliensis*. **Braz. J. Phys.**, v.39, p.564, (2009).
- [29] ZHOU, J.; SONG, J.; PARKER, R. Microwave-assisted moulding using expandable extruded pellets from wheat xours and starch. **Carbohydr. Polym.**, v.69, p.445, (2007).
- [30] ZHANG, J. et al. Aspects of the electrocaloric behavior of ferroelectric thin films: a review of the predictions of the landau-ginzburg theory. **Integ. Ferroelec.**, v.125, p.168, (2011).
- [31] ARLT, G.; HENNINGS, D.; WITH, G. Dielectric properties of fine grained barium titanate ceramics. **J. Appl. Phys.**, v.58, p.1619, (1985).

- [32] ZHAO, Z. et al. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics. **Phys. Rev. B**, v.70, p.024107, (2004).
- [33] BELLUCCI, F. S. **Caracterização dielétrica de partículas nanométricas e nanoestruturadas de óxido de niobato da família tetragonal tungstênio bronze com estequiometria KSr₂Nb₅O₁₅**. 2008. 158f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2008. Disponível em: <<http://www2.fc.unesp.br/BibliotecaVirtual/DetalhaDocumentoAction.do?idDocumento=217>>. Acesso em: 30/03/2013.
- [34] LANFREDI, S. et al. Síntese e Caracterização Estrutural do Niobato de Potássio e Estrôncio com Estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze (TTB). **Cerâmica**, v.51, p.151, (2005).
- [35] LANFREDI, S. Structural characterization and Curie temperature determination of a sodium strontium niobate ferroelectric nanostructured powder. **J. Solid State Chem.**, v.184, p.990, (2011).
- [36] ROTARU, A. et al. Origin and stability of the dipolar response in a family of tetragonal tungsten bronze relaxors. **Phys. Rev. B**, v.83, p.184302, (2011).
- [37] DAS, P. S. et al. Electrical properties of Li₂BiV₅O₁₅ ceramics. **Physica B**, v.395, p.98, (2007).
- [38] BEHERA, B.; NAYAK, P.; CHOUDHARY, R. N. P. Structural and impedance properties of KBa₂V₅O₁₅ ceramics. **Mater. Res. Bull.**, v.43, p.401, (2008).
- [39] DAS, P. S.; CHOUDHARY, R. N. P.; SAMANTRAY, B. K. Diffuse ferroelectric phase transition in Na₂Pb₂Nd₂W₂Ti₄Nb₄O₃₀ ceramic. **J. Alloys Compd.**, v.448, p.32, (2008).
- [40] BEHERA, B.; NAYAK, P.; CHOUDHARY, R. N. P. Structural, dielectric and electrical properties of NaBa₂X₅O₁₅ (X=Nb and Ta) ceramics. **Mater. Lett.**, v.59, p.3489, (2005).
- [41] SPALDIN, N. A. **Magnetic materials: Fundamentals and device applications**. Cambridge University Press, 2003. 224p.
- [42] LI, X. S. et al. Synthesis and applications of functionalized magnetic materials in sample preparation. **Trends Anal. Chem.**, v.xx, p.xx, (2013).
- [43] BHISE, B. V. et al. X-ray infrared and magnetization studies on Mn substituted Ni–Zn ferrites. **Mat. Scien. Lett.**, v.10, p.922, (1991).
- [44] PESSOA, F. **Síntese e caracterização de ferrita de níquel e zinco nanocristalina por combustão, para aplicação em compósito elastomérico e absorvedores de micro-ondas**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

- [45] 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.** 2011, 269f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2011. Disponível em: [<http://www2.fc.unesp.br/BibliotecaVirtual/DetalhaDocumentoAction.do?idDocumento=365#>](http://www2.fc.unesp.br/BibliotecaVirtual/DetalhaDocumentoAction.do?idDocumento=365#>). Acesso em: 30/03/2013.
- [46] SUN, Y. et al. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO_3 with ethylene glycol in the presence of seeds and poly (vinyl pyrrolidone). **Chem. Mater.**, v.14, p.4736, (2002).
- [47] CARRAHER JR, C. E. **Polymer chemistry: an introduction.** 4. ed. Oxford University Press, 1996. 348p.
- [48] MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**, 2. ed. Edgar Blücher, 2009. Capítulo 1.
- [49] COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Aspectos históricos da vulcanização. **Polím. Ciên. e Tecnol.**, v.13, p.125, (2003).
- [50] WITITSUWANNAKUL, R. et al. A rubber particle protein specific for Hevea latex lectin binding involved in latex coagulation. **Phytochemistry**, v.69, p.1111, (2008).
- [51] RIPPEL, M. M.; BRAGANÇA, F. C. Borracha natural e nanocompósitos com argila. **Quím. Nova**, v.32, p.818, 2009.
- [52] HASMA, H. Lipids associated with rubber particles and their possible role in mechanical stability of latex concentrates. **J. Nat. Rubber. Res.**, v.62, p.105, 1991.
- [53] AGOSTINI, D. L. S. **Caracterização do látex e da borracha natural que estimulam a angiogênese.** 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2008. Disponível em: <http://www2.fc.unesp.br/BibliotecaVirtual/DetalhaDocumentoAction.do?idDocumento=242> >. Acesso em: 30/03/2013.
- [54] COCKBAIN, E. G.; PHILPOTT, M. W. **Colloidal properties of latex. in: the chemistry and physics of rubber-like substances.** London: Maclaren and Sons, p.73, 1963.
- [55] SETHURAJ, M. R.; MATHEW, N. M. Natural rubber. biology, cultivation and technology. **Elsevier Science**, v.45, p.233, 1994.
- [56] KONGKAEW, C. S. et al. Creaming of skim natural rubber latex with chitosan derivatives. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.115, p.1022, 2009.
- [57] RIPPEL, M. M. **Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural.** 2005, Tese (Doutorado em Ciências na área de Físico- Química) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química - UNICAMP – Campinas, SP, 2005.
- [58] DATTA, R. N. Rubber Curing Systems, **ISBN 1-85957-326-6, Chemtec Publish**, 2002. 150p.

- [59] GRISON, E. C.; HOINACKI, E.; MELLO, J. B. **Curso de tecnologia da borracha**. Associação Brasileira de Química, 1984, 263p.
- [60] ORIAKHI, C. O. Polymer nanocomposition approach to advanced materials. **J. Chem. Educ.**, v.77, p.1138, 2000.
- [61] SCHEXNAILDER, P.; SCHMIDT, G. Nanocomposite polymer hydrogels. **Colloid Polym Sci.**, v.287, p.1, 2009.
- [62] CALEBRESE, C. et. al. A review on the importance of nanocomposite processing to enhance electrical insulation. **IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.**, v.18, p.938, 2011.
- [63] ZHOU, K. et al. Dielectric response and tunability of a dielectric-paraelectric composite. **Appl. Phys. Lett.**, v.93, p.102908, 2008.
- [64] ISMAIL, H. et al. Properties of ferrite-filled natural rubber composites. **Polym. Plast. Technol. Eng.**, v.46, p.641, 2007.
- [65] MALINI, K. A. et al. Magnetic and processability studies on rubber ferrite composite based on natural rubber and mixed ferrite. **J. Mater. Sci.**, v.36, p.5551, 2001.
- [66] NOBRE, M. A. L. **Varistores a Base de ZnO Obtidos a Partir das Fases ZnSb_2O_6 e $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$: Correlação entre as Fases, Microestrutura e Propriedades Elétricas**. 1999, 203f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, 1999.
- [67] BELLUCCI, F. S. et al. **Método de produção de nanocompósitos funcionais e produtos obtidos**. Pedido de depósito de Patente n° BR102012005278-4, 2012 e extensão internacional n° PCT/BR 2013/000063, 2013.
- [68] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. **FullProf: A Program for Rietveld refinement and Pattern Matching Analysis**. Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting, Toulouse, France, v.127, 1990.
- [69] **JCPDS: Diffraction Data Base**. Newton Square: International for Diffraction Data, CD-ROM, 1999.
- [70] NUFFIELD, E. W. **X-ray diffraction methods**. New York: John Wiley & Sons, 147, 1986.
- [71] KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. **Anal. Chem.**, v.29, p.1702, 1957.
- [72] MAHMOUD, K. H.; MAKLED, M. H. Infrared Spectroscopy and Thermal Stability Studies of Natural Rubber-Barium Ferrite Composites. **Adv. Chem. Eng. Sci.**, v.2, p.350, 2012.
- [73] GENT, A. N. On the relation between indentation hardness and Young's modulus. **Int. Rub. Inst. Transact.**, v.34, p.46, 1958.
- [74] MORAES, J. et al. *Schistosoma mansoni*: In vitro schistosomicidal activity of pipartine. **Exp. Parasitol.**, v.127, p.357, (2011).

- [75] EL-SAYED, A. M. Influence of zinc content on some properties of Ni–Zn ferrites. **Ceram. Int.**, v.28, p.363, 2002.
- [76] CLARKE, R.; SIAPKAS, D. Temperature dependent Raman spectra of ferroelectric potassium strontium niobate. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v.8, p.377, 1975.
- [77] XIA, H. R.; YU, H.; YANG, H. Raman and infrared reflectivity spectra of potassium lithium niobate single crystals. **Phys. Rev. B.**, v.55, p.14892, 1997.
- [78] THIBEAU, R. J.; BROWN, C. W.; HEIDERSBACH, R. H. Raman Spectra of possible corrosion products of iron. **Appl. Spectrosc.**, v.32, p.532, 1978.
- [79] GRAVES, P. R.; JOHNSTON, C.; CAMPANIELLO, J. J. Raman scattering in spinel structure ferrites. **Appl. Spectrosc.**, v.23, p.1651, 1988.
- [80] DESMOND, K. W.; WEEKS, E. R. Random close packing of disks and spheres in confined geometries. **Phys. Rev. E**, v.80, p.051305, 2009.
- [81] JAMAL, E. M. A. et al. On the magnetic, mechanical and rheological properties of rubber-nickel nanocomposites. **Polym. Bull.**, v.64, p.907, 2010.
- [82] LANFREDI, S. Thermistor behaviour and electricconduction analysis of Ni-doped niobate ferroelectric: the role of multiple β parameters. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v.45, p.435302, 2012.
- [83] MA, R. et al. Synthesis, characterization and electromagnetic studies on nanocrystalline nickel-zinc ferrite by polyacrylamide gel. **J. Mater. Sci. Technol.**, v.24, p.419, 2008.
- [84] MORRISON, S. A. et al. Magnetic and structural properties of nickel zinc ferrite nanoparticles synthesized at room temperature. **J. Appl. Phys.**, v.95, p.6392, 2004.
- [85] CHATTERJEEA, A. et al. Synthesis of nanocrystalline nickel-zinc ferrite by the sol-gel method. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.127, p.214, 1993.
- [86] SEPELÁK, V. Mechanically induced cation redistribution in ZnFe_2O_4 and its thermal stability. **Physica B**. v.234, p.617, 1997.
- [87] JAMAL, E. M. A. et al. Synthesis of nickel–rubber nanocomposites and evaluation of their dielectric properties. **Mater. Sci. Eng., B.**, v.156, p.24, 2009.
- [88] WOO, K. et al. Easy synthesis and magnetic properties of iron oxide nanoparticles. **Chem. Mater.**, v.16, p.2814, 2004.
- [89] LIU, Y.; SELLMYER, D. J.; SHINDO, D. **Handbook of advanced magnetic materials: Nanostructural Effects**. 1. ed. Tsinghua University Press, Springer, 2006.
- [90] DALL'ANTONIA, A. C. et al. Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. **Polím. Ciên. e Tecnol.**, v.19, p.63, 2009.
- [91] CORNELL, S. W.; KOENING. J. L. Ramam spectra of polyisoprene rubbers. **Macromolecules**, v.2, p.546, 1969.

- [92] SZUNDERS, R. A.; SMITH, D. C. Infra-red spectra and structure of hevea and gutta elastomers. **J. App. Phys.**, v.20, p.953, 1949.
- [93] FUJITA, J. et al. Infrared spectra of metal chelate compounds. VI. A normal coordinate treatment of oxalato metal complexes. **J. Chem. Phys.**, v.36, p.324, 1961.
- [94] WEST, Y. D.; HENDRA, P. J.; HEALY, A. M. A Fourier-transform Raman study of the strain-induced crystallization and cold crystallization of natural rubber. **Polymer**, v.37, p.4009, 1996.
- [95] EL-NASHAR, D. E.; MANSOUR, S. H.; GIRGIS, E. Nickel and iron nano-particles in natural rubber composites. **J. Mater. Sci.**, v.41, p.5359, 2006.
- [96] JAMAL, E. M. A. et al. Effect of nickel nanofillers on the dielectric and magnetic properties of composites based on rubber in the X-band. **Appl. Phys.**, v.97, p.157, 2009.
- [97] AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. Nanocomposite Science and Technology. **Wiley CVH**, p.36, 2003.
- [98] JOB, A. E. et al. Effect of natural rubber latex on the conducting state of polyaniline blends determined by Raman spectroscopy. **J. Raman Spectrosc.**, v.34, p.831, 2003.
- [99] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley & Sons, 1974.
- [100] TERUYA, M. Y. **Blendas condutoras elétricas obtidas a partir do látex de seringueira *havea brasiliensis* com polianilina**. 2003, 108f. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- [101] MATHEW, A. P.; PACKIRISAMY, S.; THOMAS, S. Studies on the thermal stability of natural rubber/polystyrene interpenetrating polymer networks: thermogravimetric analysis. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.72, p.423, 2001.
- [102] SALAEH, S. et al. Ceramic/natural rubber composites: influence types of rubber and ceramic materials on curing, mechanical, morphological, and dielectric properties. **J. Mater. Sci.**, v.46, p.1723, 2011.
- [103] PSARRAS, G. C.; MANOLAKAKI, E.; TSANGARIS, G. M. Electrical relaxations in polymeric particulate composite of epoxy resin and metal particles. **Composites: Part A**, v.33, p.375, 2002.
- [104] SILVA, M. J. **Preparação e caracterização elétrica do compósito de poliuretano/negro de fumo**. 2009, Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2009.
- [105] YU, Y. **Ferroelectric materials and their applications**. 1. ed. North Holland, 392p, 1991.
- [106] LU, H. M.; ZHENG, W. T.; JIANG, Q. Saturation magnetization of ferromagnetic and ferrimagnetic nanocrystals at room temperature. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v.40, p.320, 2007.

- [107] EL-HILO, M.; BSOUL, I. Interaction effects on the coercivity and fluctuation field in granular powder magnetic systems. **Physica B**, v.389, p.311, 2007.
- [108] KALETA, J.; KRÓLEWICZ, M.; LEWANDOWSKI, D. Magnetomechanical properties of anisotropic and isotropic magnetorheological composites with thermoplastic elastomer matrices. **Smart Mater. Struct.**, v.20, p.085006, 2011.
- [109] DEVORAK, G.; ROVID-SPICKLER, A.; ROTH, J. A. **Handbook for zoonotic diseases of companion animals Interaction effects on the coercivity and fluctuation field in granular powder magnetic systems.** Bayer Healthcare Animal Heath, ISBN 0-9745525-6-9, 2008.
- [110] GARCIA, N. G. **Preparação e caracterização de compósitos expandidos obtidos a partir de raspa de couro com borracha natural.** Relatório de Iniciação Científica - FAPESP, proc. n° 2010/09268-8, 2011.
- [111] NAJIB, N. N. et al. Correlation between the acoustic and dynamic mechanical properties of natural rubber foam: Effect of foaming temperature. **Mater. Des.**, v.32, p.505, 2011.
- [112] DELANY, M. E.; BAZLEY, E. N. Acoustical properties of fibrous absorbent materials. **Appl. Acoustics**, v.3, p.105, 1970.
- [113] Associação Brasileira da Indústria do Plástico - ABIPLAST. Disponível em: <www.abiplast.org.br> e <http://file.abiplast.org.br/download/perfil_2011_site.pdf>. Acessado em 21/02/2013.
- [114] ISO 14855-1. **Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions - Method by analysis of evolved carbon dioxide -- Part 1: General method**, 2005.
- [115] ISO 14855-2. **Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions - Method by analysis of evolved carbon dioxide - Part 2: Gravimetric measurement of carbon dioxide evolved in a laboratory-scale test**, 2007.



APÊNDICES

APÊNDICE A: Nanocompósitos Preparados

Tabela 1.A. Composição em massa de cada componente utilizado na preparação dos nanocompósitos desenvolvidos nesse trabalho.

Código	Borracha Vulcanizada					Nanopartículas	Nanopartículas
	Borracha Natural	Óxido de Zinco	Ácido Estéarico	Enxofre	2-Mercapto-benzotiazol	NZF	KSN
NR	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 Ferroelétricos							
NR/KSN 1phr	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)
NR/KSN 2phr	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)
NR/KSN 3phr	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)
NR/KSN 4phr	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)
NR/KSN 5phr	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)
NR/KSN 10phr	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)
NR/KSN 20phr	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)
NR/KSN 50phr	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)
Nanocompósitos Funcionais Magnéticos							
NR/NZF 1phr	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)	-
NR/NZF 2phr	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)	-
NR/NZF 3phr	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)	-
NR/NZF 4phr	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)	-
NR/NZF 5phr	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)	-
NR/NZF 10phr	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)	-
NR/NZF 20phr	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)	-
NR/NZF 50phr	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)	-
Nanocompósitos Multifuncionais Ferroelétrico/Magnéticos							
NR KSN/NZF 1phr	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)	1 phr ou (0,90%p)	1 phr ou (0,90%p)
NR KSN/NZF 2phr	100 phr ou (87,72%p)	4 phr ou (3,51%p)	3 phr ou (2,63%p)	2 phr ou (1,80%p)	1 phr ou (0,87%p)	2 phr ou (1,76%p)	2 phr ou (1,76%p)
NR KSN/NZF 3phr	100 phr ou (86,21%p)	4 phr ou (3,45%p)	3 phr ou (2,59%p)	2 phr ou (1,72%p)	1 phr ou (0,86%p)	3 phr ou (2,59%p)	3 phr ou (2,59%p)
NR KSN/NZF 5phr	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)	5 phr ou (4,17%p)	5 phr ou (4,17%p)
NR KSN/NZF 10phr	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)	10 phr ou (7,69%p)	10 phr ou (7,69%p)
NR KSN/NZF 20phr	100 phr ou (66,67%p)	4 phr ou (2,67%p)	3 phr ou (2,00%p)	2 phr ou (1,33%p)	1 phr ou (0,67%p)	20 phr ou (13,33%p)	20 phr ou (13,33%p)

APÊNDICE B: Principais atividades realizadas pelo discente

1º. Realização dos créditos do Mestrado e doutorado

Durante a realização do mestrado e doutorado foram cursadas 10 disciplinas entre obrigatórias e optativas atendendo as normas do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia – POSMAT/UNESP e totalizando 104 créditos ou 1560 horas. Abaixo as disciplinas cursadas:

- 1º **Disciplina:** Ciência de Materiais – I;
- 2º **Disciplina:** Ciência de Materiais – II;
- 3º **Disciplina:** Processamento de Materiais – I;
- 4º **Disciplina:** Processamento de Materiais – II;
- 5º **Disciplina:** Ciência e Tecnologia de Filmes Finos;
- 6º **Disciplina:** Biomateriais;
- 7º **Disciplina:** Método Térmicos de Análises (PG-Química/Ibilce);
- 8º **Disciplina:** Materiais na Sociedade;
- 9º **Disciplina:** Propriedade e Caracterização de Polímeros;
- 10º **Disciplina:** Tópicos em Caracterização de Materiais.

2º. Realização de Estágio no Exterior: Universidad de Valladolid - UVa/Espanha

Visando complementar os resultados e discussões do projeto no Brasil foi realizado no período de 15/09/2010 e 31/08/2011 um estágio de pesquisa no exterior junto a Universidad de Valladolid – UVa/Espanha no Departamento de Física de la Materia Condensada sob a co-orientação do Prof. Dr. José António de Saja Saéz. Durante o estágio foi desenvolvido o projeto intitulado **“Preparação e caracterização de nanocompósitos multifuncionais obtidos com nanopartículas ferroelétricas e paramagnéticas em filmes de borracha natural”**. O estágio no exterior foi financiado através do Programa de Doutorado com Estágio No Exterior – PDEE da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, processo BEX 5129/09-5. Em decorrência desta parceria e da realização satisfatória do estágio na UVa foi celebrado em comum acordo um convênio específico de co-tutela para a obtenção do título de doutor por ambas as instituições, UNESP processo nº 2065/46/01/11-FC-Ba e UVa processo nº 266019.

3º. Realização de Estágio no Exterior: University of Windsor - UW/Canadá e Massachusetts Institute of Technology - MIT/EUA.

Com o intuito de aprimorar a formação científica, ampliar as discussões em torno dos resultados obtidos e realizar novas caracterizações estruturais, morfológicas e magnéticas foi realizada no período de 01/09 a 20/12/2012 uma missão de trabalho junto ao Materials and Surface Science Group - MSSG da University of Windsor em Windsor/Canadá liderado pelo Prof. Dr. Ricardo Aroca e no período de 29/10 a 02/11/2012 foi realizada uma visita técnica ao Magnetic Materials and Devices Group coordenado pela Profa. Caroline Ross, do Massachusetts Institute of Technology - MIT, Cambridge, Massachusetts – EUA que contemplou o contato inicial entre os grupos de pesquisa, seminários e realização de ensaios magnéticos.

4º. Depósito de patente com extensão internacional

Os nanocompósitos de borracha natural vulcanizada produzidos com as nanopartículas magnéticas, bem como sua metodologia de preparação, foram avaliadas pelo setor da UNESP responsável pela proteção intelectual e inovação, Agência UNESP de Inovação/AUNI, quanto a potencialidade de aplicação industrial e caráter inovador e sendo sugerido o pedido de depósito da patente denominada: **“Método de produção de nanocompósitos funcionais e produtos obtidos”**. A patente sob responsabilidade técnica da AUNI foi depositada junto ao Instituto Nacional de Propriedade Intelectual em 09/03/2012 sob nº BR102012005278-4. Destaca-se ainda que em 06/03/2013 foi realizada a extensão internacional do pedido de patente sob nº PCT/BR 2013/000063.

5º. Participação em eventos científicos

- Internacionais:

I Inter. Conference on Material Science & Engineeringing, Chicago/USA, (2012).

7th International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures - ISAMN, Sorocaba/Brasil, (2012).

VIII Congreso Brasileño y III Panamericano de Análisis Térmico y Calorimetría, Campos do Jordão/Brasil, (2012).

Jornada sobre Materiales en Contacto con los Alimentos, Madri/Espanha, (2011).

Workshop: Materiales de Interes Tecnológico, Presidente Prudente/SP, (2010).

11th Inter. Conference on Advanced Materials - ICAM, Rio de Janeiro/RJ, (2009).

- Nacionais e Regionais:

III Workshop da Rede Nanobiomed, Parnaíba/PI, (2012).

54° Congresso Brasileiro de Cerâmica – CBC, Foz do Iguaçu/PR, (2010).

1 Workshop da Rede de Nanobiotecnologia em Filmes Finos, Atibaia/SP, (2010).

53° Congresso Brasileiro de Cerâmica – CBC, Guarujá/SP, (2009).

I Workshop Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica - INEO, Atibaia/SP, (2009).

17° Encontro da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, Araraquara/SP, (2009).

2° Reunião Técnica do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – POSMAT/UNESP, Bauru/SP, (2009).

XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP área EXATAS (Avaliador), São José do Rio Preto/RJ, (2009).

6°. Lista de trabalhos científicos publicados

- Artigos científicos publicados em revistas especializadas:

[1] – **F. S. Bellucci**, L. O. Salmazo, E. R. Budenberg, M. A. Rodríguez-Pérez, M. A. L. Nobre, A. E. Job. **Preparation and structural characterization of vulcanized natural rubber nanocomposites containing nickel-zinc ferrite nanopowders.** *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12, 2691, (2012), (Qualis CAPES A2).

[2] – S. Lanfredi, G. Palacio, **F. S. Bellucci**, C. V. Colin, M. A. L. Nobre. **Thermistor behaviour and electric conduction analysis of Ni-doped niobate ferroelectric: the role of multiple parameters.** *Journal of Physics. D, Applied Physics*, 45, 435302, (2012), (Qualis CAPES A1).

[3] – A. Lopez-Gil, **F. S. Bellucci**, M. Ardanuy, M. A. Rodríguez-Pérez, J. A. De Saja. **Almidón termoplástico celular reforzado con fibras naturales: Una opción bioderivada y biodegradable para el envasado de alimentos.** *Revista de Plasticos Modernos*, 104, 115, (2012).

- Artigo científico aceito para publicação em revista especializada:

[1] – **F. S. Bellucci**, E. R. Budenberg, M. A. L. Nobre, J. A. De Saja, R. F. Aroca, M. A. Rodríguez-Pérez, A. E. Job. **Mechanical properties of vulcanized natural rubber nanocomposites containing functional ceramic nanoparticles.** *Science of advanced materials*, (2013).

- Pedido de depósito de patente com extensão internacional:

[1] – **F. S. Bellucci**, L. O. Salmazo, E. R. Budemberg, M. A. L. Nobre, A. E. Job. **“Método de produção de nanocompósitos funcionais e produtos obtidos”**. Patente depositada junto ao INPI em 09/03/2012 sob nº BR102012005278-4 com extensão internacional realizada em 06/03/2013 sob nº PCT/BR 2013/000063.

- Capítulos de livro publicados:

[1] – L. O. Salmazo, G. D. Silva, J. C. R. S. Fiorillo, P. C. Souza, **F. S. Bellucci**, M. S. A. M. Nogueira, A. E. Job, S. Lanfredi, M. A. L. Nobre. **"Desenvolvimento de Material instrucional para Ensino Interdisciplinar de Física e Química: um Enfoque a partir da Síntese e Detecção de Nanopartículas"**. Livro: *Núcleos de Ensino da UNESP: Artigos 2008*. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2011, v. Único, p. 391-407.

[2] – L. O. Salmazo, G. D. Silva, J. C. R. S. Fiorillo, P. C. Souza, **F. S. Bellucci**, M. S. A. M. Nogueira, A. E. Job, S. Lanfredi, M. A. L. Nobre. **"Desenvolvimento de Material Paradidático para Ensino Interdisciplinar de Física e Química"**. Livro: *Núcleos de Ensino da UNESP: Artigos 2008*. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2011, v. Único, p. 409-425.

- Capítulos de livro em processo de publicação:

[1] – **F. S. Bellucci**, F. C. Cabrera, A. F. De Siqueira, E. R. Budemberg, L. O. Salmazo, A. E. Job. **Capítulo 14 - Magnetic Filler Reinforced Natural Rubber Macro and Nanocomposites**. Livro - *Natural Rubber Materials: Composites And Nanocomposites*, (2012).

[2] – F. C. Cabrera, L. O. Salmazo, M. A. Rodríguez-Pérez; A. Lopez-Gil, A. F. De Siqueira, **F. S. Bellucci**, A. E. Job. **Capítulo 27 - Applications of Natural Rubber Composites and Nanocomposites**. Livro - *Natural Rubber Materials: Composites And Nanocomposites*, (2012).

- Trabalhos publicados em anais de congresso:

Trabalhos completos: 22 durante o doutorado e 39 no total.

Resumos expandidos: 20 durante o doutorado e 41 no total.

Resumos: 15 durante o doutorado e 19 no total.