

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

LEANDRA OLIVEIRA SALMAZO

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

LEANDRA OLIVEIRA SALMAZO

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
PARAMAGNÉTICAS $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ NAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E DIELÉTRICAS DE FILMES DE BORRACHA
NATURAL: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Caracterização de Materiais. Sob a orientação do Professor Doutor Aldo Eloizo Job.

Presidente Prudente

-2011-

Salmazo, Leandra Oliveira.

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 / Leandra Oliveira Salmazo, 2011.
269 f.

Orientador: Aldo Eloizo Job

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2011.

1. Nanopartículas. 2. Borracha Natural. 3. Nanocompósitos. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia. II. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LEANDRA OLIVEIRA SALMAZO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 15 dias do mês de março do ano de 2011, às 09:00 horas, no(a) Sala de Projeções da Biblioteca - UNESP / Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. MARCOS AUGUSTO DE LIMA NOBRE do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Profa. Dra. MARISELMA FERREIRA do(a) Universidade Federal do ABC, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LEANDRA OLIVEIRA SALMAZO, intitulada "INFLUENCIA DA ADIÇÃO DE NANOPARTICULAS PARAMAGNETICAS 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". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovada - 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. MARCOS AUGUSTO DE LIMA NOBRE


Profa. Dra. MARISELMA FERREIRA

Dedico esse trabalho aos meus pais Antonio e Aparecida e a minha irmã Giovana pelo apoio e exemplo de moral.

Dedico também ao Vitor pelo companheirismo, paciência e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo privilégio de ter realizado esse trabalho e por saber que sempre esteve olhando por mim nos momentos mais difíceis.

Agradeço também aos meus pais Antonio e Aparecida por acreditar em mim, por todo esforço que realizaram em todas as etapas de minha formação acadêmica e pelo carinho e compreensão. A minha irmã Giovana pelo exemplo de determinação e por sempre me apoiar.

Gostaria de agradecer, aos meus orientadores, Professor Doutor Aldo Eloizo Job e ao Professor Doutor Marcos Augusto de Lima Nobre, pela confiança deposita em mim, pelo companheirismo e amizade e pela ajuda nas discussões durante todas as etapas do trabalho. Gostaria de agradecer também aos integrantes do Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF, Professora Doutora Silvania Lanfredi Nobre, Felipe, Iara, Alan, Diego, Tone, Gabi, Eliane, Laura, Verônica, Claudio e demais integrantes, por toda a ajuda, confiança e apoio em mim depositada e pela companhia sempre muito agradável.

Agradeço também aos integrantes do Grupo de Pesquisa Novos Materiais e Aplicações: Flavinho, Deuber, Elton e Pirapó, que me acolheram de forma exemplar.

Agradeço também aos meus amigos de Guaraçaí: Lourdes, Rosine, Ricardo, Lucas, Vinícios, Misso. Aos meus amigos de Prudente: Ana, Carol, Moisés e Kátia. A companhia de vocês foi muito importante principalmente nos momentos finais desse trabalho.

Meus agradecimentos a dona Lourdes, seu Luiz, Tata, Lu, Emilly, Erich, Gabriel, João Lucas e Henrike. O carinho de vocês foram sempre motivadores.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

*“Portanto, não pensem que foi com a sua própria força
e com seu trabalho que vocês conseguiram todas essas riquezas.
Lembrem do Senhor, nosso Deus, pois é Ele quem lhes dá
força para poderem conseguir riquezas.”*
Dt 8, 17-18a.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi sintetizar nanopartículas monofásicas paramagnéticas de ferrita de níquel e zinco, $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF) e utilizá-las na preparação de filmes elastoméricos funcionais. Nanopartículas foram sintetizadas por rota química, Método Poliol Modificado e calcinadas em diferentes temperaturas de forma a modificar seu tamanho. A caracterização estrutural das nanopartículas foi realizada via espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR), onde foi possível investigar as vibrações características da fase tipo espinélio entre 500 a 600 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), no qual foi possível identificar a formação de nanopartículas monofásicas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ de acordo com ficha JCPDS-08-0234, com tamanho entre 14 a 20 nm . A caracterização térmica dos precursores das nanopartículas foi realizada utilizando as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG). Nanocompósitos com matriz de borracha natural vulcanizada foram preparados utilizando diferentes concentrações e tamanhos de nanopartículas paramagnéticas, as quais foram adicionadas aos demais componentes necessários à vulcanização da borracha natural (BN) do tipo crepe claro brasileiro. A análise estrutural dos nanocompósitos, denominados de BN/NZF, foi realizada utilizando as técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). Através destas técnicas, a incorporação de diferentes proporções e tamanhos de nanopartículas foi avaliada. A caracterização térmica dos nanocompósitos foi realizada utilizando as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), análise dinâmico-mecânica (DMA) com intuito de observar as modificações no comportamento da borracha natural com a adição das nanopartículas paramagnéticas. O comportamento magnético das nanopartículas e nanocompósitos foi investigado por magnetometria de amostra vibrante (VSM) à temperatura ambiente, no qual foi possível identificar um caráter superparamagnético e ferrimagnético nos nanocompósitos. A caracterização elétrica e dielétrica das nanopartículas e nanocompósitos foi investigada através da técnica de espectroscopia de impedância.

Palavras chaves: Nanopartículas, Paramagnetismo, Borracha Natural, Nanocompósitos, Caracterização Estrutural, Caracterização Térmica, Caracterização Mecânica, Caracterização Elétrica, Caracterização Dielétrica.

ABSTRACT

This project aims to the synthesis of single-phase paramagnetic nanoparticles of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF) nickel zinc ferrite and its application in the development of functional nanocomposites, in specific materials with potential for microwave absorber. Modified Polyol method was used to synthesize a precursor powder, which was calcined at different temperatures in order to attain nanoparticles with different size particles. Structural characterization of nanoparticles was carried out by absorption spectroscopy in the infrared region with Fourier Transformed (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (MET). From FTIR technique was possible to investigate chemical bonds and the $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ phase formation. The evolution of the thermal behavior of both precursor powder and nanoparticles was performed using the differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG). Nanocomposites of vulcanized natural rubber were prepared using different concentrations of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles, which were added to other components necessary to the vulcanization process of natural rubber (NR), *Hevea brasiliensis* - clone RRIM 600. The structural analysis of nanocomposites of vulcanized natural rubber containing as additives different fractions of nickel zinc ferrite called here as NR/NZF was conducted by use of techniques: XRD, FTIR, optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Thermal analyses of nanocomposites were performed using DSC, TG, dynamic mechanical analysis (DMA) in order to identify changes in behavior of vulcanized natural rubber, as a function of fraction of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles. The magnetic behavior of both nanoparticles and nanocomposites were investigated by the vibrating sample magnetometer (VSM) technique, at room temperature. The electrical and dielectric characterization of nanoparticles and nanocomposites was investigated by impedance spectroscopy.

Key-words: Nanoparticles, Paramagnetism, Natural Rubber Nanocomposites, Structural Characterization, Thermal Analysis, Mechanical Behavior, Electrical characterization, Dielectric characterization.

LISTA DE ABREVIATURAS

$2\theta_0$	Ângulo de Bragg
Θ	Ângulo de descentralização do semicírculo de impedância
φ	Ângulo de fase entre a tensão e a corrente
I^{hkl}	Área do pico de difração associada ao plano hkl
I_0^{hkl}	Área máxima do pico de difração associada ao plano hkl
$\vec{E}_{Local}^i$	Campo elétrico local
Q	Carga elétrica
cm	Centímetro
λ	Comprimento de onda
$Z''(\omega)$	Componente imaginária da impedância
$\varepsilon''(\omega)$	Componente imaginária da permissividade dielétrica
$M''(\omega)$	Componente imaginária do módulo elétrico
$Z'(\omega)$	Componente real da impedância
$\varepsilon'(\omega)$	Componente real da permissividade dielétrica
$M'(\omega)$	Componente real do módulo elétrico
h	Constante de Planck
ε	Constante dielétrica do meio
$\vec{p}_i$	Contribuição do momento de dipolo individual do átomo
$I(\omega)$	Corrente alternada
I_0	Corrente alternada máxima
α_r	Cristalinidade relativa
d	Distância interplanar
eV	Elétron-volt
K	Fator de forma ou constante de proporcionalidade
Λ	Fator Geométrico
x_1	Fração volumétrica de partículas
x_2	Fração volumétrica do meio hospedeiro

ω	Frequência angular
g	Grama
°C	Graus Celsius
Hz	Hertz
h	Hora
$Z^*(\omega)$	Impedância
hkl	Índices de Miller
I_0	Intensidade da radiação incidente
I	Intensidade transmitida
kHz	Quilohertz
β	Largura do pico a meia altura
MHz	Megahertz
MPM	Método poliol modificado
γ	Microdeformação da rede
μm	Micrômetro
mL	Mililitro
mm	Milímetro
$ Z^*(\omega) $	Módulo da impedância
$M^*(\omega)$	Módulo elétrico
nm	Nanômetro
NZF	$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
π	Número irracional “pi”
$\Omega.\text{m}$	Ohms vezes metro
j	Operador número complexo
n	Parâmetro de ordem da difração
a	Parâmetro de rede
b	Parâmetro de rede
c	Parâmetro de rede
$\varepsilon^*(\omega)$	Permissividade dielétrica
ε_{SP}	Permissividade dielétrica da suspensão

ϵ_1	Permissividade dielétrica das partículas
ϵ_2	Permissividade dielétrica do meio hospedeiro
ϵ_0	Permissividade dielétrica do vácuo
ϵ_s	Permissividade dielétrica estática
ϵ_∞	Permissividade dielétrica infinita
ϵ_r	Permissividade dielétrica relativa
pH	Potencial hidrogeniônico
Kg	Quilograma
R	Resistência
R_0	Resistência estática
R_∞	Resistência infinita
s	Segundo
χ	Susceptibilidade dielétrica
t_c	Tamanho de cristalito
Tg	Temperatura de transição vítrea
$V(\omega)$	Tensão senoidal
V_0	Tensão senoidal máxima
UHF	<i>Ultra High Frequency</i>
c	Velocidade da onda eletromagnética no vácuo
$\vec{E}$	Vetor Campo elétrico externo
$\vec{D}$	Vetor deslocamento elétrico

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Representação do monômero etileno e do mero do polietileno, onde “n” representa o número de unidades de repetição.....	27
Figura 2.2. Curva tensão em função da deformação para polímero (A) frágil, (B) plástico e (C) elástico	30
Figura 2.3. Curva tensão-deformação, $\Delta L/L$ versus F/A_0	35
Figura 2.4. (a) Tensão de tração $\sigma = F/A$ (MPa) (b) tensão de cisalhamento $\tau = F_s/A$ (MPa) e (c) pressão (MPa)	36
Figura 2.5. Esticando ou comprimindo uma ligação atômica. Sua resistência ao estiramento é a sua rigidez, S	37
Figura 2.6. (a) Elastômero sem deformação e (b) elastômero deformado	41
Figura 2.7. Propriedades físicas dos elastômeros em função da densidade de ligação cruzada	41
Figura 2.8. Estrutura química do monômero (a) isopreno e (b) o polímero Poli (cis-1,4-isopreno). Em (b) a linha vertical truncada e tracejada delimita o monômero.....	45
Figura 2.9. Modelo de uma partícula de borracha em látex envolvida por uma camada de fosfolipídio e outra mais externa de proteínas	47
Figura 2.10. Diagrama esquemático do processo de vulcanização com acelerador e enxofre, com temperatura de vulcanização em torno de 150 ± 30 °C. R é a cadeia de borracha, H, em geral, um átomo de H alílico e X é um fragmento da molécula do acelerador ^[1]	49
Figura 2.11. Curva de tensão em função da deformação para a borracha natural sem adição de agentes vulcanizantes e vulcanizada	52
Figura 2.12. Campo magnético em um solenóide	55
Figura 2.13. (a) O Campo magnético H, gerado por uma bobina cilíndrica é dependente da corrente I, do número de voltas N e o comprimento l da bobina. A densidade do fluxo magnético B_0 na presença de um vácuo é igual para $\mu_0 H$, onde μ_0 é o permeabilidade do vácuo, $4\pi \times 10^{-7}$ H/m. (b) A densidade de fluxo magnético B no interior de um material sólido é igual μH , onde μ é a permeabilidade do material sólido	61
Figura 2.14. Curva de magnetização típica de materiais magnéticos	62
Figura 2.15. Densidade de fluxo magnético em função da força do campo magnético para um material ferromagnético que está sujeito a saturações avante e reversa (pontos S e S'). O ciclo da histerese está representado pela curva contínua; a curva tracejada indica a magnetização inicial. A remanência, B_r , e a força coercitiva, H_c , também estão representadas.....	64
Figura 2.16. Comportamento de um material paramagnético com campo magnético igual a zero ($H = 0$) e com aplicação de um campo ($H \neq 0$).....	67
Figura 2.17. Utilização de ferritas em um trem com propulsão eletromagnética.....	71
Figura 2.18. Representação estrutural de um espinélio inverso tipo NZF.	77
Figura 2.19. Representação esquemática das fases presentes em compósitos.	83
Figura 2.20. Esquema ilustrativo dos tipos de compósitos originados da interação entre os silicatos lamelares e polímeros. (a) microcompósito de fases separadas, (b) nanocompósito de estrutura intercalada e (c) nanocompósito de estrutura esfoliada	84
Figura 2.21. Interação interfacial entre matriz e fase dispersa.	91

Figura 4.1. Forno utilizado para a calcinação do precursor da fase cerâmica NZF. (a) Forno fechado e (b) câmara.....	96
Figura 4.2. Gráfico para o ciclo térmico envolvendo o processo de pré-calcinação do pó de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	97
Figura 4.3. Fluxograma da preparação dos precursores da fase cerâmica $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ através do Método Poliol Modificado.	99
Figura 4.4. Forno utilizado para as calcinações da fase cerâmica NZF. (a) Forno fechado e (b) forno aberto.....	100
Figura 4.5. Gráfico da evolução da temperatura em função de taxas de aquecimento, destaca-se o patamar de tratamento de 180 min.....	101
Figura 4.6. Fotografias: (a) processo de coleta do látex via método da sangria. (b) processo de armazenamento do látex após coleta.	104
Figura 4.7. Fotografia de uma amostra de borracha seca (Crepe Claro Brasileiro) utilizada para preparação dos nanocompósitos.	105
Figura 4.8. Reação química de vulcanização da borracha natural (poli(cis-1,4-isopreno)) utilizando enxofre (S_8) produzindo um conjunto de ligações cruzadas entre as cadeias isoprênicas.	107
Figura 4.9. Curva torque <i>versus</i> tempo para material elastomérico.....	109
Figura 4.10. Fotografias: (a) misturador de câmara aberta da marca Makintec. (b) prensa uniaxial com sistema de aquecimento.	111
Figura 4.11. Organograma e preparação dos nanocompósitos.....	112
Figura 4.12. Imagem dos filmes finos (a) borracha natural, (b) nanocompósito contendo 1 phr de nanopartículas de NZF_{450} e membranas (c) borracha natural e (d) nanocompósito contendo 1 phr de nanopartículas de NZF_{450}	113
Figura 4.13. Imagem do espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). (a) equipamento pronto para realizar medidas e (b) equipamento com a câmara de amostra aberta.....	116
Figura 4.14. Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X (Lei de Bragg).	118
Figura 4.15. (a) Fotografia do difratômetro de raios X e (b) conjunto tudo de emissão de raios X/porta amostra/detector de raios X.	119
Figura 4.16. Microscópio óptico utilizado na análise dos nanocompósitos.	121
Figura 4.17. Fotografia do equipamento utilizado para os ensaios de termogravimetria, NETZSCH modelo 209. (a) painel de controle e (b) câmara de temperatura aberta.	126
Figura 4.18. Fotografia do equipamento utilizado na análise exploratória diferencial (DSC) para o estudo dos nanocompósitos e precursor da fase NZF.....	127
Figura 4.19. Fotografia do analisador dinâmico mecânico (DMA) utilizado para o estudo dos nanocompósitos e borracha natural vulcanizada.	131
Figura 4.20. Logaritmo do módulo de armazenamento (E') <i>versus</i> Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para polímero cristalino e polímero amorfo.....	134
Figura 4.21. Curva de módulo de armazenamento (E') <i>versus</i> temperatura para polímeros amorfos (A e B), com ligações cruzadas (C) e cristalinos (D). 1) Região vítrea, 2) Região de transição, 3) Região do comportamento borrachoso (plateau), 4) Região de fluxo borrachoso (líquido viscoelástico) e 5) Região de fluxo de fluidos ($E < 10^{5,5}$ dinas/cm ²).....	135
Figura 4.22. Diagrama de impedância e circuito equivalente associado, r é igual ao raio do semicírculo com centro sobre o eixo x.....	139

Figura 4.23. (a) Geometria tipo capacitor coaxial com espaçamento ($R_E - R_i$) entre os eletrodos. (b) corte transversal da célula de medidas elétricas e de permissividade dielétrica.	148
Figura 4.24. Fotografia (a) peças constituintes da célula de medida de permissividade dielétrica, (b) célula de medida montada, mas sem a tampa, (c) célula de medida de permissividade dielétrica fechada e (d) a célula fechada acoplada ao suporte do impedâncímetro.	149
Figura 4.25. Capacitor de placas paralelas.	151
Figura 4.26. (a) Célula de medida vista por cima, (b) eletrodos superior (menor diâmetro) e inferior (maior diâmetro), (c) célula utilizada para medidas de impedância dos nanocompósitos e (d) Célula de medida contendo o nanocompósito.	152
Figura 5.1. Espectros de absorção na região do infravermelho dos agentes vulcanizantes utilizados na preparação da borracha natural vulcanizada e dos nanocompósitos. (a) Mercaptobentiazol, (b) Enxofre, (c) Óxido de Zinco e (d) Ácido esteárico.	154
Figura 5.2. Difratoograma de raios X dos agentes vulcanizantes utilizados na preparação da borracha natural vulcanizada e dos nanocompósitos. (a) Enxofre, (b) Óxido de Zinco (c) Mercaptobentiazol (intervalo de 0 a 80°) e (d) Mercaptobentiazol (intervalo de 20 a 30°).	155
Figura 5.3. Curva TG/DTG dos agentes vulcanizantes utilizados para a preparação da borracha natural e nanocompósitos. (a) Mercaptobentiazol (MBT), (b) Enxofre, (c) Ácido esteárico (25 a 800°C) e (d) Ácido esteárico (100 a 400°C).	156
Figura 5.4. FTIR, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para o óxido NZF, calcinado nas temperaturas de 350°C a 650°C durante 3 horas em atmosfera de ar. (a) de 350°C a 475°C, (b) de 500°C a 650°C.	158
Figura 5.5. Difratoogramas da fase $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada em diferentes temperaturas por 3 horas em atmosfera de fluxo de ar.	161
Figura 5.6. Comparação do difratograma do óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, obtido através do Método Poliol Modificado a 650°C durante 3 horas, com a ficha JCPDS 08-0234.	162
Figura 5.7. Tamanho médio de cristalito (D) e microdeformação (η) em função da temperatura de calcinação para o óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	163
Figura 5.8. Imagens geradas pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) das nanopartículas de NZF calcinadas durante 3 horas em atmosfera de fluxo de ar nas ampliações de (a) 10.000, (b) 60.000, (c) 80.000 e (d) 100.000 vezes.	164
Figura 5.9. Curvas de histerese magnética (a) precursor da fase NZF, (b) nanopós de NZF calcinados de 350°C a 425°C por três horas, (c) nanopós de NZF calcinados de 450°C a 550°C por três horas e (d) nanopós de NZF calcinados de 575°C a 650°C por três horas. A medida foi realizada à temperatura ambiente.	166
Figura 5.10. Diagrama de impedância da fase contínua (butoxietanol).	169
Figura 5.11. Caracterização elétrica e dielétrica em função da frequência para o butoxietanol (BTO) à temperatura ambiente. (a) componente real e imaginária da impedância e (b) componentes real e imaginária da permissividade dielétrica.	170
Figura 5.12. Diagramas de impedância para o nanofluido com 1% em peso de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ suspensa em butoxietanol, obtidos à temperatura ambiente.	172
Figura 5.13. Componente real e imaginária da permissividade em função da frequência de medida para o nanofluido com 1% em peso de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ suspenso em butoxietanol, obtidos à temperatura ambiente.	173
Figura 5.14. Circuito elétrico equivalente utilizado para a modelagem (ajuste) dos parâmetros R e C das nanopartículas investigadas ^[102]	175
Figura 5.15. Diagrama de impedância simulado das nanopartículas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	177

Figura 5.16. Parte real e imaginária da impedância simuladas em função da frequência de medida para as nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. As equações utilizadas foram aquelas das Eq. 4.27 e as frequências estão listadas na Tabelas do ANEXO C.....	178
Figura 5.17. Parte real ($\epsilon'(\omega)$) e imaginária ($\epsilon''(\omega)$) da permissividade em função da frequência de medida para as nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. As equações utilizadas foram aquelas das Eq. 4.30 e as frequências estão listadas na Tabelas do ANEXO C.	179
Figura 5.18. Curvas reológicas. (a) Borracha natural vulcanizada. (b) Nanocompósito de borracha natural com 1 phr de nanopartículas de NZF ₄₅₀	181
Figura 5.19. Espectro de absorção na região do infravermelho entre 4000 a 500 cm^{-1} da borracha natural seca (crepe) sem os agentes vulcanizantes.	182
Figura 5.20. FTIR, entre 4000 a 400 cm^{-1} da borracha natural vulcanizada, sem adição de nanopartículas.....	184
Figura 5.21. FTIR, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para os nanocompósitos na forma de membrana contendo nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (a) calcinados em diferentes temperaturas (350°C a 600°C) em atmosfera de ar. (b) diferentes concentrações de NZF ₄₅₀ (1 a 10 phr).....	187
Figura 5.22. FTIR, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para os nanocompósitos na forma de filmes contendo nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (a) calcinados nas temperaturas de 350°C a 600°C em atmosfera de ar. (b) Diferentes concentrações de NZF ₄₅₀	189
Figura 5.23. Área da banda da região entre 627 a 528 cm^{-1} (Fig. 5.22 (b)) em função da concentração de nanopartículas (phr) adicionadas ao nanocompósito.	190
Figura 5.24. Difratoograma da borracha natural vulcanizada, sem adição de nanopartículas, e nanocompósitos contendo nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (a) calcinado em diversas temperaturas e (b) diferentes concentrações de nanopartículas.	192
Figura 5.25. Imagens da borracha natural vulcanizada, sem adição de nanopartículas obtidas através do microscópio óptico, nas ampliações de (a) 50X (b) 100X (c) 200X (d) 500X (e) 1000X e (f) 1500X.	194
Figura 5.26. Imagens obtidas através do microscópio óptico do nanocompósito contendo 2 phr de nanopartículas paramagnéticas nas ampliações de (a) 50X (b) 100X (c) 200X (d) 500X (e) 1000X e (f) 1500X.	194
Figura 5.27. Imagens obtidas através do microscópio óptico do nanocompósito contendo 10 phr de nanopartículas paramagnéticas nas ampliações de (a) 50X (b) 100X (c) 200X (d) 500X (e) 1000X e (f) 1500X.	195
Figura 5.28. Imagens obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura para a borracha natural (a) 50 μm , (b) 10 μm (c) 4 μm e (d) 1 μm	197
Figura 5.29. Imagens obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito contendo 1 phr de nanopartículas paramagnéticas calcinadas a 450°C (a) 50 μm , (b) 10 μm (c) 2 μm e (d) 500 nm.	198
Figura 5.30. Imagem da borracha natural vulcanizada, modo normal, sem adição de nanopartículas, obtida através da técnica de AFM.	199
Figura 5.31. Imagens do nanocompósito contendo 1phr de nanopartículas paramagnéticas calcinadas a 450°C. Sendo (a), (b) e (c), no modo normal e (d) em fase.	200
Figura 5.32. Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para (a) borracha natural vulcanizada e (b) pó precursor da fase cerâmica $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	202
Figura 5.33. (a) Curva termogravimétrica (TG) e (b) sua derivada (DTG) para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos contendo de 1 a 10 phr de nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	205

Figura 5.34. Análise das temperaturas de maior perda de massa da Figura 5.33(b) para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos. (a) Região de 370°C e (b) região de 550°C.	208
Figura 5.35. Imagens 3D geradas pelo TG/FT-IR acoplados do pó precursor do (a) NZF (b) borracha natural, nanocompósitos contendo (c) 1phr e (d) 2phr.	210
Figura 5.36. Imagens 3D geradas pelo TG/FT-IR acoplados dos nanocompósitos contendo (e) 3phr (f) 4phr (g) 5phr e (h) 10 phr.	211
Figura 5.37. Espectros obtidos através dos gases gerados na análise TG do pó precursor das nanopartículas de NZF, borracha natural vulcanizada e nanocompósitos contendo de 1 a 10 phr nas temperaturas de (a) 360°C e (b) 535°C.	213
Figura 5.38. Curvas DSC da (a) borracha natural vulcanizada e do (b) pó precursor da fase NZF.	216
Figura 5.39. Curvas DSC da borracha natural e nanocompósitos (1 a 10phr) no intervalo de -100 a 600°C.	218
Figura 5.40. Curvas DSC da borracha natural vulcanizada e nanocompósitos (1 a 10 phr) (a) no intervalo de -100 a 50°C e (b) no intervalo de 50 a 150°C.	219
Figura 5.41. (a) Módulo de armazenamento (E') no intervalo de -100 a 150°C (b) Logaritmo de (E') em função da temperatura no intervalo de -100 a 150°C. 1) Região vítrea, 2) Região de transição, 3) Região do comportamento borrachoso (plateau), 4) Região de fluxo borrachoso (líquido viscoelástico) e 5) Região de fluxo de fluidos.	222
Figura 5.42. (a) $\tan \delta$ obtida para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos em função da temperatura (b) T_g da borracha natural e nanocompósitos em função da concentração de nanopartículas (phr).	224
Figura 5.43. Logaritmo da $\tan \delta$ obtidos para os nanocompósitos no intervalo de -100 a -25°C.	227
Figura 5.44. Curva de histerese magnética, obtidas à temperatura ambiente, da (a) borracha natural vulcanizada e (b) dos nanocompósitos contendo diferentes concentrações (phr) de NZF.	229
Figura 5.45. Comparação entre os dados experimentais e simulação teórica através das equações 5.2 e 5.3 para os nanocompósitos com diferentes concentrações de nanopartículas.	231
Figura 5.46. Diagrama de impedância da borracha natural e nanocompósitos à temperatura ambiente. (a) com aplicação de um torque de 0,3kgF/m e (b) sem aplicação de torque.	233
Figura 5.47. Permissividade real (ϵ') em função do logaritmo da frequência para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos.	234
Figura 5.48. (a) Permissividade imaginária (ϵ'') em função do logaritmo da frequência para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos.	236
Figura 5.49. Tangente das perdas ($\tan \delta$) em função da frequência de medida para a borracha natural e nanocompósitos.	237
Figura 5.50. (a) Permissividade real (ϵ') em função da permissividade imaginária (ϵ'') para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos.	239
Figura 5.51. (a) Componente imaginária do módulo elétrico em função do logaritmo da frequência. (b) Logaritmo da componente imaginária do módulo elétrico em função do logaritmo da frequência.	240

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Classificação dos polímeros em função da composição	28
Tabela 2.2. Classificação de alguns polímeros em função do processo de síntese	29
Tabela 2.3. Características de alguns termoplásticos.....	32
Tabela 2.4. Exemplo de termofixos e resinas	34
Tabela 2.5. Propriedades das ligações químicas	39
Tabela 2.6. Elastômeros genéricos (borracha)	43
Tabela 2.7. Alguns elastômeros ou polímeros naturais (borracha)	44
Tabela 2.8. Percentual médio de cada constituinte em látex recém coletado	46
Tabela 2.9. Características dos diferentes sistemas de vulcanização	51
Tabela 2.10. Algumas propriedades mecânicas da borracha natural vulcanizada.....	53
Tabela 2.11. Propriedades físicas da borracha natural vulcanizada	53
Tabela 2.12. Permeabilidade magnética (μ_r) de algumas ferritas Ni-Zn.....	57
Tabela 2.13. Permeabilidade magnética (μ_r) para vários materiais.....	58
Tabela 2.14. Características dos diferentes comportamentos magnéticos dos materiais	68
Tabela 2.15. Coordenação atômica para o $MgAl_2O_4$. Grupo espacial: F3dm, No. 227, cúbico de face centrada	73
Tabela 2.16. Dados cristalográficos de alguns espinélios	74
Tabela 4.1. Reagentes utilizados na síntese do precursor do óxido NZF.....	95
Tabela 4.2. Parâmetros de preparação do óxido NZF a partir da calcinação do precursor por 3 horas.	102
Tabela 4.3. Materiais utilizados no processo de vulcanização da borracha.	107
Tabela 4.5. Relações de conversão entre os formalismos correlacionados a impedância.....	142
Tabela 5.1. Atribuições tentativas de bandas vibracionais da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ calcinada em diferentes temperaturas durante três horas, em atmosfera de fluxo de ar.....	160
Tabela 5.2. Parâmetros magnéticos das nanopartículas de NZF.....	167
Tabela 5.3. Parâmetros das nanopartículas: resistência (R_{NP}), capacitância (C_{NP}), frequência de relaxação calculada (f_0), qui-quadrado (χ^2) e do fluido: resistência do fluido (R_F), capacitância adsorvida (C_{Ads}) e capacitância do butoxietanol (C_F).	175
Tabela 5.4. Atribuições tentativas de bandas vibracionais da membrana de borracha natural vulcanizada sem adição de nanopartículas.	185
Tabela 5.5. Temperatura de perda em massa, porcentagem de perda em massa e justificativa do evento para o nanocompósito contendo 1 phr de NZF.	207
Tabela 5.6. Área de pico da região de 2350cm^{-1} para a BN, NZF e nanocompósitos.....	214
Tabela 5.7. Temperatura, característica e caráter dos eventos térmicos observados através da técnica de DSC.....	217
Tabela 5.8. Temperatura de transição vítrea (T_g) obtidos através do ponto de inflexão para a borracha natural e nanocompósitos.	220

Tabela 5.9. Valores de E' obtidos à temperatura ambiente (25°C) para a borracha natural e nanocompósitos.....	223
Tabela 5.10. Temperatura T_g obtida através das técnicas de DSC e DMA.....	225
Tabela 5.11. Temperatura α , β , γ para os nanocompósitos.....	227
Tabela 5.12. Parâmetros magnéticos dos nanocompósitos e borracha natural vulcanizada.....	230

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	24
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2. Polímeros	27
2.1 Tipos de polímeros em função do comportamento térmico	31
2.1.1 Termoplásticos	31
2.1.2 Termofixos ou resinas	33
2.1.3 Elastômeros	34
2.1.3.1 Curva tensão/deformação em elastômeros	35
2.1.3.2 Elastômeros sintéticos	42
2.1.3.3 Elastômeros naturais	43
2.1.3.3.1 Borracha natural	44
2.1.3.3.1.1 Clone RRIM 600	47
2.2 Processo de vulcanização	48
2.2.1 Borracha natural (BN) vulcanizada	50
2.3 Propriedades Magnéticas	54
2.3.1 Magnetismo	54
2.3.1.1 Campo magnético uniforme	54
2.3.1.2 Permeabilidade magnética	56
2.3.1.3 Relação entre vetores B, H e M	59
2.3.1.4 Curvas de magnetização	61
2.3.1.4.1 Histerese magnética	63
2.3.1.5 Materiais Magnéticos	66
2.4 Ferritas	69
2.4.1 Ferritas NZF	70
2.4.1.1 Estrutura espinélio	72
2.4.1.1.1 Estrutura cristalina da ferrita NZF	77
2.4.2 Propriedades elétricas das ferritas	79
2.4.3 Preparação de óxidos polications	80
2.4.3.1 Método poliol	81
2.5 Compósitos	83
2.5.1 Tipos de compósitos	85
2.5.2 Compósitos absorvedores	87
2.6 Nanocompósitos	87
2.6.1 Tipos de nanocompósitos	89
2.6.2 Interação interfacial em Compósitos/Nanocompósitos	90

CAPÍTULO 3 – OBJETIVOS.....	93
3.1 Objetivos Gerais.....	93
3.1.1 Objetivos Específicos.....	93
3.1.2 Objetivos secundários	94
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	95
4.1 Síntese das nanopartículas.....	95
4.1.1 Síntese do precursor do óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	95
4.1.2 Calcinação do pó precursor do óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	100
4.2 Preparação do nanocompósito de borracha natural	103
4.2.1 Processo de vulcanização	106
4.2.2 Determinação do tempo de vulcanização	108
4.3 Preparação dos nanocompósitos.....	110
4.4 Técnicas de caracterização	114
4.4.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	115
4.4.2 Difração de raios X (DRX)	117
4.4.2.1 Cálculo da microdeformação e tamanho médio de cristalito do óxido NZF	119
4.4.3 Microscopia óptica (MO).....	120
4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	122
4.4.5 Microscopia de força atômica (AFM).....	123
4.4.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	124
4.4.7 Termogravimetria acoplada com Infravermelho (TG/FT-IR)	124
4.4.8 Calorimetria de exploratória diferencial (DSC)	126
4.4.9 Análise dinâmico mecânica (DMA).....	127
4.4.9.1 Propriedades dinâmico mecânicas.....	131
4.4.9.2 Curva de módulo de armazenamento <i>versus</i> temperatura	134
4.4.10 Magnetometria de amostra vibrante (VSM).....	136
4.4.11 Espectroscopia de impedância.....	137
4.4.11.1 Análise dos diagramas de impedância	138
4.4.11.2 Funções relacionadas à impedância	142
4.4.11.3 Permissividade dielétrica complexa	143
4.4.11.4 Análise do diagrama de impedância em materiais.....	145
4.4.11.5 Parâmetros elétricos e dielétricos	145
4.4.11.6 Cálculo da tangente das perdas.....	146
4.4.11.7 Espectroscopia de módulo elétrico	147
4.4.12 Caracterização elétrica das nanopartículas de NZF.....	147
4.4.12.1 Preparação dos nanofluidos	147
4.4.12.2 Periférico de caracterização elétrica de fluidos e nanofluidos	148

4.4.13 Caracterização elétrica dos nanocompósitos	150
4.4.13.1 Periférico de caracterização elétrica dos nanocompósitos	150
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	153
5.1 Caracterização dos materiais utilizados no processo de vulcanização	153
5.2 Caracterização de nanopartículas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	157
5.2.1 Caracterização estrutural de nanopartículas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	157
5.2.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	157
5.2.1.2 Difractometria de raios X do óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	160
5.2.2 Estudo morfológico das nanopartículas de NZF (MET)	163
5.2.3 Estudo das propriedades magnéticas das nanopartículas de NZF	165
5.2.4 Caracterização elétrica e dielétrica das nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por espectroscopia de impedância	168
5.2.4.1 Caracterização elétrica e dielétrica da fase contínua: Butoxietanol	168
5.2.4.2 Caracterização elétrica e dielétrica dos nanofluidos.....	171
5.2.4.3 Caracterização Elétrica e Dielétrica das Nanopartículas de NZF	174
5.2.4.3.1 Parâmetros elétricos e dielétricos das nanopartículas de NZF	174
5.3 Caracterização dos nanocompósitos.....	180
5.3.1 Ensaio de reologia dos nanocompósitos.....	180
5.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos	182
5.3.2.1 Membranas (1,5 mm)	183
5.3.2.2 Filmes (2 μm).....	188
5.3.3 Difractometria de raios X dos nanocompósitos	191
5.3.4 Microscopia óptica dos nanocompósitos.....	193
5.3.5 Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos.....	196
5.3.6 Microscopia de força atômica dos nanocompósitos	199
5.4 Análise do comportamento térmico.....	201
5.4.1 Análise Termogravimétrica (TG).....	201
5.4.1.1 TG acoplado com FT-IR	209
5.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	215
5.4.3 Análise dinâmico mecânica (DMA).....	221
5.4.4 Estudo do comportamento magnético dos nanocompósitos	228
5.4.5 Análise do comportamento elétrico e dielétrico dos nanocompósitos.....	232
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO	241
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	243
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	243
ANEXO A.....	259
ANEXO B.....	261

ANEXO C.....	267
--------------	-----

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Recentes tecnologias exigem materiais com combinações incomuns de propriedades que não podem ser atendidas por ligas de metal convencionais, materiais cerâmicos e poliméricos. O conjunto e magnitude das propriedades dos materiais têm sido estendida pelo desenvolvimento de materiais compósitos. Em geral, um compósito pode ser considerado um material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades das fases ou compostos constituintes, de tal forma que uma melhor combinação de propriedades é obtida ^[1].

O objetivo principal da preparação de compósitos é combinar diferentes materiais para obter-se um único componente com propriedades superiores às das dos componentes de forma isolada. Dessa forma, compósitos com finalidades ópticas, estruturais, elétricas, optoeletrônicas, químicas, mecânicas e outras são encontrados em modernos dispositivos e sistemas. Nos últimos anos, um substancial desenvolvimento de compósitos para aplicações estruturais foi observado. A principal motivação desta evolução tem sido a possibilidade de se produzir compósitos com elevados valores de propriedades mecânicas e baixas densidades que possam substituir materiais utilizados como o aço e madeira. A combinação de polímeros de alto desempenho com fibras cerâmicas ou poliméricas de alto módulo elástico e resistência mecânica, permitiu a produção de novos compósitos com um grupo de propriedades específicas (por unidade de massa) superiores ao aço, alumínio e outros ^[1,2].

Com o avanço das técnicas de preparação de nanomateriais, outra classe de materiais compósitos tem sido criada, a de nanocompósitos, os quais constituem em uma dispersão de materiais em escala de tamanho nanométrico em uma matriz. Diferentes fases dispersas têm sido utilizadas, tais como sílica ^[3], zeólitas ^[4], entre outros.

A adição de uma fase nanométrica, em geral na faixa de 1-100 nm, promove melhorias em distintas propriedades quando comparados com micro e macro-compósitos [5,6]. Muitas são as matrizes utilizadas na preparação direta ou indireta de nanocompósitos e dentre elas destaca-se a borracha vulcanizada obtida a partir do látex, o qual é caracterizada como uma dispersão coloidal de uma substância polimérica em um meio aquoso. Apresenta comportamento visco-elástico e é obtida da árvore “*Hevea brasiliensis*” (seringueira) através do processo de sangria. É, em essência, composta pelo monômero cis-1,4-isopreno. Constituído aproximadamente de 30-45% em massa de hidrocarbonetos (C_nH_{2n+2}). Atualmente, a borracha natural é uma importante matéria-prima agrícola renovável essencial para a manufatura de um amplo espectro de produtos em todos os ramos da atividade humana. Considerado um produto estratégico, é ao lado do aço e do petróleo (matérias-primas não renováveis), uma das bases que sustentam o progresso da humanidade [7].

O látex de seringueira apresenta algumas propriedades únicas, superiores a qualquer outro polímero, mesmo seu análogo sintético. A boa elasticidade, combinada com a baixa histerese mecânica, faz da borracha natural um material importante na produção de pneus, elementos de suspensão e pára-choques [8], produtos leves com alta resistência como balões, luvas cirúrgicas, preservativos [9] e em inovações tecnológicas, como o seu uso em argamassas para construção civil, indústria aeronáutica e naval, tubos para usos em hospitais e centros cirúrgicos, compósitos condutores e materiais de alta precisão como válvulas e retentores. Existem inúmeras patentes a respeito de artefatos de borracha natural, várias dessas patentes são de propriedades de empresas líderes mundiais [10].

O trabalho desenvolvido está direcionado ao estudo da preparação de filmes e membranas nanoestruturadas de borracha natural vulcanizada e borracha natural contendo nanopartículas paramagnéticas, através da técnica de prensagem em diferentes temperaturas e proporções em massa dos constituintes nanoparticulados. Para tanto, foi utilizado a borracha natural seca (crepe) com uma formulação adequada para o processo de vulcanização da borracha natural, bem como estudos de estabilidade térmica que permitiu acessar um amplo conjunto de dados e avaliar o potencial destes novos materiais na sua utilização como absorvedores na região de microondas, dispositivos, componentes elétricos, etc.

Este trabalho tem como principal objetivo a preparação de membranas e filmes finos de nanocompósitos funcionais com incorporação de nanopartículas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF) paramagnética sintetizadas pelo Método Poliol Modificado. Com a fabricação destes nanocompósitos de borracha natural pode-se combinar uma ou mais propriedades desejáveis, além de possibilitar a funcionalização de superfícies através de arranjos moleculares em escala nanométrica.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. Polímeros

O termo polímeros deriva do grego, *Polys* = muitos; *Meros* = unidades de repetição. Foi criado por Berzelius, em 1832, para designar compostos de massas molares múltiplas ^[11]. Polímeros são substâncias de alta massa molar 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 elevada massa molar (macromolécula).

A Figura 2.1 mostra uma representação do monômero etileno que, por um processo de polimerização, origina o polímero polietileno com “n” unidades de repetição.

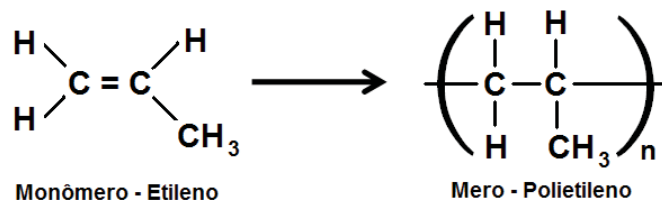


Figura 2.1. Representação do monômero etileno e do mero do polietileno, onde “n” representa o número de unidades de repetição.

Os polímeros podem ser classificados de acordo com a composição do monômero como homopolímeros ou copolímero.

A Tabela 2.1 lista a classificação dos polímeros referente à sua composição.

Tabela 2.1. Classificação dos polímeros em função da composição ^[12].

Classificação	Tipo de Monômero	Exemplos
Homopolímeros	Monômeros de um único tipo de substância	Polietileno (PE) Politetrafluoretileno (PTFE) Polifluoreto de vinilideno (PVDF) e Policlorotrifluoroetileno (PCTFE)
Copolímeros	Monômeros distintos	Etileno-propileno fluoretizado (FEP) Etileno-tetrafluoretileno (ETFE)

Polímeros podem também ser classificados como plásticos, elastômeros e fibras.

O nome plástico é dado aos polímeros de estrutura unidimensional que exibem elevadas massas molares. Em geral, são rígidos à temperatura ambiente, embora se tornem moles e flexíveis quando submetidos a uma temperatura elevada ^[13].

Elastômeros é um material macromolecular que exibe elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente ^[14].

Fibras é o nome dado aos polímeros de estrutura tridimensional que formam moléculas rígidas de massa molar não muito elevada e produzem substâncias duras.

Em função do processo de síntese, os polímeros podem ser divididos em dois grupos distintos, os polímeros de condensação e os polímeros de adição.

A Tabela 2.2 lista a classificação dos polímeros referentes ao processo de síntese.

Tabela 2.2. Classificação de alguns polímeros em função do processo de síntese ^[12].

Classificação	Processo de formação	Exemplos
Condensação	Formados a partir de monômeros iguais ou diferentes, havendo eliminação de moléculas simples	Polissacarídeos Proteínas Amido Celulose Polifenol
Adição	Formados por sucessivas adições de unidades moleculares que se encontram repetidas	Poliisopreno Polietileno Polipropileno Poliestireno

A borracha natural é classificada como um polímero de adição. Possuem propriedades físicas e químicas distintas em comparação aos demais materiais formados por moléculas simples. Dentre estas várias propriedades destacam-se a resistência à ruptura e ao desgaste, possuem propriedades elásticas e são materiais resistentes à ação dos agentes atmosféricos. Tais propriedades, em geral de fácil obtenção, despertam o interesse industrial para fabricação de diversos tipos de materiais.

Os polímeros também podem ser classificados de acordo com sua resposta à aplicação de uma tensão, o comportamento tensão *versus* deformação. Eles podem ser frágeis, plásticos e elásticos.

a) Polímero frágil: fratura na região elástica;

b) Polímero plástico: a deformação inicial é elástica, seguida de escoamento e por fim uma região de deformação plástica (semelhante aos metais);

c) **Polímero elástico:** possui deformação elástica, típica da borracha. Grandes deformações reversíveis são possíveis, mesmo sob pequenos níveis de tensão (apresentada pelos elastômeros) ^[14].

A Figura 2.2 mostra os três tipos de comportamento de materiais poliméricos sob tensão através da curva tensão *versus* deformação.

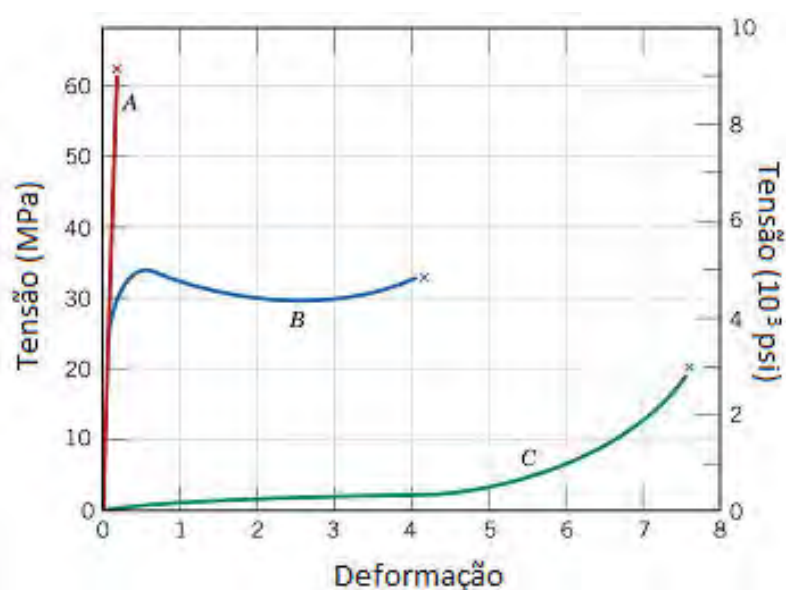


Figura 2.2. Curva tensão em função da deformação para polímero (A) frágil, (B) plástico e (C) elástico ^[15].

Os materiais poliméricos têm aplicação em todas as áreas da engenharia, devido à sua versatilidade. Também podem ser utilizados em bases de tintas, adesivos, pneus, pára-choques de automóveis, fibras e recobrimentos de fibras óticas de fios de alta tensão. Esta multiplicidade de aplicações deriva da facilidade de processamento, aliada ao seu relativo baixo custo ^[16].

2.1 Tipos de polímeros em função do comportamento térmico

Existem vários tipos de materiais poliméricos que são familiares e para os quais existe uma ampla variedade de aplicações. Esses compreendem os plásticos, os elastômeros (ou borrachas), as fibras, os revestimentos, os adesivos, as espumas e as películas. Dependendo das suas propriedades, um polímero específico pode ser usado em duas ou mais dessas categorias poliméricas. Por exemplo, um plástico dotado de ligações cruzadas e usado acima da sua temperatura de transição vítrea (T_g), pode-se constituir em um elastômero satisfatório. Ou ainda, um material fibroso pode ser usado como um plástico se ele não for estirado na forma de filamentos ^[14].

2.1.1 Termoplásticos

O polímero se amolece quando aquecido: as ligações secundárias que ligam as moléculas umas às outras se fundem, de modo que ele escorre como um líquido viscoso, o que permite que seja injetado em molde e conformado. O polietileno é o mais comum de todos os termoplásticos. Eles costumam ser descritos como polímeros lineares, isto é, as cadeias não possuem ligações cruzadas (embora possam se ramificar ocasionalmente). As moléculas em polímeros lineares possuem uma faixa de pesos moleculares e se aglomeram sob uma variedade de configurações. Devido à variação de pesos moleculares e geometria de empacotamento os termoplásticos não possuem um ponto de fusão bem definido. Dentro de uma faixa de temperatura, sua viscosidade mostra-se similar, como a de um vidro inorgânico ^[12].

Os termoplásticos são produzidos por adição (polimerização) de subunidades (monômeros) de modo a formar longas cadeias. Muitos deles são produzidos pela adição da mesma unidade repetida muitas vezes.

A Tabela 2.3 lista alguns exemplo de polímeros termoplásticos ^[12].

Tabela 2.3. Características de alguns termoplásticos.

Termoplástico	Estado Cristalino	Monômero	Aplicação
Polietileno, PE	Parcialmente cristalino	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array} \right)_n$	Tubulações, película, garrafas, xícaras, isolamento elétrico, embalagem.
Polipropileno, PP	Parcialmente cristalino	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	As mesmas do PE, porém mais leve, mais rígido, mais resistente à luz do sol.
Politetrafluoretileno, PTFE	Parcialmente cristalino	$\left(\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{F} \end{array} \right)_n$	Teflon. Polímero bom, resistente a alta temperatura, com características muito baixas de atrito e adesão. Painéis não aderentes, vedações.
Poliestireno, PS	Amorfo	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n$	Objetos moldados baratos. Fortalecido com butadieno para produzir poliestireno de alto impacto (HIPS). Espumado com CO ₂ para produzir embalagem comum.
Cloreto de Polivinila, PVC	Amorfo	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array} \right)_n$	Utilizações arquitetônicas (esquadrias de janelas etc.). Quando plastificado produz couro artificial, meias e vestuário.
Polimetilmetacrilato, PMMA	Amorfo	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{COOCH}_3 \end{array} \right)_n$	<i>Perspex</i> , lucita. Placas de moldagens transparentes. Janelas de avião, venezianas laminadas.
Náilon 66	Parcialmente cristalino quando estirado	$\left(-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}- \right)_n$	Têxteis, corda, moldagens.

2.1.2 Termofixos ou resinas

Epóxi, conhecido como um adesivo e como matriz para fibra de vidro, é um exemplo de polímero termofixo. Os termofixos são produzidos pela mistura de dois componentes (uma resina e agente polimerizador) que reagem e endurecem, seja em temperatura ambiente, seja por aquecimento. O polímero resultante, em geral, possui um número muito grande de ligações cruzadas, portanto, às vezes os termofixos são descritos como polímeros de rede. As ligações cruzadas se formam durante a polimerização da resina líquida, onde a estrutura é quase sempre amorfa. Quando submetido a reaquecimento, as ligações secundárias adicionais se fundem e o módulo de armazenamento do polímero cai, mas as ligações cruzadas impedem a fusão verdadeira ou fluxo viscoso, de modo que o polímero não pode ser utilizado a quente (ele se transforma em uma borracha). Se o aquecimento continuar, ele se decompõe.

Os termofixos genéricos são os epóxios e poliésteres (ambos utilizados como materiais de matriz para polímeros reforçados com fibras). Outros plásticos de formaldeído (aldeído fórmico) que substituem a baquelite são o formaldeído de uréia (usado para acessórios elétrico) e o formaldeído de menamina (usado para louças e talheres de mesa) ^[12].

A Tabela 2.4 lista alguns termofixos e resinas.

Tabela 2.4. Exemplo de termofixos e resinas ^[12].

Termofixo	Estado Cristalino	Monômero	Aplicação
Epóxi	Amorfo	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	Fibra de Vidro, adesivos. Caro.
Poliéster	Amorfo	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{OH} \qquad \qquad \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right)_n$	Fibra de Vidro, laminados. Mais barato que epóxi.
Fenolformaldeído	Amorfo	$\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)_n$	Baquelite, Tufnol, Fórmica. Bastante Frágil.

2.1.3 Elastômeros

Elastômeros ou borrachas são polímeros quase lineares, os quais possuem ligações cruzadas. Tais ligações cruzadas proporcionam a “memória” do material, de modo que ele volta à sua forma original quando retirada a tensão. As borrachas comuns são todas baseadas em um único monômero ^[12].

A borracha (natural ou sintética) possui capacidade de deformar-se devido a uma força aplicada e recupera sua forma original uma vez que a força é removida. Tal comportamento depende dos materiais em específicos. Os elastômeros, por exemplo, podem se estender até cerca de 700%. A elasticidade do material é devido à grande quantidade de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas.

2.1.3.1 Curva tensão/deformação em elastômeros

A Figura 2.3 mostra uma típica curva de tensão-deformação.

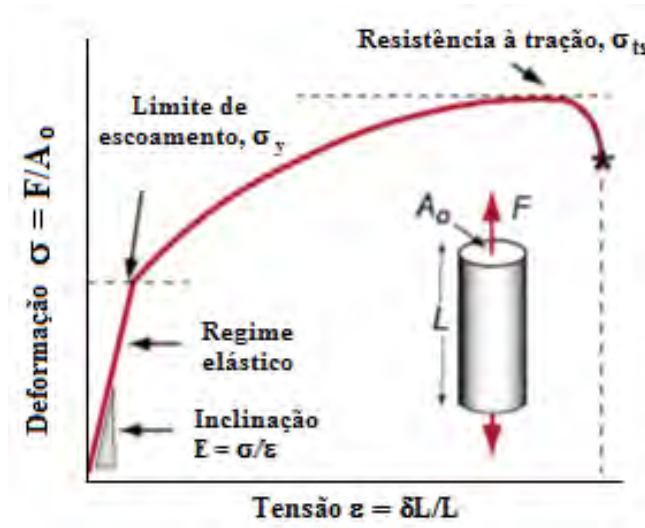


Figura 2.3. Curva tensão-deformação, $\Delta L/L$ versus F/A_0 ^[17].

A parte inicial, até o limite de escoamento (σ_y) ou limite elástico (σ_z), definido no rendimento de força (limite elástico) é linear (lei de Hooke), o que significa que a tensão é recuperável (o material retorna à sua forma original quando a tensão é removida). Acima do limite elástico a deformação é permanente. Na região de domínio do regime elástico linear, a tensão é proporcional a deformação, a qual pode ser aplicada em mais de uma maneira (Figura 2.3). A tensão de tração (σ) produz uma tensão proporcional à tração (ϵ) ^[15,17]:

$$\sigma = E\epsilon \quad (2.1)$$

A constante de proporcionalidade, E , é chamada de módulo de Young. Da mesma forma, uma tensão de cisalhamento (σ_c) provoca uma tensão de cisalhamento proporcional, γ .

$$\sigma_c = G' \gamma \quad (2.2)$$

e uma pressão p resulta em uma mudança de volume proporcional (ou dilatação) Δ :

$$p = K \Delta \quad (2.3)$$

onde G é o módulo de cisalhamento e K o módulo de elasticidade. Os três módulos possuem a mesma dimensão com a aplicação de tensão, expressos em força por unidade de área (N/m^2 ou Pa). É conveniente utilizar unidades maiores, como 10^9 Pa, Giga-Pascal ou Gpa^[17].

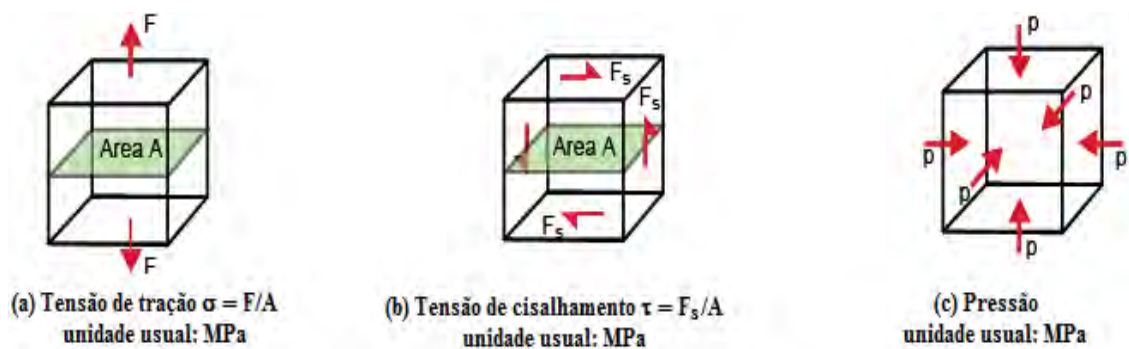


Figura 2.4. (a) Tensão de tração $\sigma = F/A$ (MPa) (b) tensão de cisalhamento $\tau = F_s/A$ (MPa) e (c) pressão (MPa)^[17].

O módulo de Young, módulo de cisalhamento e módulo de elasticidade estão relacionados, mas é necessário determinar uma relação, a de Poisson. Quando um material é esticado em uma direção, em geral, entra em contato nas outras duas direções. O coeficiente de Poisson, ν , é o negativo na relação entre a tensão lateral ou transversal ε_{tr} e deformação axial, ε [15].

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{tr}}{\varepsilon} \quad (2.4)$$

A Figura 2.5 mostra um gráfico da força F e energia potencial em função do deslocamento δ .

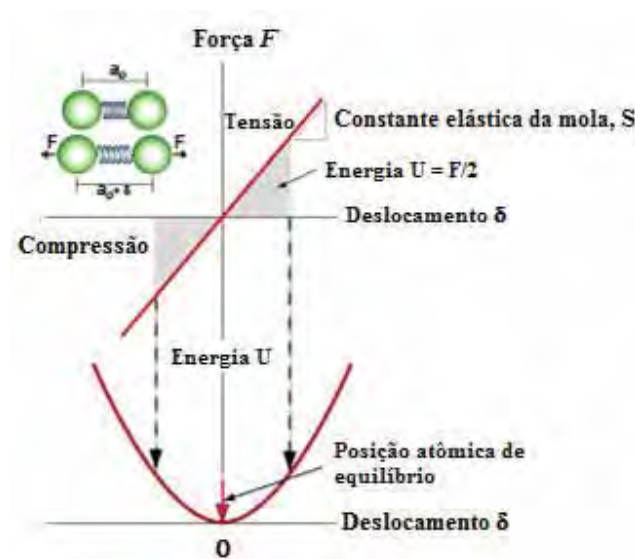


Figura 2.5. Esticando ou comprimindo uma ligação atômica. Sua resistência ao estiramento é a sua rigidez, S adaptado de [17].

Os átomos se ligam, com distintas intensidades. Se eles se ligam fortemente formam sólidos (quanto maior a magnitude de força de ligação, maior é o ponto de fusão do sólido). Os átomos possuem um espaçamento de equilíbrio (a_0), uma força F que os distancia ($a_0 + \delta$), mas quando ele é liberado saltam de volta ao seu estado original. O mesmo ocorre na compressão, pois a energia da ligação aumenta, não importa em qual direção a força é aplicada, como a mostrado na Figura 2.5. A energia de ligação é mínima, no espaçamento de equilíbrio. Uma mola que se estende sob uma força F tem uma rigidez, S , é definida por ^[18]:

$$S = \frac{F}{\delta} \quad (2.5)$$

A ligação covalente é rígida ($S = 20-200 \text{ N/m}$); como no diamante, por exemplo, que possui um módulo muito elevado ($S = 200 \text{ N/m}$), pois o átomo de carbono são pequenos (com elevada densidade). A ligação metálica é um pouco menos dura ($S = 15-100 \text{ N/m}$) e as metálicas possuem módulo elevado, embora não tão alta quanto a do diamante. Ligações iônicas, encontradas em muitas cerâmicas, possuem rigidezes comparáveis aos de metais, dando-lhes, também, módulos elevados. Os polímeros possuem ligações covalentes ao longo da cadeia de polímero e ligações secundárias, tipo ligação de hidrogênio e Van-der-Waals ($S = 0,5-2 \text{ N/m}$) entre as cadeias. Tais ligações são fracas e são estendidas quando o polímero é deformado, dando-lhes módulos baixo [12,18].

A Tabela 2.5 lista os tipos e força de ligação. Tal força determinará o valor do módulo de Young.

Tabela 2.5. Propriedades das ligações químicas ^[17].

Tipo de Ligação	Exemplo	Força de ligação, S (N/m)	Módulo de Young E (GPa)
Covalente	Ligas Carbono-Carbono	50 – 180	200 – 1000
Metálica	Todos os metais	15 – 75	60 – 300
Iônica	Alumina, (Al ₂ O ₃)	8 – 24	32 – 96
Ligação de Hidrogênio	Polietileno	6 – 3	2 – 12
Van der Waals	Ceras	0,5 - 1	1 - 4

Quando uma força, F , é aplicada a um par de átomos, eles se estendem para além de δ . A força aplicada F a um átomo corresponde a uma deformação, $\sigma = F/a_0^2$, onde a_0 é o espaçamento atômico. Uma distância δ entre dois átomos estão separados por a_0 , o qual corresponde a uma tensão $\varepsilon = \delta/a_0$. Substituindo estes termos na equação 2.5 é possível obter ^[17]:

$$\sigma = \frac{S}{a_0} \varepsilon \quad (2.6)$$

Comparando com a definição de módulo de Young E pode ser expresso:

$$E = \frac{S}{a_0} \quad (2.7)$$

Os elastômeros (borracha) possuem módulo de Young inferiores a 1 GPa. Metais e cerâmicas têm valores de 5 a 10 vezes maior, porque, como mostrado na Tabela 2.5, a força de ligação envolvida é de maior magnitude.

Um elastômero possui um emaranhado de moléculas de cadeia longa, com ligações cruzadas, como na Figura 2.6(a). As ligações entre as moléculas, além das ligações cruzadas, são tão fracas que, em temperatura ambiente possui uma elevada viscosidade. A temperatura de transição vítrea (T_g) do elastômero está abaixo da temperatura ambiente e abaixo da T_g segmentos são livres para deslizar uns sobre os outros, e se não fosse a presença das ligações cruzadas o material não teria nenhuma rigidez.

O aumento da temperatura favorece a aleatoriedade. Isso porque os cristais líquidos se fundem de maneira desordenada no seu ponto de fusão. O emaranhado da Figura 2.6 (a) possui alta aleatoriedade, ou em termos da termodinâmicos, a entropia é alta. Esticá-lo, como em (b), causa um alinhamento das moléculas, onde algumas delas já começam a assemelhar-se a cristalitos. Cristais são ordenados, o oposto do acaso, a sua entropia é baixa. O efeito da temperatura é restaurar a desordem, onde o material tenta reverter a um emaranhado aleatório, onde ligações cruzadas proporcionam uma "memória" de forma desordenada. Há uma resistência ao alongamento, uma rigidez, a qual não está relacionada ao alongamento, mas com uma tensão induzida por ordenação. Uma teoria completa é complicada - envolve a mecânica estatística de emaranhados de cadeia longa, por isso não é fácil calcular o valor do módulo. O módulo de elastômero é baixo, pois possuem essa origem singular e que aumenta com a temperatura (devido à tendência crescente de aleatoriedade), enquanto os dos sólidos reduzem (devido à expansão térmica) ^[19].

A Figura 2.6 mostra o efeito de alinhamento molecular no elastômero ao ser alongado, produzindo regiões de maior grau de cristalinidade. A vibração térmica conduz a estrutura de volta ao estado inicial (2.6a).

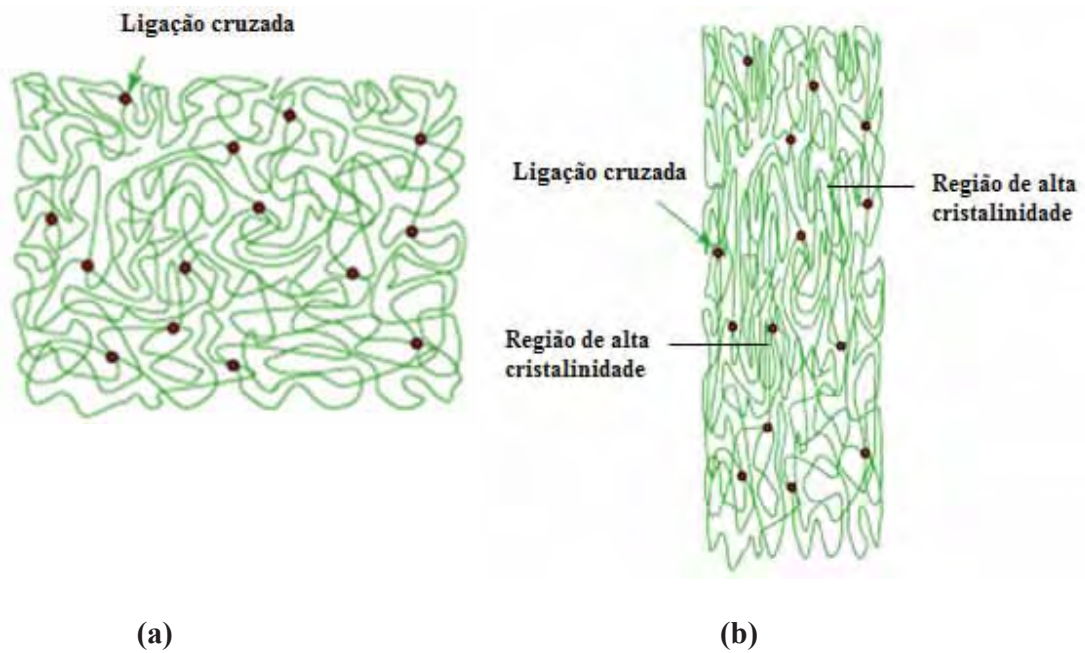


Figura 2.6. (a) Elastômero sem deformação e (b) elastômero deformado ^[19].

Algumas propriedades físicas dos elastômeros em função da densidade de ligações cruzadas são mostradas na Figura 2.7.

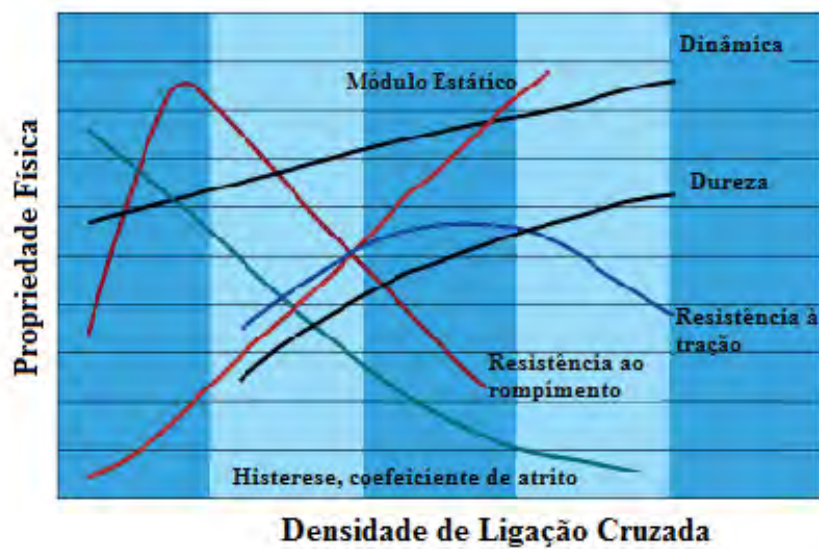


Figura 2.7. Propriedades físicas dos elastômeros em função da densidade de ligação cruzada ^[20].

2.1.3.2 Elastômeros sintéticos

O período entre as décadas de 20 e 50 do século XX foi decisivo para o surgimento da borracha sintética. O “látex” da borracha não é retirado de árvores, mas é obtido de produtos, em geral, derivados do petróleo. A obtenção do látex sintético, em geral, é realizada em laboratório e tem como objetivo adquirir uma estrutura próxima da borracha natural, formando um polímero sintético. Como exemplo, pode-se citar as borrachas sintéticas obtidas a partir do butadieno, buna, Buna-S ou SBR, ver Tabela 2.6. O tratamento depois da obtenção é o mesmo utilizado para látex natural, como a produção da borracha sintética butadieno estireno. A polimerização do butadieno estireno em presença de uma solução surfactante e catalisador resulta em um látex sintético. Em seguida é coagulado produzindo-se a borracha em forma de pequenos grumos. Estes são peneirados, lavados, e transportados para a câmara de secagem. Após esse processo, é embalado em fardos para serem comercializados.

As borrachas sintéticas ou elastômeros sintéticos são fibras¹ químicas sintéticas que possuem filamento contínuo, por possuírem comprimento indefinido. Suas propriedades físicas são viáveis para alguns manufaturados, mas para outros são inferiores. Cerca de 70% da borracha sintética é destinada à indústria de pneumáticos. Além disso, é utilizada na fabricação de máscaras contra gases, revestimentos de tanques de produtos químicos e como substituta de muitos produtos fabricados com borrachas naturais. Em geral, as borrachas sintéticas são capazes de absorver energia vibratória de modo mais eficiente que a borracha natural ^[12]. São também mais resistentes as variações de temperatura e ao ataque de produtos químicos.

Assim como a borracha natural, impermeáveis a água. Em geral, as borrachas naturais e sintéticas são elásticas, rígidas, extensíveis, e resistentes à abrasão e a água.

¹ Fibras: materiais muito finos e alongados, como filamentos, que podem ser contínuos ou cortados.

A Tabela 2.6 lista alguns elastômeros (borracha) e sua aplicação.

Tabela 2.6. Elastômeros genéricos (borracha) ^[12].

Elastômero	Monômero	Estrutura Cristalina	Monômero	Aplicação
Poliisopreno	Isopreno	Amorfo, exceto sob altas tensões	$\left(\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & & \\ -\text{C}- & \text{C}=\text{C}- & \text{C}- \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	Borracha natural.
Polibutadieno	Butadieno	Amorfo, exceto sob altas tensões	$\left(\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & & \\ -\text{C}- & \text{C}=\text{C}- & \text{C}- \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$	Borracha sintética, pneus para automóveis.
Policloropreno	Butadieno	Amorfo, exceto sob altas tensões	$\left(\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & & \\ -\text{C}- & \text{C}=\text{C}- & \text{C}- \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{Cl} \end{array} \right)_n$	Neoprene. Uma borracha resistente a óleo, usada para vedações.

2.1.3.3 Elastômeros naturais

A borracha poliisopreno é um polímero natural, assim como a celulose e a lignina, os principais componentes da madeira e da palha e também proteínas como lã e seda. Usa-se celulose em vastas quantidades sob a forma de papel e (tratando-a com ácido nítrico) é possível produzir com ela celulóide. O excedente de lignina deixado pelo processamento de madeiras ou disponíveis na palha não pode ser processado para produzir um polímero útil. Os polímeros naturais são tão complicados como seria de esperar.

Dentre os polímeros naturais, destaca-se a borracha natural, devido as suas propriedades únicas e diversas aplicações.

A Tabela 2.7 lista alguns polímeros naturais.

Tabela 2.7 Alguns elastômeros ou polímeros naturais (borracha) ^[12].

Polímero Natural	Estrutura Cristalina	Monômero	Aplicação
Celulose	Cristalina	$\left(-\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6 - \right)_n$	Estrutura de toda vida vegetal, como o principal componente estrutural em paredes de células.
Lignina	Amorfo	-	O outro componente principal em paredes de célula de toda vida vegetal.
Proteína	R é um radical. Parcialmente cristalino.	$\left(\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \end{array} \right)_n$	Gelatina, lã, seda.

2.1.3.3.1 Borracha natural

O látex é um sistema coloidal polifásico, sendo a parte dispersa constituída de micelas de borracha natural, proteínas, lutóides² e partículas Frey-Wyssling e o meio dispersivo constituído do soro aquoso ^[21]. Na composição do látex, em média, 35% é de borracha natural (hidrocarboneto), cujo composto é o 2-metil-1,3-butadieno (C_5H_8), comercialmente conhecido como isopreno, o monômero da borracha.

² Lutóides: atuam como vacúolos e dentro do qual existem diversas proteínas entre as quais incluem Hevein (70%) e heveaminas A e B, entre outros, em sua superfície, foram detectadas em várias enzimas e seu papel é promover a coagulação espontânea do látex

O látex recém extraído à temperatura ambiente é uma substância neutra, com pH entre 6,0 e 7,2 dependendo das condições climáticas e densidade entre 0,975 e 0,980 g/cm³. Uma vez exposto ao ar por um período de 12 a 24 horas, o pH diminui para valores próximos a 5,0 e inicia-se o processo de coagulação espontânea, formando o coágulo que é a borracha.

A estrutura química do monômero (isopreno) e o polímero poli(cis-1,4-isopreno)(C₅H₈)_n, onde *n* é da ordem de 2.000 a 10.000 e apresenta massa molar média de 600.000 a 950.000 g/mol, é mostrado na Figura 2.8 ^[22].

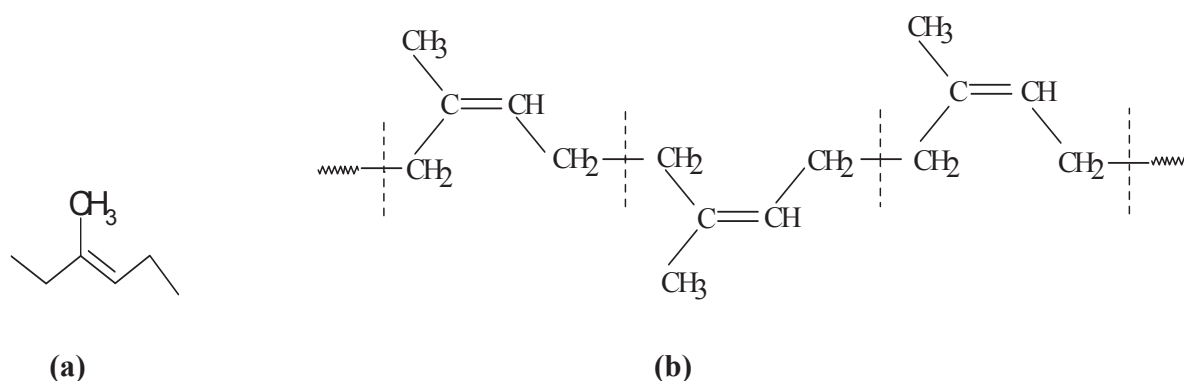


Figura 2.8. Estrutura química do monômero (a) isopreno e (b) o polímero Poli (cis-1,4-isopreno). Em (b) a linha vertical truncada e tracejada delimita o monômero.

Os constituintes do látex, além da borracha natural, são os principais componentes ao redor da membrana do látex. Os lipídios apresentam importante papel no tempo de estabilidade mecânica do látex estabilizado em amônia ^[23]. A adição de amônia ao látex aumenta a sua estabilidade em virtude do aumento da quantidade de espécies aniônicas como carboxilatos na superfície das partículas de borracha. As partículas de borracha natural que recebem adição de amônia apresentam morfologias peculiares, caracterizadas pela distribuição não-uniforme de vários elementos nas amostras.

O percentual médio de cada constituinte do látex natural recém coletado é listado na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 Percentual médio de cada constituinte em látex recém coletado ^[10].

Constituinte	% em massa no látex
Borracha	25-45
Água	49-71
Aminoácidos, aminas, etc.	0,4-0,6
Carboidratos	1,0 - 2,0
Inorgânicos	0,4-0,6
Lipídios neutros	0,4-1,1
Lipídios polares	0,5-0,6
Proteína	1,0-1,8

Como mencionado, as partículas de borracha natural contêm cerca de 35% 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 ^[24]. No látex recém coletado, cerca de 27 % do conteúdo total de proteínas estão adsorvidos na superfície das partículas de borracha e acredita-se que parte das proteínas esteja no interior das partículas. Esta camada de proteínas adsorvida é que confere alguma estabilidade as partículas de látex estabilizado com amônia, devido a sua carga negativa ^[25].

A Figura 2.9 mostra um modelo proposto de uma partícula de borracha em látex. O soro do látex natural possui densidade de 1,020 g/cm³ e contém diferentes espécies químicas 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 função biológica no látex.

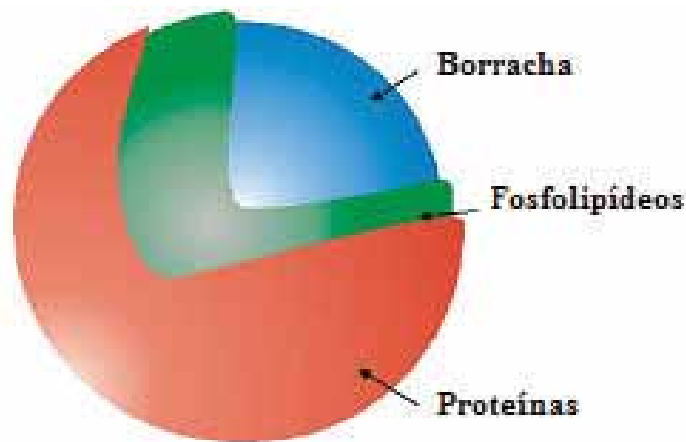


Figura 2.9. Modelo de uma partícula de borracha em látex envolvida por uma camada de fosfolipídio e outra mais externa de proteínas ^[26].

Contêm, além de proteínas, bases nitrogenadas como colina, aminoácidos, ânions inorgânicos (fosfatos e carbonatos), sais minerais encontrados no soro B e mais outros de rubídio, manganês, sódio, potássio, cobre, magnésio, ferro e zinco. Estes elementos são absorvidos do solo, transportados no xilema e participam de reações que envolvem a biossíntese do látex.

2.1.3.3.1.1 Clone RRIM 600

O látex proposto para utilização deste 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, devido ao seu bom desempenho e vigor na produção. Apresenta árvores altas, com caule vertical e de rápido crescimento quando jovem.

A elevada produção é seu ponto de destaque, sendo um dos que apresentam maior produtividade de borracha seca. Todas as árvores de um mesmo clone, sob as mesmas condições ambientais, apresentam baixa variabilidade. Outro ponto importante a considerar no clone é a uniformidade das propriedades do látex. Para propósitos industriais específicos, ele é mais bem apreciado, considerando essa uniformidade essencial ^[27].

2.2 Processo de vulcanização

A vulcanização da borracha permite um aumento de desempenho nas propriedades químicas e físicas, em relação ao material não vulcanizado. Por exemplo, não ocorrem o amolecimento do material em temperaturas elevadas e o congelamento em contato com o frio, além de torná-lo mais resistente quimicamente. É um processo de reticulação pelo qual a estrutura química da borracha, matéria-prima, é alterada pela conversão das moléculas do polímero independente, numa rede tridimensional (entrelaçamento) onde ficam ligadas entre si.

A vulcanização converte um emaranhamento viscoso de moléculas com longa cadeia numa rede elástica tridimensional, unindo de forma química (reticulação) estas moléculas em vários pontos ao longo da cadeia.

Um sistema de vulcanização contém agentes de vulcanização (enxofre, óxidos metálicos, compostos difuncionais³ e peróxidos) e, se necessário, aceleradores e ativadores de reação, retardadores, etc., usados para produzir as características de vulcanização desejadas e as propriedades do vulcanizado pretendidas ^[28].

³ Compostos difuncionais: responsável por formar reticulações com borrachas, reagindo para ligar cadeias do polímero em redes.

Para elastômeros insaturados, um sistema típico de vulcanização com enxofre é composto pelo enxofre, um óxido metálico (geralmente óxido de zinco), um ácido graxo (geralmente ácido esteárico), e um ou mais promotores orgânicos. A reação ocorre em uma faixa de temperatura de 150 ± 30 °C. Para elastômeros saturados, a vulcanização é conduzida através de radicais livres gerados por peróxidos, compostos halogenados ou radiação de alta energia ^[29].

O diagrama esquemático do processo de vulcanização é descrita pelo esquema representado na Figura 2.10.

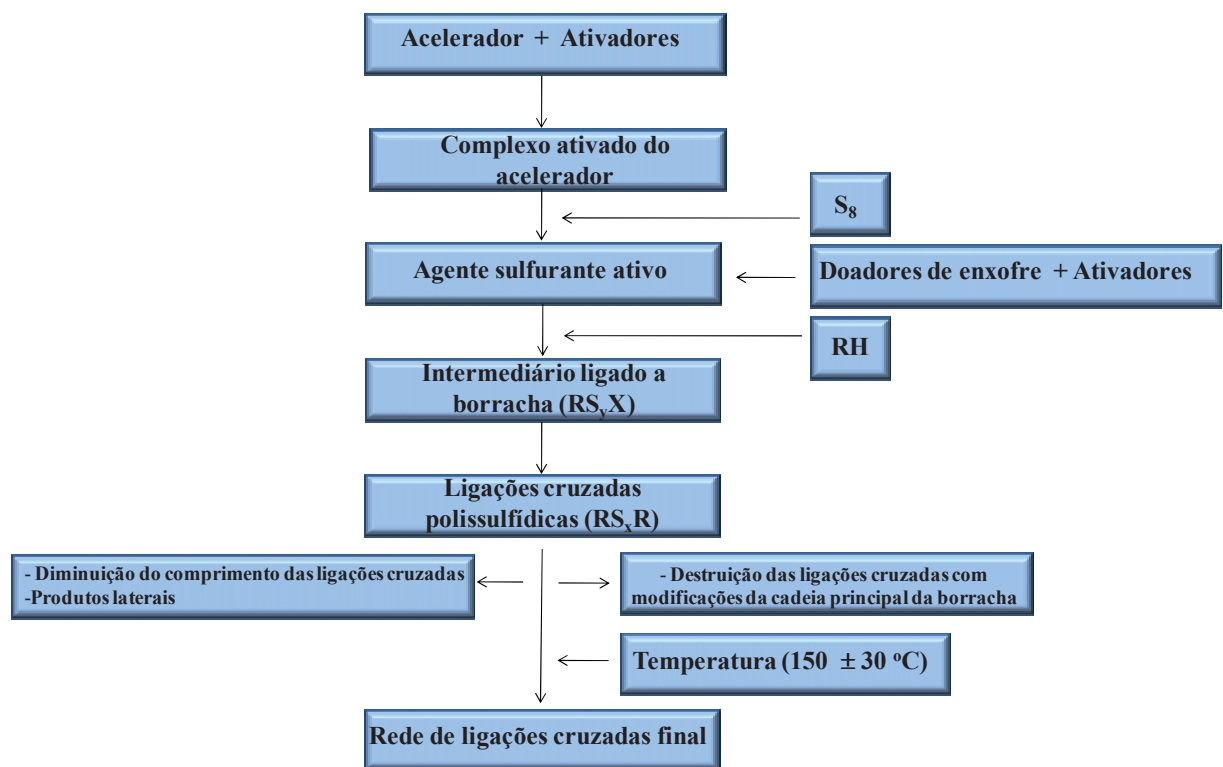


Figura 2.10. Diagrama esquemático do processo de vulcanização com acelerador e enxofre, com temperatura de vulcanização em torno de 150 ± 30 °C. **R** é a cadeia de borracha, **H**, em geral, um átomo de H alílico e **X** é um fragmento da molécula do acelerador ^[30].

Primeiro, um complexo ativo do acelerador é formado através de uma interação preliminar entre o acelerador e o ativador, na presença de zinco solúvel. Esse complexo pode reagir com o enxofre molecular, mediante a abertura do anel de S_8 , para formar um agente sulfurante. Em etapa subsequente, o agente sulfurante pode reagir com as cadeias de borracha para formar um precursor de ligações cruzadas. A evolução do precursor leva ao desenvolvimento de ligações cruzadas polissulfídicas. Por fim, a diminuição da eficiência na formação de ligações cruzadas pode ocorrer devido a reações laterais, como decomposição ou dessulfurização dos precursores. Devido a estas reações laterais, a formação de sulfetos cíclicos, dienos conjugados, trienos, ZnS , e grupos monossulfídicos pendentes pode ser observada. Estas espécies não são capazes de contribuir para a geração de ligações cruzadas ^[29,30].

Estudos mostraram que a atividade, a concentração do complexo zinco-acelerador e a temperatura são as principais variáveis de controle para as possíveis reações laterais citadas. A rede de ligações cruzadas inicial sofre maturação e durante esse processo ocorre a dessulfurização (diminuição do tamanho das ligações cruzadas, eventualmente levando a ligações monossulfídicas) e/ou a decomposição das ligações cruzadas polissulfídicas ^[30].

2.2.1 Borracha natural (BN) vulcanizada

A vulcanização na borracha natural através do enxofre é ainda hoje o método mais utilizado. Em compostos com BN (exceto Ebonite) emprega-se entre 0,5 a 3,5 phr de enxofre (mais comum 2,5 phr), combinado com ativadores e aceleradores específicos.

Em geral, os seguintes sistemas são empregados:

- Sistema convencional: enxofre elementar, (2 a 3,5 phr) Aceleradores (0,4 a 1,2 phr).

- Sistema semi-eficiente: baixo teor de enxofre elementar (1 a 1,8 phr), doadores de enxofre (0,4 a 1,3 phr), altos teores de aceleradores (1,2 a 2,3 phr);

- Sistema eficiente: não utilizam enxofre elementar, somente doadores de enxofre (2,8 a 2,6), altos teores de aceleradores (2 a 5 phr).

Para processos de vulcanização da borracha natural a base de enxofre elementar, semi-eficientes e eficiente, verifica-se que a estrutura vulcanizada apresenta as combinações listadas na Tabela 2.9.

Tabela 2.9. Características dos diferentes sistemas de vulcanização ^[31].

Tipos de Ligações	Sistema Convencional	Sistema Semi-Eficiente	Sistema Eficiente
Ligação poli e di sulfídricas	95%	50%	20%
Ligações mono sulfídricas	5%	50%	80%
Concentração de sulfetos cíclicos	Alto	Médio	Baixo
Resistência à cristalização em baixas temperaturas	Alta	Média	Baixa
Resistência ao envelhecimento pelo calor	Média	Alta	Baixa
Resistência a reversão	Média	Alta	Baixa
Resistência em trabalhos dinâmicos	Média	Regular	Baixa

Compostos de borracha natural vulcanizados apresentam ótimas propriedades de resistência à tração, conseguindo valores entre 17 a 24 MPa e em compostos contendo cargas reforçantes devidamente misturados, pode chegar em até 32 MPa. Apresentam uma elevada resiliência, podendo ser superior a 90%. Em geral, tais compostos são vulcanizados em torno de 150°C ^[32].

A Figura 2.11 mostra a curva de tensão em função da deformação para a borracha natural sem adição de agentes vulcanizantes e vulcanizada.

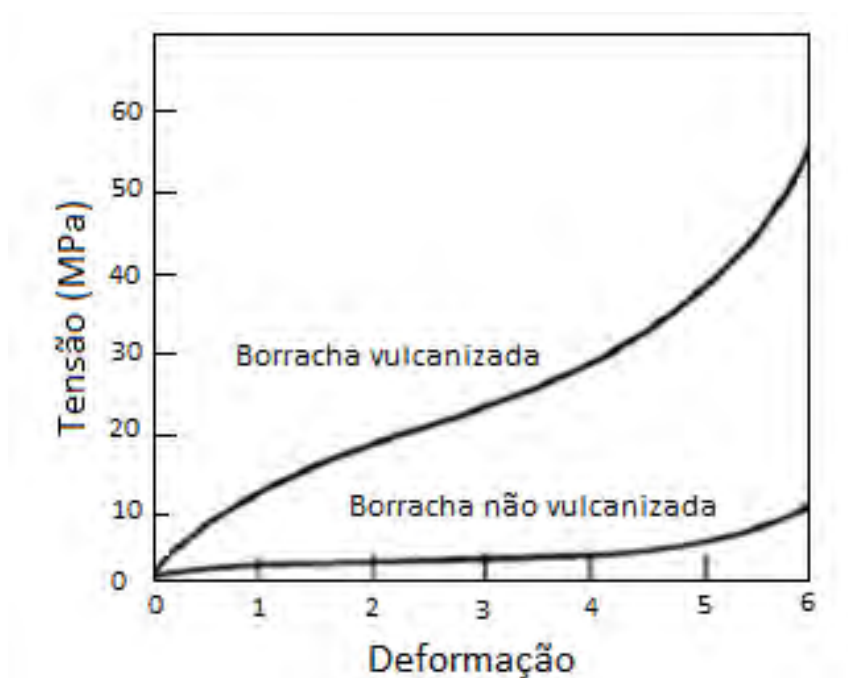


Figura 2.11. Curva de tensão em função da deformação para a borracha natural sem adição de agentes vulcanizantes e vulcanizada ^[33].

Algumas propriedades mecânicas características da borracha natural vulcanizada a 150°C são listadas na Tabela 2.10.

Tabela 2.10. Algumas propriedades mecânicas da borracha natural vulcanizada ^[34].

Propriedade	Magnitude	Unidade
Módulo de Young	1,3	MPa
Resistência a tração	17 - 25	MPa
Elongação	750 - 850	%

A Tabela 2.11 lista algumas propriedades físicas da borracha natural vulcanizada.

Tabela 2.11. Propriedades físicas da borracha natural vulcanizada ^[17].

Propriedade	Magnitude	Unidade
Expansão térmica	6,7 – 6,7	10 ⁻⁶ /K
Condutividade térmica	0,13 – 0,142	W/m.K
Calor específico	1880 - 1880	J/kg.K
Temperatura de transição Vítrea	-70	°C
Temperatura de trabalho	-50 a 85	°C
Densidade	910 a 930	kg/m ³
Resistividade	1x10 ²¹	Ohm.mm ² /m
Fator de perda dielétrica (tg δ)	0,0016 a 0,005	-

2.3 Propriedades Magnéticas

2.3.1 Magnetismo

Magnetismo pode ser definido como o fenômeno pelo qual materiais impõem uma influência atrativa ou repulsiva sobre outros materiais através de um campo. Entretanto, os princípios e mecanismos subjacentes e que explicam o fenômeno magnético são complexos e sutis, e a sua compreensão tem atraído estudos nesta área. Muitos dos modernos dispositivos tecnológicos dependem do magnetismo e de materiais magnético, que incluem os geradores de energia elétrica e transformadores, motores elétricos, rádio, televisão, telefones, computadores, componentes de som e sistemas de reprodução de vídeo ^[15].

Ferro, alguns aços e o mineral magnetita, de ocorrência natural, são exemplos bem conhecidos de materiais que apresentam propriedades magnéticas. Não tão familiar, no entanto, o fato de que todas as substâncias interagem em maior ou menor grau, com um campo magnético, sendo portanto, portadores de propriedades ^[15,35].

2.3.1.1 Campo magnético uniforme

Um solenóide (bobina) é constituído de espiras de um fio de cobre enroladas na forma de um cilindro. Este fio é recoberto com verniz que propicia uma isolamento elétrica entre as espiras. Aplicando-se uma diferença de potencial elétrico a esta bobina, uma corrente irá fluir pelas espiras provocando o aparecimento de um campo magnético, como representado na Figura 2.12.

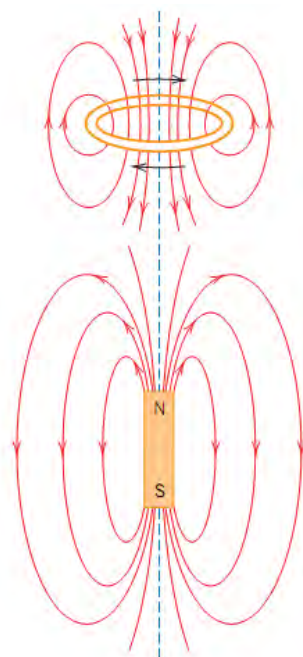


Figura 2.12. Campo magnético em um solenóide (adaptado de ^[15]).

Se o comprimento do solenóide for muito maior do que o seu diâmetro, o campo magnético produzido na região central do solenóide será uniforme. Assim, a maneira mais simples de se produzir um campo magnético uniforme é por meio de um solenóide longo e de pequena área de seção transversal. Nas extremidades as linhas magnéticas divergem e o campo, conseqüentemente, é reduzido à metade. Portanto, nesta região o campo não é uniforme e apresenta um gradiente, em geral, elevado ^[35].

O vetor campo magnético (H) no centro de um solenóide é uniforme e pode ser calculado levando-se em consideração a corrente (i), o número de espiras (n) e o comprimento (l), e dado em $A\ m^{-1}$, por:

$$H = \frac{ni}{l} \quad (2.8)$$

O vetor campo magnético (indução magnética B) é influenciado pelo meio em que ele se encontra e no vácuo, em Telas, por:

$$B = \mu_o H \quad (2.9)$$

μ_o é a permeabilidade magnética do espaço livre ou vácuo e é uma constante universal ($\mu_o = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$) [15].

2.3.1.2 Permeabilidade magnética

Caso o solenóide se encontre em outro meio qualquer, que não seja o vácuo, o campo magnético será dado por:

$$B = \mu_r \mu_o H \quad (2.10)$$

A permeabilidade relativa (μ_r) depende do material em que o solenóide está imerso ou que é colocado em seu interior. Um material paramagnético possui um valor de μ_r que é ligeiramente superior a uma unidade, enquanto que, em um diamagnético, μ_r é um pouco menor que uma unidade (por definição a permeabilidade relativa no vácuo é igual a 1 e adimensional). Um material ferromagnético tem um valor de μ_r que é um pouco maior que uma unidade. Usando-se esta relação é possível encontrar a permeabilidade relativa dos diversos materiais e classificá-los de acordo com suas respostas a um campo magnético.

Com a interação entre o campo magnético e o material pode-se estabelecer uma propriedade magnética importante [15,35].

A permeabilidade absoluta (μ) de um material magnético está relacionada com a permeabilidade relativa por:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (2.11)$$

onde μ_r representa grandeza adimensional.

Percebe-se, que, para que a permeabilidade relativa seja adimensional a permeabilidade absoluta deve possuir as mesmas unidades de μ_0 , ou seja, Henry por metro (H m^{-1}).

A Tabela 2.12 lista os valores de permeabilidade magnética (μ_r) de algumas ferritas Ni-Zn.

Tabela 2.12. Permeabilidade magnética (μ_r) de algumas ferritas Ni-Zn, adaptado de ^[36].

Composição	μ_r
$\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_{2,04}\text{O}_4$	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
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	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

A Tabela 2.13 lista os valores de permeabilidade magnética (μ_r) de alguns materiais ^[35].

Tabela 2.13. Permeabilidade magnética (μ_r) para vários materiais.

Substância	μ_r
Bismuto	0,999830
Ouro	0,999964
Mercúrio	0,999968
Prata	0,999980
Chumbo	0,999983
Zinco	0,999986
Cobre	0,999991
Água	0,999991
Vácuo	1,00000
Ar	1,0000004
Sódio	1,0000062
Alumínio	1,000022
Lítio	1,000044
Neodímio	1,00034
Vanádio	1,00038
Paládio	1,00079
Oxigênio líquido	1,004
Fe ₂ O ₃	100
Cobalto	250
Níquel	600
Aço	2000
Ferro fundido	5000
Ferro sílico	7000
Ferro puro	200.000

2.3.1.3 Relação entre vetores B , H e M

Ao se aplicar um campo magnético a um material, o campo resultante ou induzido (B) é a soma do campo aplicado (H) com o campo do material magnetizado (M). A contribuição dada pelos materiais paramagnéticos é muito pequena, mas para os ferromagnéticos, esta contribuição é até mais importante que a do próprio campo magnetizante (H). Embora de forma intuitiva se possa escrever $B = H + M$, pode-se deduzir esta relação utilizando-se as equações ^[35]:

$$\mu_r - 1 = \frac{M}{H} = \chi \quad (2.12)$$

ou

$$\mu_r = 1 + \frac{M}{H} \quad (2.13)$$

como

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (2.14)$$

tem-se

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \frac{M}{H} \quad (2.15)$$

ou seja:

$$\mu = \mu_0 \left(1 + \frac{M}{H} \right) \quad (2.16)$$

Como:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (2.17)$$

Tem-se

$$\frac{B}{H} = \mu_0 \left(1 + \frac{M}{H} \right) \quad (2.18)$$

Multiplicando-se esta relação por H é possível obter a equação fundamental do magnetismo, que relaciona esses três campos magnéticos:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (2.19)$$

ou ainda:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M = \mu_0 H + J \quad (2.20)$$

O campo B aplicado, que é chamado muitas vezes de indução magnética ou densidades de fluxo magnético é dado em Tesla. J é o vetor polarização magnética ^[35].

Um diagrama esquemático do comportamento magnético é mostrado na Figura 2.13.

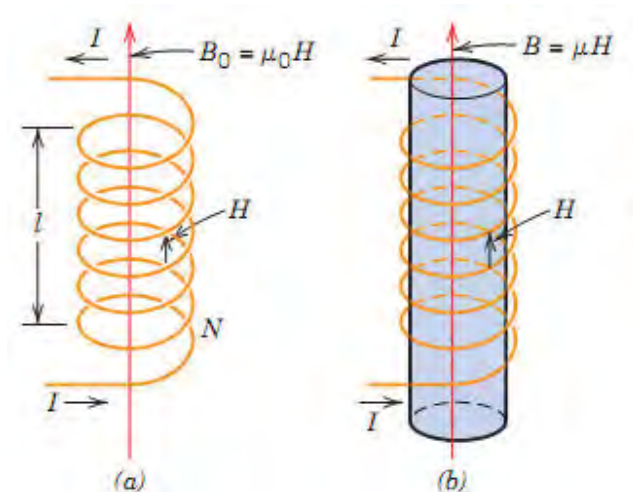


Figura 2.13. (a) O Campo magnético H , gerado por uma bobina cilíndrica é dependente da corrente I , do número de voltas N e o comprimento l da bobina. A densidade do fluxo magnético B_0 na presença de um vácuo é igual para $\mu_0 H$, onde μ_0 é o permeabilidade do vácuo, $4\pi \times 10^{-7}$ H/m. (b) A densidade de fluxo magnético B no interior de um material sólido é igual μH , onde μ é a permeabilidade do material sólido, adaptado de ^[15].

2.3.1.4 Curvas de magnetização

A relação $B \times H$ dada pela Eq. 2.5 é, em geral, não-linear: se for traçado um gráfico relacionando o campo externo H com a indução magnética B no material, obtém-se uma curva do tipo mostrado na Figura 2.14, conhecida como curva de magnetização ou característica $B \times H$ do material.

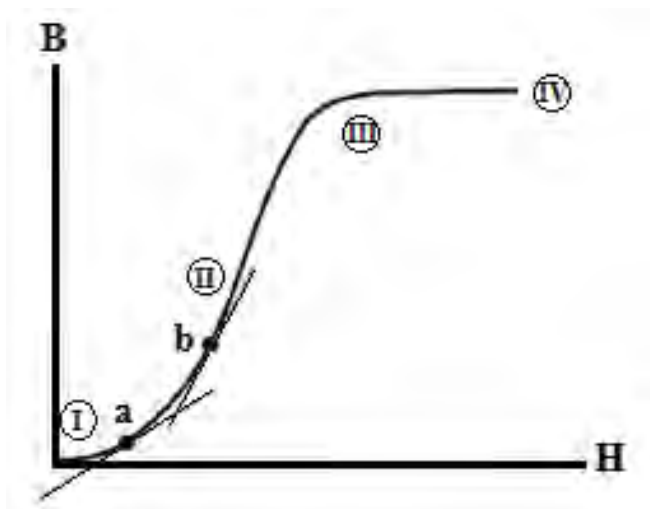


Figura 2.14. Curva de magnetização típica de materiais magnéticos ^[37].

- Na região I ocorre um crescimento dos domínios alinhados com o campo externo. Nesta região, as alterações são reversíveis. Se o campo externo for retirado, os domínios voltarão a sua situação original, sem haver desenvolvimento permanente do estado de polarização das características magnéticas na amostra.

- Se H for aumentado até na região II, o aumento do tamanho dos domínios é acompanhado de uma tendência de alinhamento de outros domínios com o campo externo. A partir dessa região, os efeitos magnéticos tornam-se irreversíveis, de forma que o material fica magnetizado mesmo se o campo externo for anulado.

- Na região III, a maioria dos domínios já estão alinhados com o campo externo, de modo que é necessário um grande aumento de H para se conseguir um discreto elevação de B .

- Na região IV, todos os domínios da amostra estão alinhados com o campo externo; portanto, um aumento de H não produz qualquer alteração em B . Diz-se que, nesta situação, o material atingiu a saturação magnética ^[37].

Se for estabelecida uma pequena alteração ΔH no valor do campo magnético, haverá um correspondente incremento ΔB na indução magnética. Pode-se escrever.

$$\mu = \frac{\Delta B}{\Delta H} \quad (2.21)$$

Implica que quando $\Delta B \rightarrow 0$ e também se $\Delta H \rightarrow 0$, a equação 2.21 se transforma em uma derivada, que pode ser representada, de forma geométrica, pela tangente à curva $B \times H$ em cada ponto. Deste modo, a permeabilidade magnética não pode ser considerada uma constante: no ponto a mostrado na Figura 2.14 a permeabilidade é maior que no ponto b ^[35,37].

2.3.1.4.1 Histerese magnética

A curva de B em função de H na Figura 2.15 representa um ciclo de histerese magnética exibindo saturação (curva fechada no primeiro quadrante).

O efeito de histerese é produzido quando, a partir da saturação, ponto S n Figura 2.15, á medida que o campo H é reduzido pela reversão da direção do campo, a curva não retorna seguindo seu trajeto original. Neste caso, o campo B se defasa em relação ao campo H aplicado, ou diminui a uma taxa mais baixa. No campo H zero (ponto R sobre a curva), existe um campo B residual que é chamado de remanência, ou densidade do fluxo remanescente ou residual B_r ; o material permanece magnetizado na ausência de um campo H externo ^[15,35].

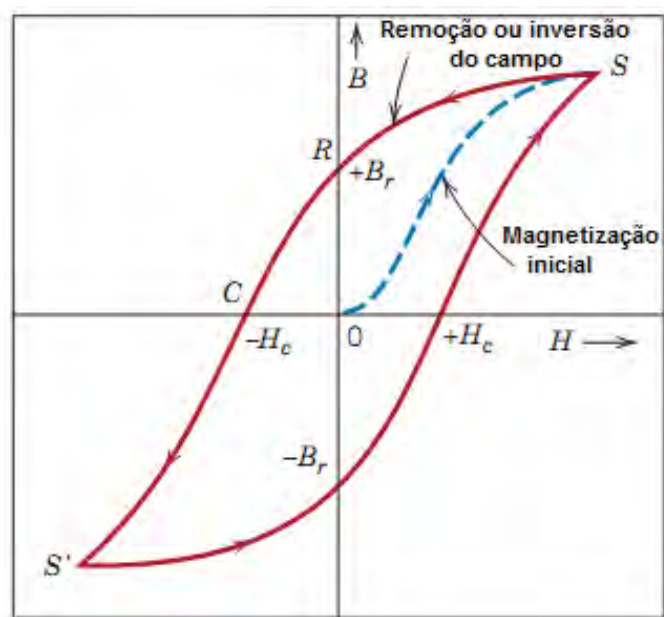


Figura 2.15. Densidade de fluxo magnético em função da força do campo magnético para um material ferromagnético que está sujeito a saturações avante e reversa (pontos S e S'). O ciclo da histerese está representado pela curva contínua; a curva tracejada indica a magnetização inicial. A remanência, B_r , e a força coercitiva, H_c , também estão representadas ^[15].

O desenvolvimento da curva de histerese e a magnetização permanente podem ser explicados através dos movimentos das paredes dos domínios. Com a reversão da direção do campo de saturação (ponto S na Fig. 2.15), o processo segundo o qual a estrutura do domínio se altera é invertida. Em primeiro lugar, existe uma reorientação do único domínio com o campo invertido. Em seguida, domínios que possuem momentos magnéticos alinhados com o novo campo se formam e crescem em função dos domínios originais. Crítico para essa explicação é a resistência ao movimento de paredes de domínio que ocorre em resposta ao aumento do campo magnético na direção oposta; isso é responsável pela defasagem de B em relação a H , ou a histerese ^[15,37].

Quando o campo aplicado atinge valor zero, existe ainda uma fração volumétrica líquida de domínios que está orientada na direção original, o que explica a existência de remanência B_r .

Para reduzir o campo B no interior da amostra até zero (ponto C na Fig. 2.15), um campo H de magnitude $-H_c$ deve ser aplicado em uma direção oposta à do campo original; H_c , é chamado de coercitibilidade, ou algumas vezes de força coerciva. Com a continuação do campo aplicado nessa direção inversa, como está indicada na Fig. 2.15, a saturação é finalmente atingida no sentido oposto, correspondendo ao ponto S' . Uma segunda inversão do campo até o ponto da saturação inicial (ponto S) completa o ciclo simétrico da histerese e também produz tanto uma remanência negativa ($-B_r$) como uma coercibilidade positiva ($+H_c$)^[15]. Materiais que possuem coercitividade alta são denominados materiais magneticamente duros e dão origem aos ímãs permanentes. O nome advém do fato de que os primeiros ímãs permanentes foram os aços que também são mecanicamente duros.

Materiais magneticamente moles, como o ferro, também são mais moles que o aço, em termos mecânicos, e têm uma coercitividade baixa. Assim, para os ímãs permanentes uma melhoria em suas propriedades significa um aumento da remanência e também da coercividade, enquanto que, para os materiais magneticamente moles significa uma diminuição na coercividade. Estas duas classes de materiais magnéticos encontram aplicações industriais importantes. Transformadores, motores e geradores de corrente alternada necessitam de materiais com elevada magnetização de saturação e a menor coercividade possível, enquanto que alto-falantes, motores e geradores de corrente contínua, requerem ímãs permanentes com altos valores de remanência e coercividade^[15,35].

2.3.1.5 Materiais Magnéticos

Em função do comportamento magnético, os materiais podem ser classificados em: diamagnéticos, antiferrimagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos e paramagnéticos ^[38].

Os diamagnéticos são materiais que se tornam fracamente magnetizados no sentido oposto do campo magnético aplicado a eles.

Materiais antiferromagnéticos apresentam, em seu estado natural, momentos magnéticos atômicos dispostos em um arranjo antiparalelo e de mesmo módulo, resultando em um momento magnético total nulo.

A classificação para ferromagnéticos é dada aos materiais que possuem seus dipolos magnéticos alinhados de forma paralela.

Materiais ferrimagnéticos possuem seus dipolos alinhados em paralelo e antiparalelo ao campo aplicado.

Materiais paramagnéticos são aqueles que se magnetizam no mesmo sentido do campo magnético aplicado e a intensidade da magnetização é proporcional ao campo aplicado. Possuem permeabilidade maior que uma unidade e os efeitos só são observados em temperaturas muito baixas ou em campos magnéticos muito intensos. Quando um átomo contém um número ímpar de elétrons, existirá um momento magnético resultante devido ao elétron emparelhado e isto dá origem ao paramagnetismo. Assim, é possível dizer que uma matéria exhibe paramagnetismo quando seus átomos possuem elétrons desemparelhados e na presença de um campo magnético externo, produzirá seu próprio campo magnético, resultante do alinhamento dos dipolos elementares atômicos ^[39].

Substâncias paramagnéticas apresentam uma susceptibilidade magnética de intensidade compatível à das diamagnéticas, mas positiva e dependente da temperatura ^[15]. Em geral, essa classe de materiais possui uma permeabilidade relativa superior a 1 (por exemplo o alumínio, com $\mu_r=1,00000036$) e na presença de um campo magnético os seus momentos magnéticos se alinham. Quando esse campo é retirado, eles voltam a se desalinhar, conforme mostrado na Figura 2.16.

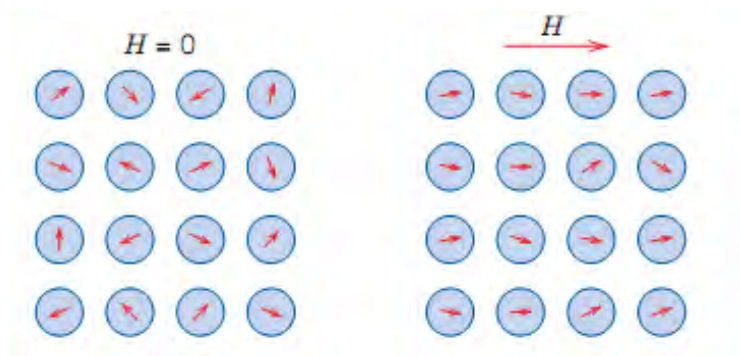
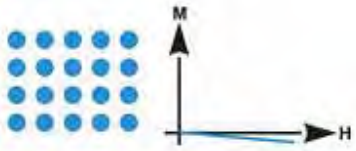
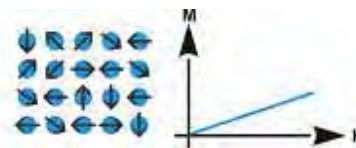
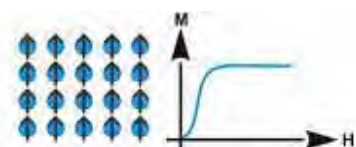
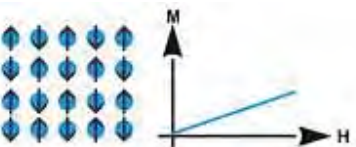
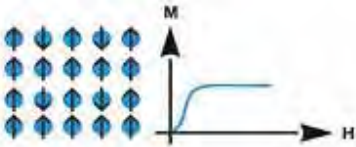


Figura 2.16. Comportamento de um material paramagnético com campo magnético igual a zero ($H = 0$) e com aplicação de um campo ($H \neq 0$) ^[15].

Algumas características dos diferentes comportamentos magnéticos dos materiais são listadas na Tabela 2.14.

Tabela 2.14. Características dos diferentes comportamentos magnéticos dos materiais, adaptado de [40].

Tipo de Magnetismo	Susceptibilidade Magnética	Comportamento Magnético/ Atômico
Diamagnetismo	Pequena e negativa	Os átomos não possuem momento magnético 
Paramagnetismo	Pequena e positiva	Os átomos possuem orientação do momento magnético aleatório 
Ferromagnetismo	Grande e positiva em função do campo aplicado. Dependente da microestrutura	Os átomos possuem alinhamento paralelo do momento magnético 
Antiferromagnetismo	Pequena e positiva	Os átomos possuem uma mistura de alinhamento de momento magnético paralelo e anti-paralelo 
Ferrimagnetismo	Grande e positiva em função do campo aplicado. Dependente da microestrutura	Os átomos possuem alinhamento de momento magnético anti-paralelo 

2.4 Ferritas

Ferritas são óxidos, em geral, magnéticos, compostos por átomos de Fe^{3+} e um metal divalente (Mn^{2+} : Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Fe) compondo uma estrutura de empacotamento cúbico de átomos de oxigênio. Esses óxidos podem ser do tipo espinélio normal, espinélio inverso ou espinélio misto, dependendo se a sua distribuição de cátions segue ou não a distribuição do mineral Espinélio, de fórmula MgAl_2O_4 . A cela unitária desse tipo de óxido possui aresta de aproximadamente 0,8 nm ^[41].

Há três classes comerciais importantes de ferritas, cada uma com estrutura cristalina específica: (1) ferritas macias com estrutura do tipo espinélio cúbica como MnZn, NiZn, NiMg e MgMnZn, entre outras; (2) ferritas macias com estrutura granada como as ferritas de microondas; e (3) ferritas duras com estrutura hexagonal. As ferritas macias como as de níquel e zinco (Ni-Zn) são compostos do tipo espinélio, com estrutura cúbica, isomórficos ao mineral MgAl_2O_4 , que exibe uma magnetização permanente, denominada de ferrimagnetismo ^[42]. O material macio da ferrita é utilizado em indutores, nas hastes de antena, em bobinas de carregamento e bloqueadores, em garfos de deflexão, em cabeças de gravação, em amplificadores magnéticos, na interferência eletromagnética (IEM) e nos transformadores de potência, suprimindo exigências básicas nas áreas de alta tecnologia ^[43].

2.4.1 Ferritas NZF

A ferrita Ni-Zn, tipo espinélio inverso, é uma das ferritas mais estudada científica e tecnologicamente, tal interesse ocorre devido às suas aplicações na indústria eletroeletrônica como dispositivo magnético de alta resistividade. Estes materiais são espinélios de estrutura cúbica, isomórficos ao mineral $MgAl_2O_4$, tendo a fórmula geral AB_2O_4 e parâmetro de rede na faixa de 0,834 a 0,844 nm. Os íons de oxigênio formam uma rede aniônica densamente empilhada de face centrada com íons metálicos assumindo posições intersticiais. Esse tipo de ferrita destaca-se por possuir propriedades paramagnéticas ^[44].

Possui estrutura cúbica e grupo espacial $Fd3m$ com célula unitária exibindo uma ocupação representada por $(Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+})[Ni_x^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]O_4^{2-}$ ^[44,45] Nesta fórmula os cátions metálicos na posição de rede () ocupam o sítio tetraédrico A e os cátions metálicos na posição de rede [] ocupam o sítio octaédrico B.

Sistemas de telecomunicações, processamento digital de informações, redes de distribuição de energia, telefonia celular, prevenção de “fantasmas” em aparelhos de TV, segurança em fornos de microondas, equipamentos hospitalares, representam a maior fatia do mercado para aplicações de materiais absorvedores de radiação eletromagnética no campo civil. Tais materiais destacam-se por sua elevada resistividade elétrica, propriedades magnéticas e diversas aplicações tecnológicas no campo da eletrônica e telecomunicações. Em geral, são utilizadas em núcleos de transformadores e indutores de alta frequência de equipamentos eletrônicos, dispositivos de microondas empregados em sistemas de telecomunicação e radares, cabeças de leitura e gravação magnética de alta velocidade ^[46].

A Figura 2.17 mostra uma das aplicações das ferritas em um trem eletromagnético (Maglev) que utiliza a propulsão magnética para viajar em altas velocidades e os fluidos magnéticos ajudam a abastecer os motores de foguetes com combustível.



Figura 2.17. Utilização de ferritas em um trem com propulsão eletromagnética ^[47].

No âmbito das cerâmicas magnéticas, a ferrita de Ni-Zn desperta muito interesse da comunidade científica pelo seu elevado valor de permeabilidade e alta resistividade. Este fato constitui um motivo para a aplicação deste material em dispositivos na região de microondas. Esta capacidade de absorção pode ser provocada alterando-se as propriedades magnéticas e/ou dielétricas do material ^[48].

As ferritas têm sido incorporadas em matrizes sob condições adequadas de preparação para obtenção de um desempenho que se requer do compósito final ^[49]. Em compósitos de ferrita e borracha, as propriedades magnéticas dependem da fração de carregamento da ferrita na matriz.

Há diversas leis de mistura utilizadas para prever parâmetros eletromagnéticos como permeabilidade, permissividade e magnetização de saturação ^[50,51]. Por sua vez os sistemas nanoparticulados, com resultados inovadores nas propriedades físicas que os materiais podem apresentar, têm sua parcela de contribuição e atuam como um fator que amplia o universo de possíveis combinações com desempenho a ser avaliado.

Devido as suas propriedades distintas, as ferritas apresentam a solução tecnológica mais difundida para a redução de interferência eletromagnética (EMI), pois permitem filtrar diretamente o ruído induzido. Estas cerâmicas paramagnéticas produzem densidades de fluxo magnético em resposta a pequenas forças de magnetização aplicadas. Atualmente, as ferritas utilizadas para supressão de EMI (absorvedores) acima de 30 MHz são compostas por misturas de óxidos de ferro, níquel e zinco .

2.4.1.1 Estrutura espinélio

Vários óxidos magnéticos importantes possuem estrutura do tipo espinélio. O principal espinélio é o MgAl_2O_4 . Possui, em essência, um empacotamento cúbico de óxidos contendo íons como Mg^{2+} , Al^{3+} em interstício tetraédrico e octaédrico, respectivamente. Existem muitos compostos com estrutura espinélio ^[52].

A maioria são óxidos, alguns são sulfetos, selenetos, teluretos e outros halogenetos. Muitos possuem diferentes cátion, os quais são introduzidos na estrutura espinélio, onde diferentes combinações de cargas são possíveis. Alguns exemplos dessas combinações são: MgAl_2O_4 , Mg_2TiO_4 , LiAlTiO_4 , $\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_4$, LiNiVO_4 , Na_2WO_4 . Combinações similares de cátions são possíveis para os sulfetos: ZnAl_2S_4 e Cu_2SnS_4 . Para os espinélios halogenetos a combinação de cátions possuem carga limitada de 1 e 2, com relação de ânion de 3:4, Li_2NiF_4 .

Os dados cristalográficos da estrutura espinélio são listados na Tabela 2.15. A cela unitária é constituída de oito unidades de fórmula ($Z = 8$), a qual corresponde a $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$. Os átomos possuem três posições espaciais. Por exemplo, o magnésio possui um conjunto de óctoplos, classificado como 8a, coordenado em duas posições: $0, 0, 0$ e $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$. Os seis restantes são, em geral, de face centrada, isto é, para as posições atômicas x, y, z , Há três outros átomos idênticos nas posições equivalentes, $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$; $x + \frac{1}{2}, y, z + \frac{1}{2}$ e $x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$. Os outros seis são Mg^{2+} , $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$, $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$. A posições dos íons Al^{3+} e O^{2-} não são incluídos na Tabela 2.15 porque são similares ^[53].

O arranjo dos óxidos é ideal em um empacotamento cúbico se o parâmetro u possuir valor de $\frac{3}{4}$.

Tabela 2.15. Coordenação atômica para o MgAl_2O_4 . Grupo espacial: F3dm, No. 227, cúbico de face centrada ^[53].

Átomo	Posição	Coordenadas fracionais
O	32e	$\bar{u}\bar{u}\bar{u}, \bar{u}\bar{u}\bar{u}, \bar{u}\bar{u}\bar{u}, \bar{u}\bar{u}\bar{u}$ $\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u$ $\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u$ Face entrada
Al	16d	$\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}, \frac{5}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8}, \frac{7}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8}, \frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{5}{8}$ + face centrada
Mg	8a	$000, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, + \text{face centrada}$
Número de coordenação:		
Mg,	8a	tetraédrico, MgO_4
Al,	16d	octaédrico, AlO_6
O,	32e	tetraédrico, MgAl_3O

Um complicado fator na estrutura espinélio é que a distinuição de cátions ao longo dos sítios 8a e 16d são variáveis. Dois tipos extremos de comportamento podem ser distinguidos.

Um espinélio normal, onde os cátions são distribuídos nos sítios que seria esperado a partir da fórmula AB_2O_4 , isto é, com A com sítios tetraédricos 8a e B com sítios octaédricos 16d. Exemplos de espinélio são: $MgAl_2O_4$ e $MgTi_2O_4$. No espinélio inverso, metade dos íons B são sítios tetraédricos 8a, deixando os íons restantes em B e A para ocupar os sítios 16d. Em geral, a ocupação dos íons 16d são sítios desordenados. Exemplos de espinélios inversos são: $MgFeO_4$ e Mg_2TiO_4 . Uma seleção representativa de espinélios normais e inversos, com seus parâmetros de células unitárias e valores de u são listados na Tabela 2.16.

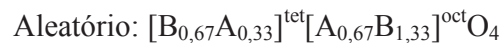
Tabela 2.16. Dados cristalográficos de alguns espinélios ^[53].

Crystal	Tipo	a (Å)	u	Estrutura
$MgAl_2O_4$	2,3	8,0800	0,387	Normal
$CoAl_2O_4$	2,3	8,1068	0,390	Normal
$CuCr_2S_4$	2,3	9,629	0,381	Normal
$CuCr_2Se_4$	2,3	10,357	0,380	Normal
$CuCr_2Te_4$	2,3	11,051	0,379	Normal
$MgTiO_4$	2,3	8,474	-	Normal
Co_2GeO_4	2,4	8,318	-	Normal
Fe_2GeO_4	2,4	8,411	-	Normal
$MgFe_2O_4$	2,3	8,389	0,382	Inverso
$NiFe_2O_4$	2,3	8,3532	0,381	Inverso
$MgIn_2O_4$	2,3	8,81	0,372	Inverso
$MgIn_2S_4$	2,3	10,708	0,384	Inverso
Mg_2TiO_4	2,4	8,44	0,39	Inverso
Zn_2SnO_4	2,4	8,70	0,390	Inverso
Zn_2TiO_4	2,4	8,467	0,380	Inverso
$LiAlTiO_4$	1, 3, 4	8,34	-	Li em 8a
$LiMnTiO_4$	1, 3, 4	8,30	-	Li em 8a
$LiZnSbO_4$	1, 2, 5	8,55	-	Li em 8a
$LiCoSbO_4$	1, 2, 5	8,56	-	Li em 8a

A fórmula para o espinélio pode ser modificada para distinguir entre normal e inverso:

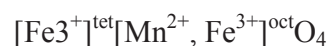


A distribuição de cátions varia com a temperatura e pode ser quantificada em uma amostra usando um parâmetro, γ , que corresponde à fração de íons A nos sítios octaédricos:



A distribuição dos cátions nos espinélios e o grau de inversão, foi estudado em detalhes. Vários fatores influenciam, incluindo as preferências de sítios dos íons em termos de tamanho, os efeitos de ligação covalente e energias estabilização no campo cristalino. O valor real de γ em qualquer espinélio particular é dado pelo efeito líquido desses vários parâmetros considerados em conjunto ^[53].

Uma exemplo de ocupação de cátions no sítio e efeitos de solução sólida é gerada pela mistura de ferritas, $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$: $M = Mg, Ni, Co, Fe, Mn$. As ferritas são, em geral, inversa para $x = 0$, isto é:



Os valores esperados de μ para espinélios inversos puros são Mg:0, Ni:2, Co:3, Fe:4 e Mn:5. A ferrita de zinco, ZnFe_2O_4 , $x = 1$, pelo contrário, são, em partes, normal à temperatura ambiente. Deste modo, o spin de íons Fe^{3+} no sítio octaédrico do ZnFe_2O_4 não são alinhados e sim, aleatórios. ZnFe_2O_4 é paramagnético e não apresenta magnetização de saturação.

Na formação da solução sólida de ferrita por uma substituição particular de M^{2+} por Zn^{2+} , uma gradual inversão de carga do comportamento normal pode ocorrer. A introdução de Zn^{2+} no sítio tetraédrico causa o deslocamento dos íons Fe^{3+} no sítio octaédrico, isto é:



Se a solução sólida retém a característica antiferromagnética da ferrita MFe_2O_4 , $x = 0$, um aumento linear de μ na amostra ocorre e pode atingir um valor de 10 para $x = 1$, ZnFe_2O_4 . Antes de $x = 1$ ser atingido, o acoplamento antiferromagnético entre os sítios 16d e 8a é destruído e ocorre uma diminuição nos valores de saturação de magnetização. Para pequenos valores de x , os valores experimentais da magnetização de saturação aumenta, o qual limita a ordenação antiferromagnético/ferrimagnético, mas passa a consideração máxima de $x = 4$ para $x = 5$ [53].

2.4.1.1.1 Estrutura cristalina da ferrita NZF

A composição química da ferrita NZF é formada por uma solução sólida dos óxidos de NiO, ZnO e Fe_2O_3 . O óxido de ferro na forma de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) constitui em torno de 70% em massa de sua composição ^[54,55].

A Figura 2.18 mostra a estrutura da ferrita NZF.

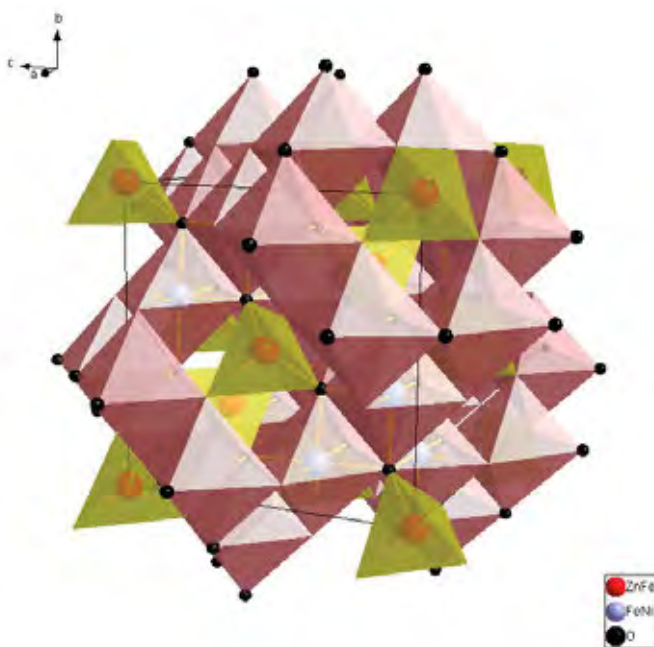


Figura 2.18. Representação estrutural de um espinélio inverso tipo NZF.

A origem do magnetismo em ferritas se deve à presença de elétrons 3d desemparelhados e distribuídos em números não equivalentes nos sítios octaédricos e tetraédricos ^[56].

A célula unitária é representada pela fórmula $(\text{Zn}_x \text{Fe}_{1-x}) [\text{Ni}_{1-x} \text{Fe}_{1+x}] \text{O}_4$ [57]. Os íons oxigênio formam um sistema de empacotamento fechado de face centrada. Os íons metálicos (Fe^{3+}) na rede espinélio podem ocupar as duas posições de simetrias diferentes (sítios tetraédricos e octaédricos).

Se os íons de Fe^{3+} estiverem distribuídos igualmente em ambos os sítios, seus momentos magnéticos se cancelam e a magnetização total, portanto, deve ser resultante dos momentos magnéticos dos íons Ni^{2+} (magnético), os quais se encontram nos sítios octaédricos da rede espinélio.

O momento magnético total é resultante apenas da fase inversa. Por outro lado, os íons de Fe^{3+} podem não estar distribuídos igualmente nos sítios tetraédricos e octaédricos, e isso pode ocorrer por meio do aumento do momento magnético molecular pela adição de ferrita normal, como por exemplo, ZnFe_2O_4 . Neste caso, os íons de Zn^{2+} vão ocupar o sítio tetraédrico e forçar um número igual de íons Fe^{3+} a saírem do sítio tetraédrico para o octaédrico, o que provoca um aumento adicional de magnetização nos sítios octaédricos. Deste modo, o momento magnético é resultante da presença das fases normal e inversa. Dessa forma, é possível produzir um grande número de ferritas Ni-Zn com magnetização intrínseca, pela substituição adequada dos íons metálicos. As propriedades magnéticas extrínsecas das ferritas, tais como permeabilidade, coercividade, perdas magnéticas (perdas por histerese e corrente parasita), dependem de sua microestrutura, ou seja, do contorno de grão, do seu tamanho médio e de sua porosidade. A microestrutura pode ser controlada pela variação no processamento, isto é, preparação do pó, calcinação, moagem e condições de sinterização (temperatura, tempo e atmosfera) [58].

2.4.2 Propriedades elétricas das ferritas

Em óxidos tipo ferritas, as propriedades elétricas são uma resposta a fatores tais como método de preparação, temperatura de sinterização, atmosfera de sinterização e composição química ^[59].

As propriedades elétricas das ferritas policristalinas também são sensíveis a microestrutura. O grão e o limite de grão são os dois principais componentes que determinam a microestrutura e conseqüentemente, as propriedades elétricas ^[60].

As ferritas são boas semicondutoras magnéticas com baixa condutividade elétrica e baixas correntes parasitas. A condução nas ferritas é devido ao salto de elétrons entre íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . A condutividade DC aumenta quando a temperatura aumenta. Este é o comportamento normal de semicondutor ^[61]. O mecanismo de condução por banda predomina em baixas temperaturas e é caracterizado por valores de condutividade elétrica baixa ($6 \times 10^{-4} - 2,5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) e baixos valores de energia de ativação (0,056 – 0,098 eV), nesta região a condução é atribuída a impurezas e defeitos.

Os mecanismos de condução por bandas e por salto predominam em temperaturas intermediárias e são caracterizados por valores de condutividade ($1,5 \times 10^{-3} - 1,2 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) e energia de ativação (0,32 – 0,67 eV) um pouco maiores. O mecanismo de condução por salto predomina em altas temperaturas e é caracterizado por alta condutividade ($1,8 \times 10^{-2} - 0,14 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) e baixa energia de ativação (0,048 – 0,086 eV) ^[62].

2.4.3 Preparação de óxidos policrísticos

A preparação de ferritas policristalinas com boas propriedades é considerada complexa e difícil, visto que o principal problema encontrado está no fato de que muitas das propriedades necessárias para as aplicações das ferritas não são intrínsecas, mas sim extrínsecas. Sendo assim, a ferrita não é completamente definida pela sua composição química e estrutura cristalina, mas requerem conhecimento e controle dos parâmetros de sua microestrutura, logo a seleção de um processo químico apropriado é, conseqüentemente, a chave para obter ferritas de boa qualidade ^[57].

Apesar do método de mistura de óxido cerâmico ser relativamente simples e o mais utilizado na indústria, este apresenta desvantagens inerentes, como: impurezas acrescidas durante o processo de moagem; baixo controle da composição; baixa homogeneidade química; tamanhos grosseiros das partículas, comprometendo a microestrutura e propriedades finais destes materiais.

Para contornar os problemas advindos do método de mistura de óxidos, métodos químicos em escala de laboratório, tais como: sol-gel ^[63], co-precipitação ^[64], hidrotérmica ^[65], microemulsão ^[66], reação por combustão ^[67] entre outros foram desenvolvidos, e todos eles tem como objetivo a obtenção, o controle da homogeneidade química, morfológica e granulométrica destes pós, garantindo assim, o controle da microestrutura e propriedades finais do material.

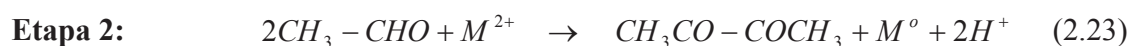
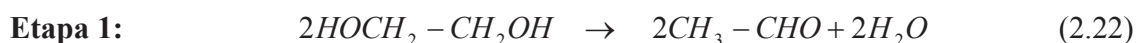
Os processos de síntese química tem por objetivo a preparação de pós monofásicos e finos. Tais requisitos adicionados com a necessidade de produção de pós nanométricos e nanoestruturado tornam esse processo eficaz. Os métodos mais comuns para a obtenção da fase cerâmica $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ são a moagem de alta energia e o processamento por rotas químicas.

Dentre as principais rotas de síntese química utilizada para a preparação de materiais óxidos e nanopós polications destaca-se o Método Poliol Modificado^[68, 69, 70] e Método de Combustão Modificado^[71]. As principais vantagens destes métodos são o aumento da homogeneidade química, a obtenção de pós monofásicos e a grande porção de material (10 a 100 g) produzido em um único processo de síntese.

2.4.3.1 Método poliol

O processo poliol consiste na redução de íons metálicos (Co^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} , por exemplo) em meio alcoólico, em geral, um poliálcool como o etilenoglicol. O poliol atua no meio reacional simultaneamente como solvente, agente redutor, passivante e meio para o crescimento de partículas. 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 ($\approx 30\text{ nm}$) e submicrométrico ($\approx 250\text{ nm}$) e grande porção de material (10 a 100 g) produzido em um único processo de síntese.

As nanopartículas metálicas são obtidas através da redução do cátion metálico pelo poliol de acordo com as seguintes equações^[72]:



As principais vantagens deste processo são ^[73]:

- (a) Devido à alta polaridade dos polióis, os sais inorgânicos (precursores) são facilmente solubilizados;
- (b) As etapas de nucleação e crescimento ocorrem no ponto de ebulição do poliálcool (por exemplo, etilenoglicol a 197°C, dietilenoglicol a 246 °C e tetraetilenoglicol a 314 °C);
- (c) A utilização de altas temperaturas (no ponto de ebulição do poliálcool) produz materiais com elevada cristalinidade;
- (d) A passivação do material formado ocorre concomitantemente com os processos de nucleação e crescimento, o que auxilia a prevenir o processo de aglomeração, em particular o crescimento descontrolado das partículas;
- (e) Os polióis são compostos de baixa massa molar, os quais podem ser removidos da superfície das partículas sob certas condições experimentais;
- (f) É considerado um método de produção de grande quantidade de material e de baixo custo.

Diferentes materiais podem ser obtidos através do Método Poliol ^[74,75], como o $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, já sintetizado por outras rotas. Tal diversidade é devido ao grande número de variáveis presentes no processo de síntese. Pode-se ajustar o meio para obtenção de determinados materiais com o fino controle de reação. As principais variáveis de síntese são os reagentes de partida, temperatura e a presença de água no meio de reação. As principais diferenças entre o Método Poliol convencional e o Método Poliol Modificado é a utilização ácido nítrico (HNO_3) para a dissolução dos sais precursores em temperaturas inferiores ao Método Poliol convencional e o álcool utilizado é o etilenoglicol.

2.5 Compósitos

Compósito pode ser definido como um material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que os constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades de ambos os componentes. As fases constituintes são diferentes em termos químicos e separadas por uma interface distinta. Muitos compósitos são constituídos por apenas duas fases; uma é denominada de matriz que é contínua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa, a qual atua como reforço. A fase dispersa é aquela em menor fração. As propriedades finais dos compósitos podem depender das propriedades das fases constituintes, suas proporções, interação, forma, tamanho, distribuição e grau de orientação da fase dispersa. A Figura 2.19 mostra a representação das duas fases presentes em materiais compósitos ^[15,56].

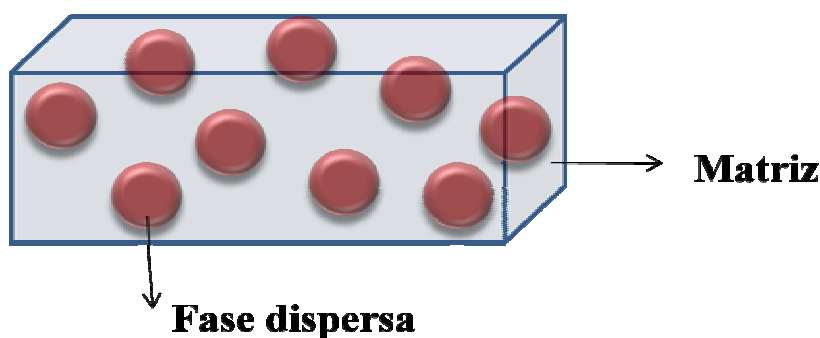


Figura 2.19. Representação esquemática das fases presentes em compósitos.

Os compósitos de matriz polimérica têm atraído a atenção, tanto pelo potencial científico em se entender os novos fenômenos desses materiais mistos, como pelo seu potencial em aplicações tecnológicas. Com a produção de blendas e compósitos pode-se combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com propriedades elétricas, ópticas e magnéticas semelhantes as dos metais e semicondutores inorgânicos. Como exemplo, o método utilizado para aumentar a condutividade elétrica dos polímeros é através da incorporação de aditivos condutivos, como pós-metálicos, fibras metálicas, polímeros de condutividade intrínseca condutores, dentre outros [76].

Um dos tipos de compósitos estudados é o baseado na adição de silicatos lamelares ao polímero.

A Figura 2.20 mostra as estruturas formadas quando as lamelas de silicatos estão dispersas de maneira completa e uniforme em uma matriz polimérica.

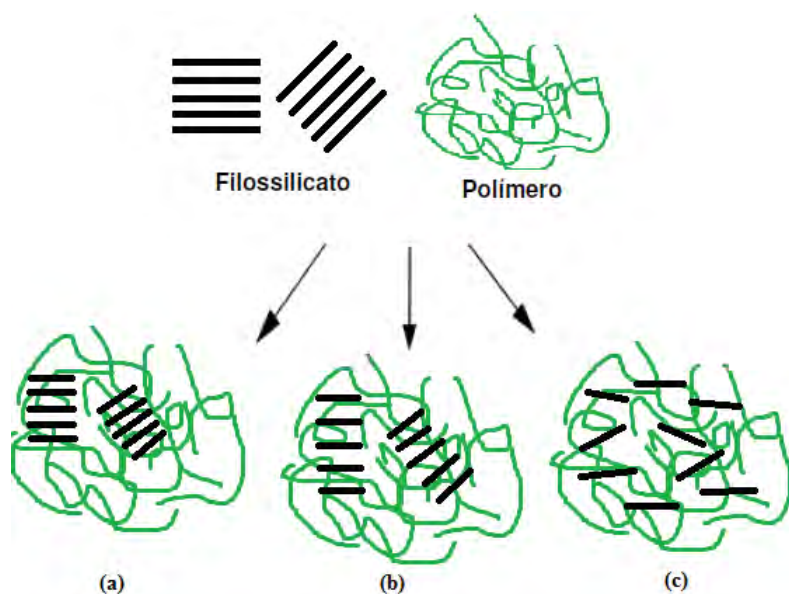


Figura 2.20. Esquema ilustrativo dos tipos de compósitos originados da interação entre os silicatos lamelares e polímeros. (a) microcompósito de fases separadas, (b) nanocompósito de estrutura intercalada e (c) nanocompósito de estrutura esfoliada [77].

2.5.1 Tipos de compósitos

Existem algumas classes de compósitos de matriz polimérica, dentre elas destacam-se os compósitos com as seguintes fases dispersas: fibras, argilas e partículas esféricas.

No caso de compósitos fibrosos, explora-se a grande resistência da cerâmica e ao mesmo tempo evita-se a catástrofe: a ruptura por fragilidade das fibras leva a uma fratura progressiva e não repentina. Se as fibras de um compósito estiverem alinhadas ao longo da direção de carregamento então, a rigidez e a resistência serão em termos aproximados, uma média da rigidez e da resistência da matriz e das fibras, ponderadas conforme suas frações em volume. Mas, nem todas as propriedades de compósitos são uma combinação extra dos componentes^[12]. Compósitos de matriz polimérica para aeronaves espaciais e transporte terrestre são fabricados pela disposição de camadas de fibras de vidro, carbono ou Kevlar[®]. Quando curada, a resina adquire a forma do molde e se liga às fibras. Muitos compósitos são baseados em epóxis, embora agora haja uma tendência a utilizar os poliésteres, mais baratos^[12,78].

A combinação entre argilas organofílicas e polímero tem sido usada nas últimas duas décadas para produzir materiais de alto desempenho. Assim, a combinação de ambos componentes proporciona a obtenção de materiais com propriedades não existentes nos materiais de origem. Tais compósitos apresentam boa capacidade de delaminação somada à alta resistência a solventes e estabilidade térmica necessária aos processos de polimerização e de extrusão, apresentam também propriedades mecânicas e térmicas superiores aos compósitos convencionais, bem como valores reduzidos de permeabilidade^[79,80].

Três principais tipos de estruturas podem ser obtidos quando uma argila é dispersa em uma matriz polimérica: estrutura de fase separada, quando as cadeias poliméricas não intercalam as camadas de argila levando à obtenção de uma estrutura de propriedades similares às de um compósito convencional; estrutura intercalada, quando as cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas de argila, formando uma estrutura multicamada bem ordenada, que apresenta propriedades superiores à de um compósito convencional; e estrutura esfoliada, onde a argila é completa e dispersa em uma matriz polimérica, promovendo as interações polímero-argila o que leva a significativas melhorias nas propriedades físicas e mecânicas ^[80].

As partículas esféricas vêm sendo cada vez mais utilizadas como fase dispersa em compósitos poliméricos. Esses compósitos oferecem propriedades mecânicas, elétricas, óticas e térmicas únicas, induzidas pela presença dessas nanopartículas, sua interação matriz/fase dispersa e seu estado de distribuição. Em muitos casos essas melhorias são alcançadas com uma concentração relativamente baixa de fase dispersa, sendo benéfico tanto para as propriedades mecânicas, como para a processabilidade e aparência do produto final. Além dessas melhorias nas propriedades mecânicas, pode-se citar a melhoria nas propriedades óticas, pois espalham melhor a luz, reduzindo a transmitância do compósito ^[81]. Em materiais compósitos de matriz polimérica, as partículas variam de 1-10 μm ou até mais micrômetros, fato que aumenta a dureza do material e sua resistência sob certas condições de tensão. Contudo, a adição de partículas maiores leva a alguns efeitos negativos em propriedades importantes como a resistência ao impacto. Uma provável solução para esse problema seria a aplicação da nanotecnologia, com utilização de fase dispersa em escala nanométrica ^[82].

2.5.2 Compósitos absorvedores

Alguns dos materiais absorvedores na região de microondas são compósitos normalmente utilizados como recobrimentos, os quais podem apresentar-se de várias formas, como placas elastoméricas de polímeros à base de poliisopreno e policloropreno; mantas flexíveis de diferentes tipos de borrachas; tintas à base de resinas epoxídicas, fenólicas e poliuretânicas e espumas de precursores naturais e sintéticos ^[83].

A possibilidade de ajustar as propriedades elétricas e magnéticas desses materiais, de tal forma a aperfeiçoar a atenuação das micro-ondas incidentes, em frequências específicas ou em um amplo espectro de frequências, é uma das características mais importantes desses compósitos. Possuem comportamentos relevantes e investigados na área de MARE (Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética): a durabilidade, baixa densidade, baixo custo, o desempenho em uma ampla faixa de frequências e, também, a facilidade de aplicação ^[84,85]. Os materiais absorvedores podem apresentar-se como ressonantes, ou seja, materiais que atuam em banda estreita de frequências ou, ainda, como absorvedores tipo banda larga, também denominados de absorvedores intrínsecos, que atuam em faixas mais largas de frequências.

2.6 Nanocompósitos

Os nanocompósitos são materiais em que pelo menos um dos seus componentes possui dimensões nanométricas (1-100 nm) e outro componente é utilizado como matriz, de forma a suportar as partículas nanométricas na sua estrutura. Os componentes utilizados podem ser de diferentes naturezas: orgânica/orgânica, inorgânica/inorgânica e inorgânica/orgânica ^[86].

As propriedades mecânicas resultantes dependem, dentre outros parâmetros, das interações interfaciais entre as fases do nanocompósito. Em geral, uma das fases atua como matriz, na qual as partículas ou as fibras se encontram dispersas de forma homogênea ^[87].

A escolha do polímero como matriz em nanocompósitos torna-se relevante uma vez que possuem propriedades mecânicas e térmicas diferenciadas. Também são levadas em consideração outras propriedades, como por exemplo, o balanço hidrofóbico/hidrofílico, a estabilidade química e a bio-compatibilidade. A componente inorgânica proporciona uma estabilidade mecânica e térmica melhorada e também, novas propriedades que dependem da natureza química, estrutural, tamanho e cristalinidade deste componente. Assim, a componente inorgânica que faculta ou melhora as propriedades redox, eletrônicas, magnéticas, densidade, índice de refração, entre outras.

Em geral, as características de cada um dos componentes presentes no nanocompósito são preservadas, ou mesmo melhoradas, e, além disso, podem ser obtidas novas propriedades resultantes da sinergia de ambos componentes ^[88]. As propriedades, a nanoestrutura e o grau de organização dos materiais obtidos não dependem somente da natureza química dos componentes, mas também da interação entre eles.

Quando se pretende combinar as propriedades de componentes orgânicos e inorgânicos num único material, é necessário ajustar a natureza, a extensão e a acessibilidade das interfaces ^[89]. As propriedades destes materiais não se resumem à soma das propriedades dos materiais individuais, mas sim à sinergia da interface entre eles, uma vez que os materiais resultantes não são a simples misturas físicas de dois componentes.

O componente majoritário, em volume, num nanocompósito de matriz polimérica é a própria matriz. Os polímeros possuem uma variedade de propriedades que dependem da sua estrutura molecular e do seu processamento. Todos estes fatores influenciam as propriedades mecânicas destes materiais ^[90]. A utilização de uma matriz polimérica permite o controle do tamanho e da distribuição das partículas, de forma a obter nanocompósitos com massa específica baixa, elevada homogeneidade e elevada processabilidade ^[91]. Deste modo, obtêm-se, polímeros com características físicas melhoradas, em relação à sua resistência mecânica, estabilidade térmica, propriedades ópticas, magnéticas, elétricas, entre outras.

Os nanocompósitos podem ser utilizados em membranas inteligentes, novos catalisadores e sensores, novas gerações de células fotovoltaicas e de combustível, sistemas microeletrônicos inteligentes, componentes micro-ópticos e fotônicos, e também, sistemas terapêuticos inteligentes que combinem a marcação, visualização, terapia e o controle da liberação dos fármacos ^[92].

2.6.1 Tipos de nanocompósitos

Vários tipos de nanocompósitos têm sido estudados, como por exemplo, os nanocompósitos obtidos pela inserção de nanotubos de carbono em uma matriz polimérica, nanocompósitos de poliamida 6/montmorilonita com pequenas quantidades de silicato, nanocompósitos contendo nanopartículas ^[93], dentre outros. De particular interesse são os nanocompósitos contendo nanopartículas de cerâmicas em matriz polimérica.

Ferritas tem sido incorporada em matrizes sob condições adequadas de preparação para obtenção do desempenho requerido do compósito final ^[94,95].

Pelo fato de as propriedades magnéticas dependerem de fatores microestruturais como tamanho de grão, estrutura cristalina, homogeneidade da microestrutura e porosidade, as ferritas policristalinas possuem bom desempenho magnético. Alguns pesquisadores explicam o comportamento da permeabilidade magnética em ferritas policristalinas considerando o tamanho de grão e a espessura de contorno de grão ^[96].

Funcionando de forma análoga a região de contorno de grão, uma matriz dielétrica em um compósito de ferrita com polímero, também não apresenta propriedades magnéticas. A partir de uma determinada fração de ferrita, a matriz atua como “gaps”, pontos desmagnetizantes. Isto implica que é possível obter com os compósitos, um desempenho semelhante àquela da ferrita policristalina, com a vantagem de possuir flexibilidade para revestir superfícies complexas com canais, ranhuras, encaixes e curvas ^[97].

2.6.2 Interação interfacial em Compósitos/Nanocompósitos

Os materiais compósitos e nanocompósitos estão separados por uma interface entre a matriz e fase dispersa. A interface em compósitos tem um papel decisivo na determinação das propriedades e desempenho desses materiais. Ela é responsável pela transmissão de tensões da matriz para os agentes de reforço (fase dispersa) ^[98].

A Figura 2.21 mostra, como exemplo, a interação interfacial entre matriz e fase dispersa.



Figura 2.21. Interação interfacial entre matriz e fase dispersa.

Um dos parâmetros associados ao grau de interação entre a matriz e as nanopartículas em nanocompósitos é a temperatura de transição vítrea (T_g). A mudança na T_g dos compósitos pode ser causada por vários fatores, como a interação das cadeias de polímero com a superfície das partículas com determinadas regiões interfaciais, alterações no peso molecular e distância interpartículas^[98].

A região interfacial no polímero é a região do polímero ao redor das nanopartículas, a qual causa uma alteração na conformação da cadeia e/ou mobilidade, devido à presença de carga (partículas, nanopartículas, fibras, etc). Nestes casos, o aumento da T_g pode ser atribuído ao aumento da região interfacial gerada entre a matriz e a fase dispersa, proporcionando uma boa interação. Com o aumento da porcentagem de carga ocorre uma restrição do movimento de cooperação entre o grande número de segmentos da cadeia durante a deformação.

Além da temperatura (T_g), a interação entre matriz e fase dispersa pode ser avaliada através de medidas reológicas. O aumento dos valores de torque pode sugerir uma boa interação entre a superfície da matriz e fase dispersa, o qual pode ser atribuído ao elevado grau de compatibilidade entre a fase dispersa e a matriz, a qual resulta em um efeito de reforço nos compósitos (modificação do comportamento mecânico) ^[99].

CAPÍTULO 3 – OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

Os objetivos gerais são obter nanocompósitos funcionais com propriedades elásticas e magnéticas através da incorporação de nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em filmes e membranas de borracha natural, bem como realizar caracterizações físicas utilizando técnicas de análises térmicas, elétrica, magnética, espectroscópica e estrutural.

3.1.1 Objetivos Específicos

- Síntese via Método Poliol Modificado de nanopós monofásicos do $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF) em diferentes temperaturas de calcinação;
- Caracterização estrutural das nanopartículas via espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e por difratometria de raios X (DRX);
- Caracterização magnética das nanopartículas de NZF por um magnetometria de amostra vibrante (VSM) a temperatura ambiente.
- Preparação de filmes de borracha natural vulcanizada contendo as nanopartículas paramagnéticas, utilizando um misturador de cilindros e prensagem a quente;
- Caracterização estrutural dos nanocompósitos via espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e por difratometria de raios X (DRX);

- Caracterização térmica dos nanocompósitos utilizando as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), análise dinâmico-mecânica (DMA) com intuito de observar as modificações no comportamento da borracha natural com a adição das nanopartículas paramagnéticas;
- Estudo do comportamento magnético dos nanocompósitos através da técnica de magnetometria de amostra vibrante (VSM) a temperatura ambiente.

3.1.2 Objetivos secundários

- Preparação de membranas de borracha natural vulcanizada contendo as nanopartículas paramagnéticas, utilizando um misturador de cilindros e prensagem a quente;
- Determinação dos parâmetros temperatura, tempo e sistema de vulcanização para obtenção dos nanocompósitos funcionais;
- Análise morfológica das nanopartículas de NZF por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- Análise morfológica dos nanocompósitos através das técnicas de Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (AFM).
- Implementação e otimização do processo de vulcanização para compósitos funcionais.

CAPITULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 Síntese das nanopartículas

A síntese química das nanopartículas com estequiometria $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF) foi realizada utilizando o Método Poliol Modificado ^[100]. Tal método é adequado para preparação de pós nanométricos, monofásicos, cristalinos de óxidos polications.

No processo de preparação, do óxido tipo espinélio inverso, os reagentes de partida necessários foram utilizados para preparar um pó precursor. Através da pré-calcinação do material gerado pode-se obter o pó precursor da fase cerâmica. O precursor obtido foi calcinado entre 350°C e 650°C durante 3 horas, com intervalos de 25°C, em atmosfera de ar.

4.1.1 Síntese do precursor do óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

A pureza, massa molar e origem dos reagentes de partida utilizados na síntese do $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ via Método Poliol Modificado são listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Reagentes utilizados na síntese do precursor do óxido NZF.

Nome	Fórmula Química	Pureza	Massa Molar	Origem
Óxido de Níquel	Ni_2O_3	P.A.	165,38	NUCLEAR
Óxido de Zinco	ZnO	P.A.	129,39	VETEC
Óxido de Ferro	Fe_2O_3	P.A.	111,70	VETEC
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	P.A.	62,07	FMAIA
Ácido Nítrico	HNO_3	65%	63,02	NUCLEAR

Sob agitação e aquecimento em um béquer de dois litros foi realizada a dissolução em ácido nítrico de todos os sais precursores que fazem parte da estequiometria da fase cerâmica estudada. A quantidade de material óxido produzido por síntese foi de 50 g. Os cálculos estequiométricos foram baseados neste valor de massa. Após a dissolução de todos reagentes de partida adicionou-se 100 mL de etilenoglicol.

Em capela, a temperatura foi elevada. Com o aumento gradual da temperatura ocorre a emissão de um gás de cor amarela, devido à decomposição do grupo NO_3 , similar ao processo que se desenvolve em síntese via Método Pechini ^[101]. 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.

As Figuras 4.1 (a) e (b) mostram fotografias do forno e câmara, respectivamente, onde foi realizado o ciclo de pré-calcinação do precursor do óxido NZF.



Figura 4.1. Forno utilizado para a calcinação do precursor da fase cerâmica NZF. (a) Forno fechado e (b) câmara.

A pré-calcinação do material gerado em béquer foi realizada em duas etapas, ambas sob atmosfera de N_2 com fluxo de 300 mL/min. Na primeira etapa, a partir da temperatura ambiente, a temperatura foi aumentada a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 150°C , a qual foi mantida constante por 2 h para eliminação de moléculas de baixa massa molar, como vapor de água e alguns grupos orgânicos. Na sequência, mantendo a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada a 300°C , sendo mantida nessa temperatura por 1 h para a eliminação parcial da fração orgânica. O resfriamento foi realizado a taxa natural, mantendo o fluxo de nitrogênio. Após esta etapa obteve-se o pó precursor com aspecto poroso de cor marrom avermelhada.

A Figura 4.2 mostra o ciclo térmica para o processo de pré-calcinação do óxido $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.

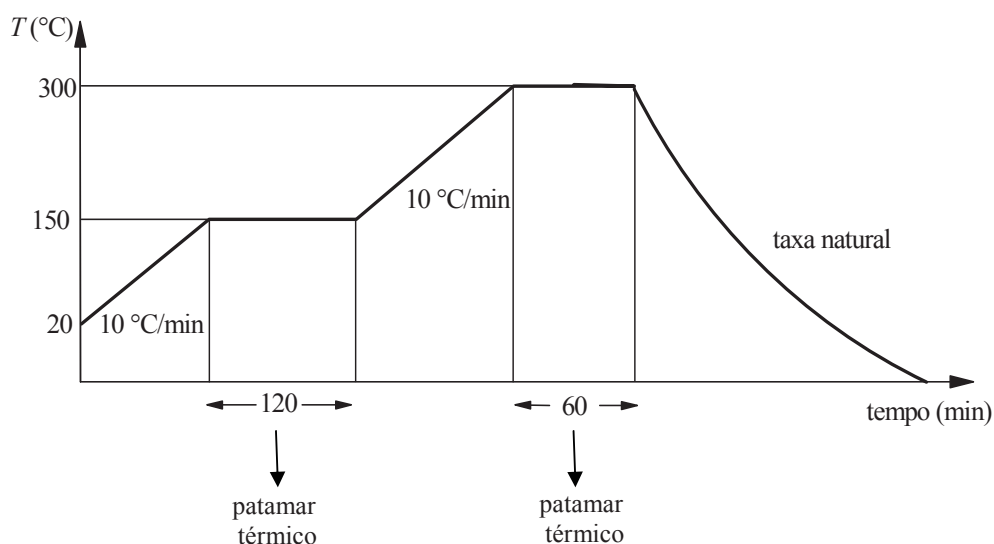


Figura 4.2. Gráfico para o ciclo térmico envolvendo o processo de pré-calcinação do pó de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.

O pó precursor foi então desaglomerado em almofariz de ágata e passado por peneira 325 mesh, abertura de 45 μm . Após as etapas de desaglomeração e peneiramento, o pó precursor apresentou coloração avermelhada, exibindo um aspecto fino e homogêneo. Foram produzidas 18 bateladas de óxido, cada uma de 50 g, totalizando 970 g de precursor. Os materiais gerados nas 18 sínteses foram homogeneizadas em moinho tipo atritor de alta eficiência da marca Netzch para mistura mecânica com bolinha de zircônia (diâmetro de 1,5 mm) na proporção de 1:16, massa do precursor:para massa de bolinhas, durante 20 min, garantindo assim a homogeneidade do pó precursor.

A Figura 4.3 mostra um fluxograma no qual estão descritos as etapas de preparação do precursor da fase NZF através do Método Poliol Modificado até a etapa de caracterização.

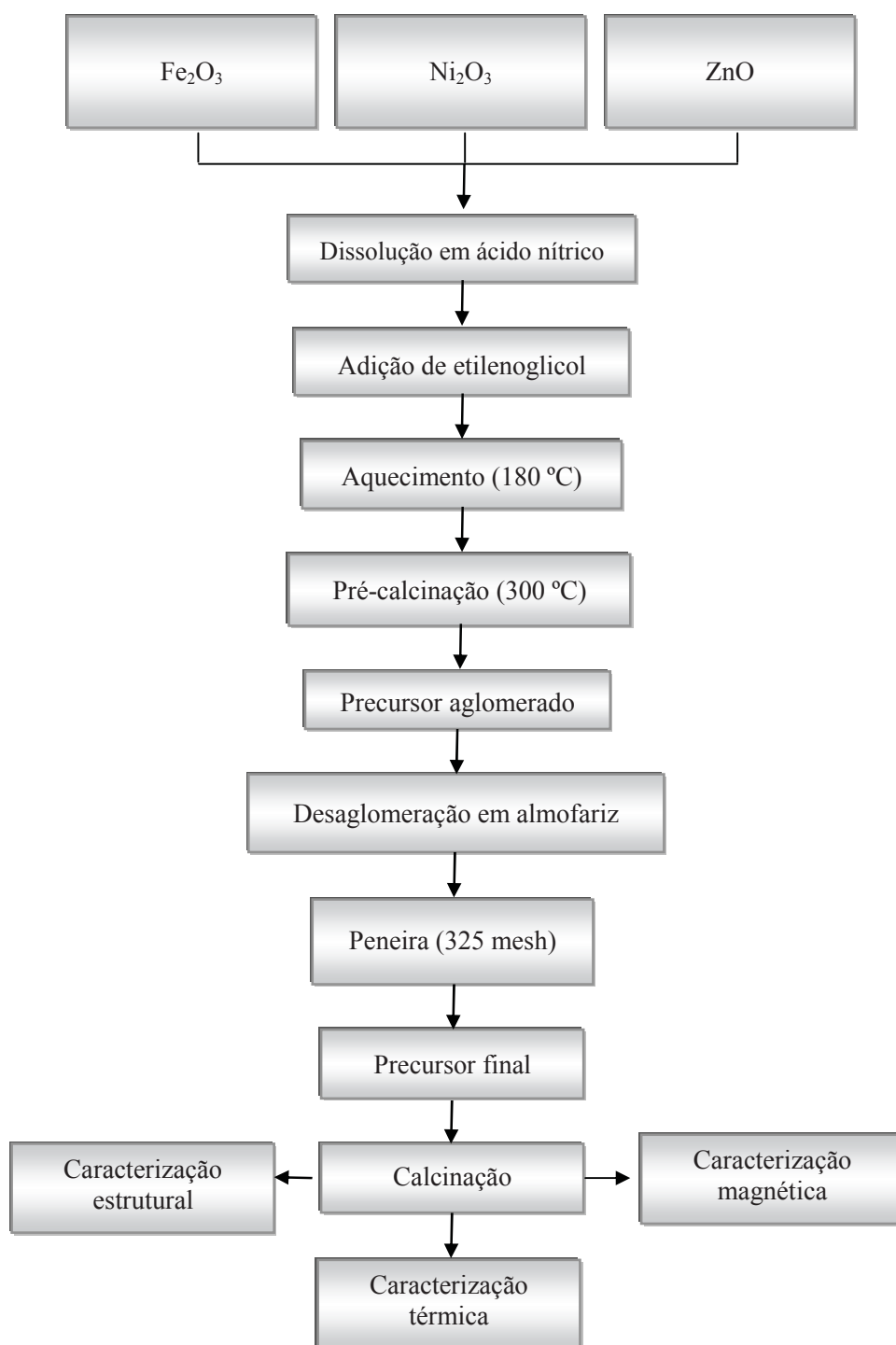


Figura 4.3. Fluxograma da preparação dos precursores da fase cerâmica $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ através do Método Poliol Modificado.

4.1.2 Calcinação do pó precursor do óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

O pó precursor obtido através do Método Poliol Modificado foi tratado termicamente (calcinado) para a preparação de óxidos de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, com diversos tamanhos de cristalito, em atmosfera de O_2 . Os parâmetros temperatura e tempo de calcinação foram escolhidos em função da obtenção de pós monofásicos e com elevada cristalinidade, sendo que tais parâmetros são de domínio do grupo de pesquisa (LaCCeF)⁴ [102].

A calcinação foi realizada em um forno tipo câmara (volume de 3 litros) da marca INTI. As Figuras 4.4 (a) e (b) mostram as fotografias do forno onde foram realizados os ciclos de calcinação para a preparação do $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

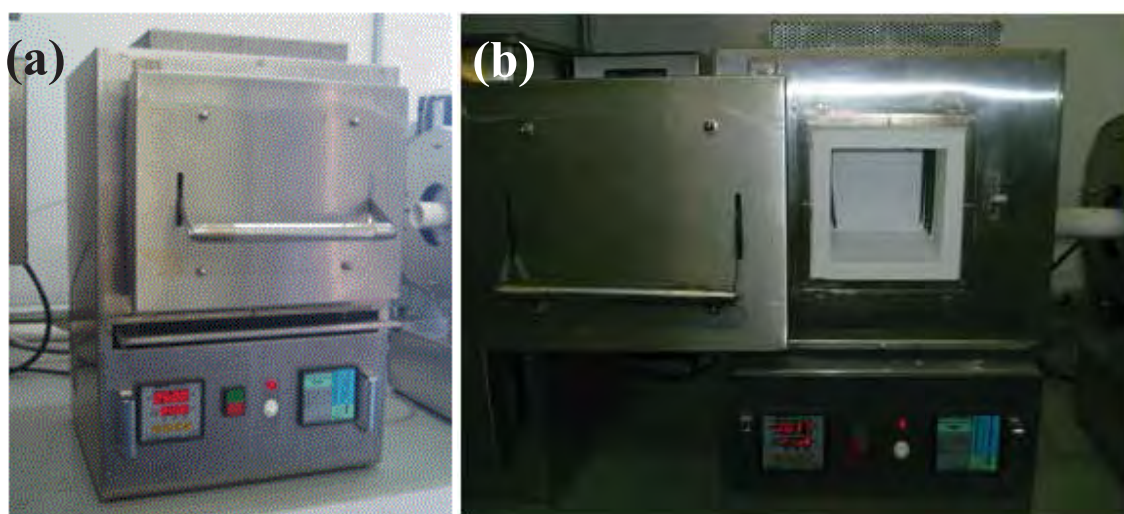


Figura 4.4. Forno utilizado para as calcinações da fase cerâmica NZF. (a) Forno fechado e (b) forno aberto.

⁴ LaCCeF: Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais.

As calcinações do pó precursor da fase $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram realizadas entre 350 e 650°C, com intervalo de 25°C em atmosfera de fluxo de ar. Foi realizado um patamar de três horas (180 min) na temperatura final de calcinação para proporcionar um tempo adequado para a atuação dos processos difusionais. Durante o aquecimento foi utilizado uma taxa de variação de temperatura de 5°C/min e fluxo de ar de 7 L/min.

A Figura 4.5 ilustra o ciclo térmico para o processo de preparação de partículas óxidos de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, a partir do precursor.

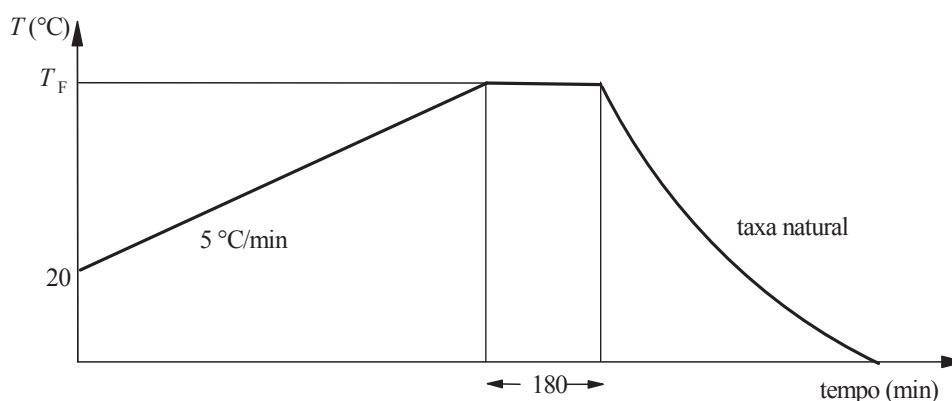


Figura 4.5. Gráfico da evolução da temperatura em função de taxas de aquecimento, destaca-se o patamar de tratamento de 180 min.

A Tabela 4.2 lista os códigos e temperatura, das amostras óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizadas pelo Método Poliol Modificado.

Dentre as amostras preparadas de NZF com diferentes temperaturas de calcinação, a selecionada para preparar os nanocompósitos com diferentes concentrações de nanopartículas foi a calcinada em 450°C (NZF₄₅₀) por ser monofásica, apresentar tamanho médio de cristalito em escala nanométrica (10 nm), pequeno grau de microdeformação na rede cristalina, baixa temperatura de calcinação e propriedades paramagnéticas^[103].

Em temperaturas inferiores a 450°C o grau de microdeformação na rede é maior, quando comparado às nanopartículas calcinadas a 450°C e em temperaturas superiores há uma tendência para o aumento do tamanho médio de cristalito das nanopartículas.

Tabela 4.2. Parâmetros de preparação do óxido NZF a partir da calcinação do precursor por 3 horas.

Código	Precursor	Temperatura Final (°C)
NZF ₃₅₀	Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	350
NZF ₃₇₅	Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	375
NZF ₄₀₀	Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	400
NZF ₄₂₅	Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	425
NZF₄₅₀	Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄	450
NZF ₄₇₅	Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	475
NZF ₅₀₀	Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	500
NZF ₅₂₅	Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	525
NZF ₅₅₀	Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	550
NZF ₅₇₅	Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	575
NZF ₆₀₀	Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	600
NZF ₆₂₅	Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	625
NZF ₆₅₀	Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	650

4.2 Preparação do nanocompósito de borracha natural

4.2.1 Coleta do látex

O látex pode ser definido como uma dispersão coloidal estável de um polímero em um meio aquoso, onde colóides são misturas heterogêneas em que o diâmetro médio das partículas do disperso se encontra na faixa de 10 a 1000 Å. O polímero disperso se encontra agregado na forma de partículas com geometria aproximadamente esférica, apresentando diâmetros típicos entre 30 a 1000 nm ^[104].

O látex utilizado foi extraído de seringueiras *Hevea brasiliensis*, clone RRIM 600, as variedades mais comuns na região do Planalto do Estado de São Paulo, por apresentar maior produtividade de borracha seca e homogeneidade na composição do látex. 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 à horizontal utilizando um instrumento (faca tipo jebongue), projetada para este fim. O corte atinge os vasos lactíferos da seringueira e faz com que o látex escorra para o interior de potes depositados logo abaixo do corte.

Logo após sua coleta, o látex foi armazenado em vidros escuros com capacidade para um litro, previamente limpo e contendo 2% em volume de hidróxido de amônia (NH₄OH). A adição de hidróxido amônia ao látex aumenta o pH, evitando a coagulação. Após a coleta, o látex foi estocado em ambiente refrigerado, 5°C.

A Figura 4.6 mostra as fotografias: (a) processo de coleta do látex via método da sangria e (b) processo de armazenamento do látex após coleta.

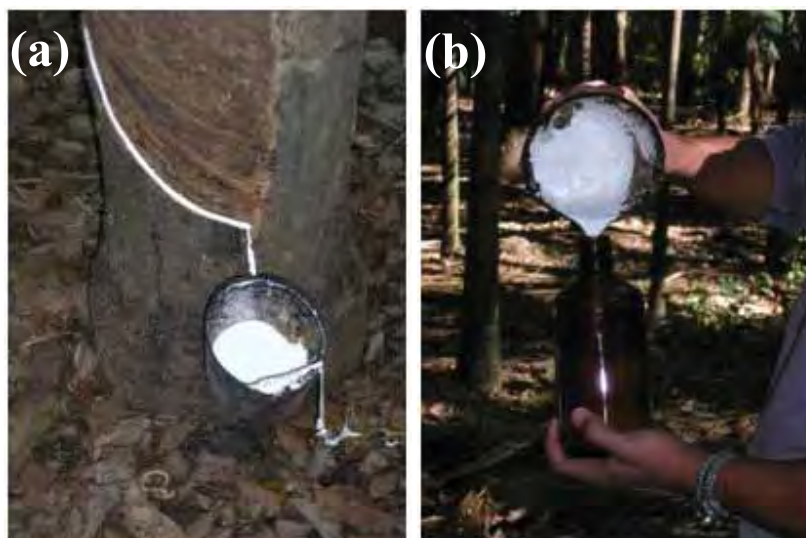


Figura 4.6. Fotografias: **(a)** processo de coleta do látex via método da sangria. **(b)** processo de armazenamento do látex após coleta.

De início, a preparação dos nanocompósitos foi projetada para utilizar a borracha natural proveniente do látex. Porém, devido à grande quantidade de componentes orgânicos e água contida no látex, não houve conformação adequada dos nanocompósitos. Desta forma passou a ser utilizada borracha natural seca denominada “Crepe Claro Brasileiro – CCB”, cortesia da DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME, localizada na estrada que liga as cidades de Poloni a Monte Aprazível, km 03, Poloni – SP.

A Figura 4.7 mostra a fotografia de uma amostra de borracha seca utilizada para preparação dos nanocompósitos.



Figura 4.7. Fotografia de uma amostra de borracha seca (Crepe Claro Brasileiro) utilizada para preparação dos nanocompósitos.

A secagem da borracha natural foi toda realizado na DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME. O processo envolve 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 600L de látex) e metabissulfito de sódio (0,78 Kg para 600L de látex). Após esta etapa, a borracha coagulada é processada na calandra 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 (Figura 4.7).

4.2.1 Processo de vulcanização

A descoberta da vulcanização é atribuída a Charles Goodyear, nos Estados Unidos, e a Thomas Hancock, na Inglaterra. Ambos desenvolveram patentes em 1840. A vulcanização da borracha provocava uma melhora pronunciada nas propriedades químicas e físicas, em relação ao material não vulcanizado.

Após a deconvolução, não havia mais o amolecimento da borracha em temperaturas elevadas ou o congelamento em contato com o frio, além de torná-lo mais resistente em termos químicos.

Com a finalidade de produzir materiais com propriedades padronizadas, o Comitê da Borracha Crua da Divisão de Química da Borracha da Sociedade Americana de Química, recomenda a utilização de um sistema de vulcanização inicial com: 100 phr (phr = *part per hundred of rubber*) de borracha natural, 6 phr de óxido de zinco (ZnO), 4 phr de ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$), 0,5 phr de 2-mercaptobenzotiazol e 3,5 phr de enxofre (S_8). Nesta composição o óxido de zinco e ácido esteárico reage formando o estearato de zinco ($\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$) que ativa o processo de vulcanização, o 2-mercaptobenzotiazol é um acelerador do processo de vulcanização e pertence à classe dos benzotiazóis e o enxofre é o agente vulcanizante responsável por gerar ligações cruzadas entre as cadeias de poli(cis-1,4-isopreno).

A Figura 4.8 mostra uma representação da reação química de vulcanização da borracha natural (poli(cis-1,4-isopreno)) utilizando enxofre (S_8).

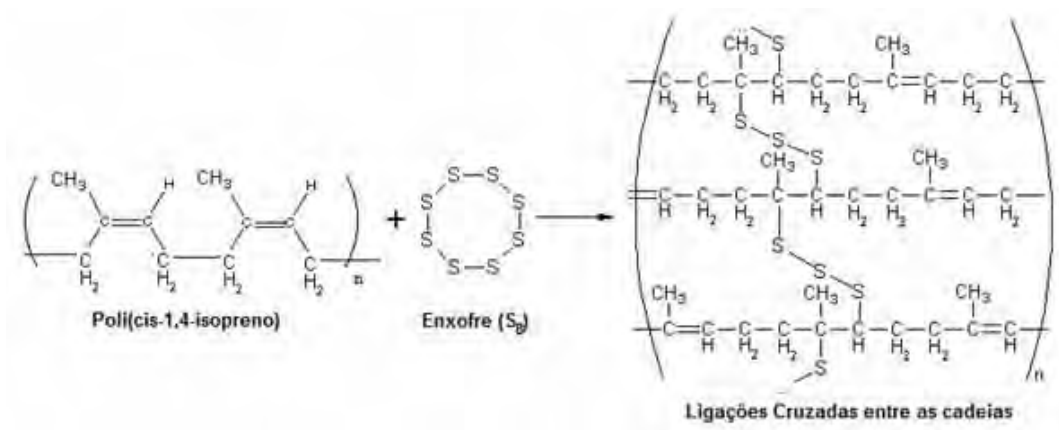


Figura 4.8. Reação química de vulcanização da borracha natural (poli(cis-1,4-isopreno)) utilizando enxofre (S₈) produzindo um conjunto de ligações cruzadas entre as cadeias isoprênicas.

A Tabela 4.3 lista os reagentes utilizados no processo de vulcanização dos nanocompósitos.

Tabela 4.3. Materiais utilizados no processo de vulcanização da borracha.

Nome	Fórmula Química	Pureza	Massa Molar	Origem
Óxido de Zinco	ZnO	P.A.	129,39	VETEC
Ácido Estéárico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	P.A.	284,47	VETEC
Mercaptobentiazol	S ₂ NC ₇ H ₅	P.A.	167,24	FMAIA
Enxofre	S ₈	P.A.	32,06	NUCLEAR

4.2.2 Determinação do tempo de vulcanização

Reologia é a ciência que estuda fenômenos associados ao escoamento e a deformação da matéria sob a ação de uma força ou mais frequentemente de um campo de forças. Pode ser interpretado como o estudo da resposta interna dos materiais quando ocorre a aplicação de diferentes forças. Quando uma pequena tensão é aplicada a um material sólido, uma deformação se inicia. O material irá continuar a se deformar até que as tensões moleculares (internas) se estabeleçam e se equilibrem com as tensões externas. A maioria dos sólidos exibe algum grau de resposta elástica, onde existe uma completa recuperação da deformação após a remoção das tensões de deformação. O material sólido mais simples é o sólido elástico de Hooke, cuja deformação é proporcional à tensão aplicada ^[105,106].

O ensaio de reologia é realizado em reômetro que consiste, em geral, 2 pratos ou cilindros concêntricos, que são aquecidos, e de um registrador de torque *versus* tempo. A amostra é colocada em uma cavidade termicamente regulada (à temperatura de vulcanização escolhida que para borracha natural é de 150°C) e a resistência oferecida (torque) pelo composto de borracha a uma oscilação de baixa amplitude, entre 0,5° e 5°, é medida em função do tempo.

A Figura 4.9 mostra uma típica curva torque *versus* tempo para material elastomérico.

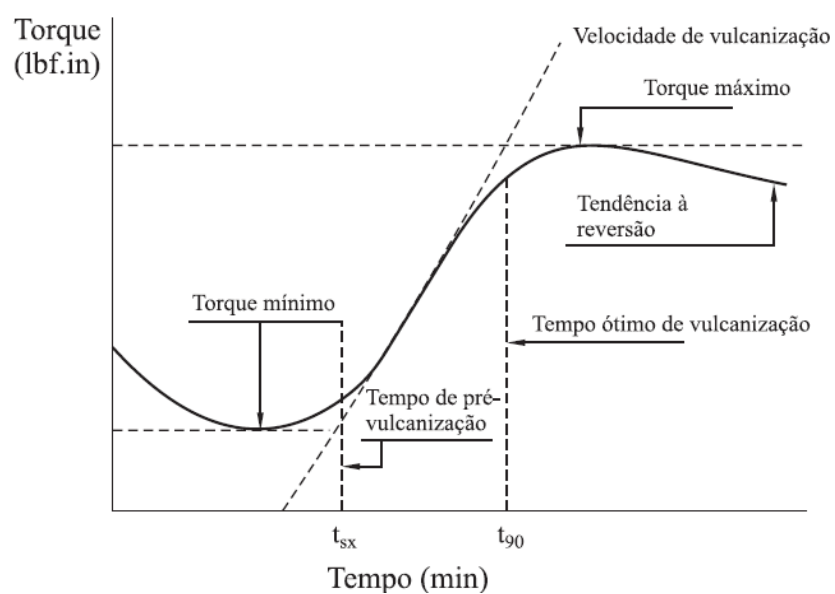


Figura 4.9. Curva torque *versus* tempo para material elastomérico ^[107].

A partir do ensaio reológico é possível determinar o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), tempo necessário para atingir 90% do torque máximo, utilizando a Equação (4.1).

$$t_{90} = (M_H - M_L) \times 0,9 + M_L \quad (4.1)$$

onde M_H é o torque máximo e M_L é o torque mínimo. Neste trabalho o t_{90} foi de 8'30".

4.3 Preparação dos nanocompósitos

Os nanocompósitos utilizados nesse trabalho foram obtidos a partir da mistura mecânica de componentes e sistema de vulcanização. A preparação dos nanocompósitos iniciou-se com a mistura dos componentes por 20 minutos em misturador de câmara aberta sendo o sistema de ativação constituído pelo óxido de zinco e ácido esteárico com as nanopartículas de NZF e borracha natural seca, tipo crepe, proveniente do látex. Tal mistura foi armazenada em temperatura ambiente e sem exposição à luz durante 24 horas, tempo necessário para a completa reação dos componentes de ativação adicionados. Após a etapa de armazenamento, o sistema de vulcanização e aceleração foi adicionado da mesma forma a do sistema de ativação.

A Figura 4.10(a) mostra a fotografia do misturador de câmara aberta da marca Makintec utilizado no CNPDIA/EMBRAPA de São Carlos. A amostra com sistema de vulcanização foi conformada em uma prensa com sistema de aquecimento em temperatura de 150°C durante 8 minutos e 30 segundos. A temperatura de vulcanização utilizada é a indicada para borracha natural e o parâmetro tempo de vulcanização foi determinado via ensaio de reometria, o qual é discutido no item 4.2.3. A Figura 4.10(b) mostra a fotografia da prensa uniaxial com sistema de aquecimento.

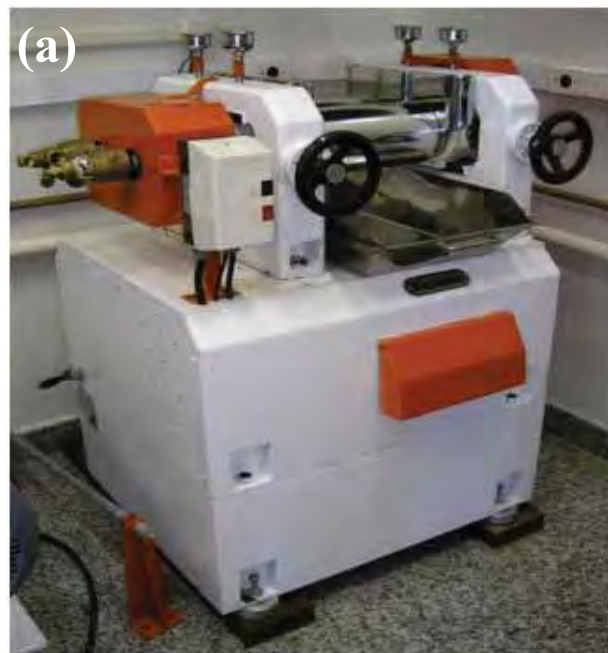


Figura 4.10. Fotografias: **(a)** misturador de câmara aberta da marca Makintec. **(b)** prensa uniaxial com sistema de aquecimento.

Foram preparados filmes de aproximadamente 2 μm de espessura e membranas de 1,5 mm de espessura com dois conjuntos de amostras contendo nanopartículas paramagnéticas. Os filmes e membranas foram obtidos adicionando diferentes concentrações de nanopartículas de NZF₄₅₀, de 10 nm em 1, 2, 3, 4, 5 e 10 phr e nanopartículas de NZF calcinadas em diferentes temperaturas.

A Figura 4.11 mostra um organograma dos nanocompósitos preparados.

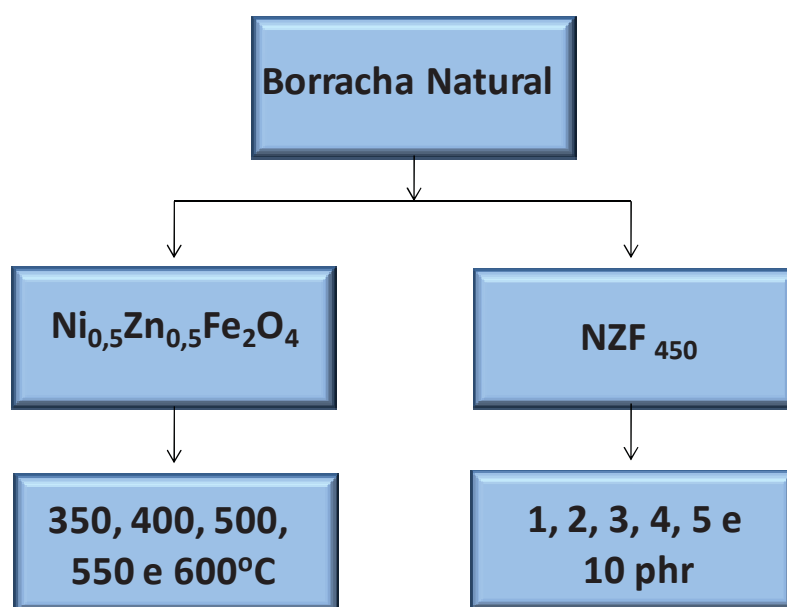


Figura 4.11. Organograma e preparação dos nanocompósitos.

A Figura 4.12 mostra as imagens dos filmes finos de 2 μm (a e b) e das membranas de 1,5 mm (c e d) de BN e BN/NZF₄₅₀, contendo 1 phr de nanopartículas, respectivamente. As imagens das amostras com demais concentrações não foram incluídas por serem semelhantes em termos visuais.

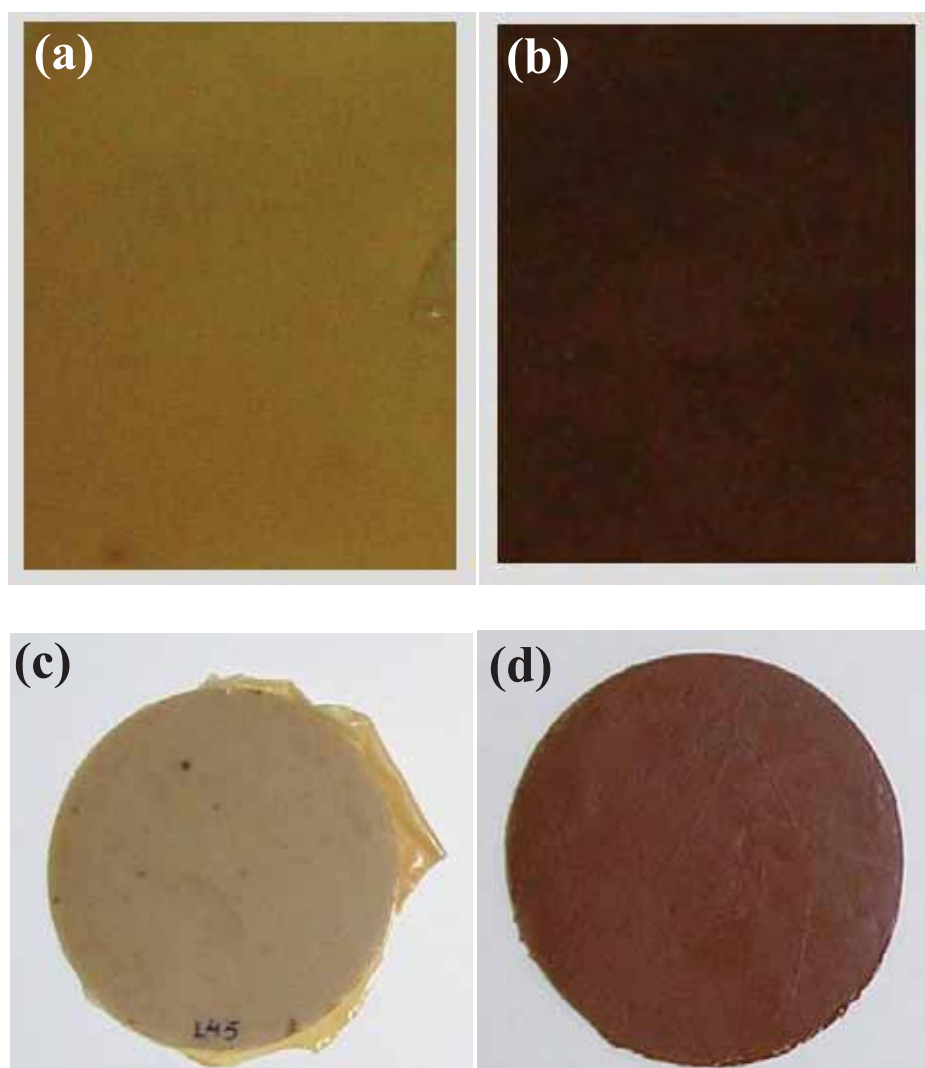


Figura 4.12. Imagem dos filmes finos (a) borracha natural, (b) nanocompósito contendo 1 phr de nanopartículas de NZF₄₅₀ e membranas (c) borracha natural e (d) nanocompósito contendo 1 phr de nanopartículas de NZF₄₅₀.

Os nanocompósitos na forma de filmes e membranas apresentaram uma superfície lisa. É possível observar uma coloração amarelada para a borracha natural sem a adição de nanopartículas e marrom avermelhada para os nanocompósitos. Tal coloração dos nanocompósitos é característica das nanopartículas paramagnéticas.

4.4 Técnicas de caracterização

A caracterização das nanopartículas de NZF e dos nanocompósitos envolveu as seguintes etapas:

a) Ligações químicas

- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho para análise das ligações químicas;

b) Aspectos estruturais

- Difractometria de raios X para analisar os parâmetros estruturais das nanopartículas e dos nanocompósitos.

c) Comportamento térmico:

- Termogravimetria acoplada com Infravermelho (TG/FT-IR), Calorimetria exploratória diferencial (DSC), Análise dinâmico mecânica (DMA).

d) Análise Morfológica:

- Microscopia óptica (MO), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia de força atômica (AFM) e Microscopia eletrônica de transmissão (MET).

e) Análise do comportamento magnético:

- O comportamento magnético das nanopartículas e nanocompósitos foi analisado pela técnica de magnetometria de amostra vibrante (VSM) a temperatura ambiente.

f) Análise do comportamento elétrico:

- O comportamento elétrico das nanopartículas e nanocompósitos foi analisado pela técnica de espectroscopia de impedância.

4.4.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho vem sendo utilizada na caracterização de diversos componentes orgânicos e existe um vasto banco de dados para esses materiais ^[108]. Tal técnica também é adequada na caracterização de pós cerâmicos, porém os espectros de absorção vibracional desses materiais, de modo geral, mostram-se complexos apresentando um grande número de bandas, correspondendo cada banda a uma particular vibração ^[109]. A interpretação do espectro de pós cerâmicos e também dos compostos orgânicos pode ser realizada atribuindo-se frequências de vibração a determinados grupos de átomos, quando relacionados à estrutura. A utilização dessa interpretação apresenta algumas adversidades como, por exemplo, a sobreposição de bandas de absorção. Nesta sobreposição, absorções secundárias em frequências muito próximas a banda fundamental podem ser inclusas na banda aparente ^[110]. Para uma melhor determinação da natureza da ligação foi utilizado um estudo de área de banda para algumas amostras.

A análise de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho das nanopartículas foi realizada em um espectrofotômetro da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR. O intervalo espectral utilizado foi de $1000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} e 100 scans. As amostras foram dispersas em KBr na proporção de 1:100.

Os nanocompósitos da forma de filmes e as membranas foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), marca Bruker modelo Vector 22, na região entre $4000\text{-}570 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 2 cm^{-1} e 32 varreduras.

As Figuras 4.13 (a) e (b) mostram imagens do espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) pronto para realizar medidas (a) e com a câmara de medidas aberta (b).

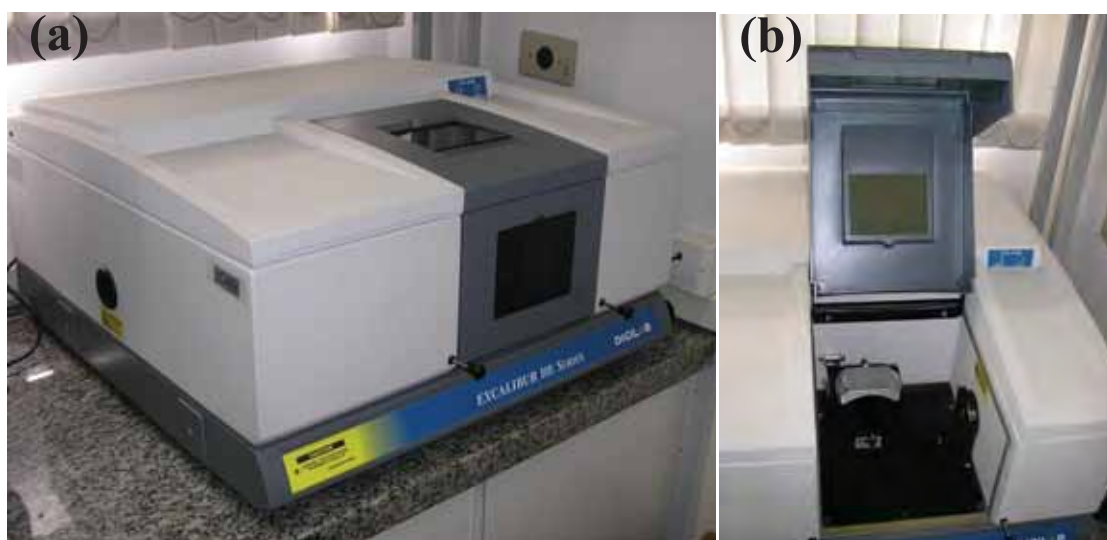


Figura 4.13. Imagem do espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). **(a)** equipamento pronto para realizar medidas e **(b)** equipamento com a câmara de amostra aberta.

4.4.2 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado.

Em um material onde os átomos estejam arranados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg.

Admitindo que o feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal a um ângulo θ , chamado ângulo de Bragg, tem-se:

$$n\lambda = 2d \sin\theta_0 \quad (4.2)$$

onde n , em geral 1, é um número inteiro que determina a ordem de difração, λ o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância interplanar (distância entre os planos hkl) e $2\theta_0$ o ângulo de Bragg^[111], como mostrado na Figura 4.14.

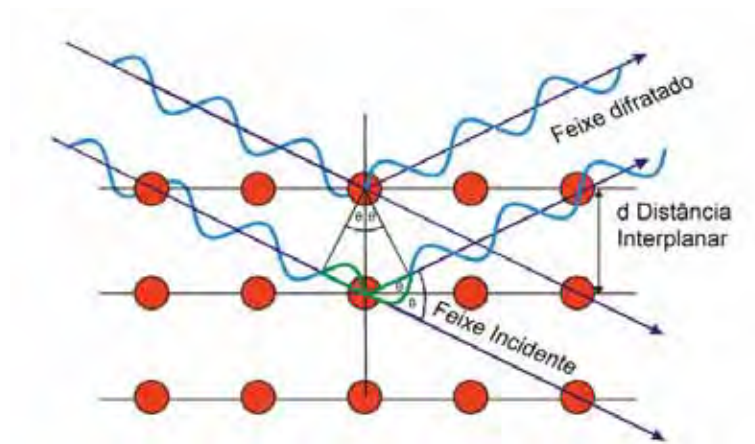


Figura 4.14. Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X (Lei de Bragg).

O instrumento tradicional de medida é o difratômetro com análises pelo método do pó ou com câmeras de monocristais acoplados, estas últimas atualmente com uso restrito a situações específicas para a determinação de parâmetros cristalográficos.

No difratômetro tradicional a captação do eixo difratado é feita por meio de um detector, segundo um arranjo geométrico com a fonte de raios X e a amostra, conhecido como a geometria parafocal Bragg-Brentano, que habilita a obtenção do ângulo 2θ .

A caracterização por difração de raios X da fase NZF e nanocompósitos foi realizada em um difratômetro de raios X da marca Rigaku-Rotaflex modelo RU-200B com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) com variação angular de $5^\circ \leq 2\theta_0 \leq 80^\circ$, com taxa de variação ou “passo” de $0,02^\circ$. Os dados de difratometria foram refinados utilizando-se o programa FullProf. O $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, de estrutura tipo espinélio inverso, foi indexado a ficha JCPDS - 08-0234.

A Figura 4.15 mostra uma fotografia do difratômetro de raios X (item a) e uma fotografia do conjunto tudo de emissão de raios X/porta amostra/detector de raios X (item b).

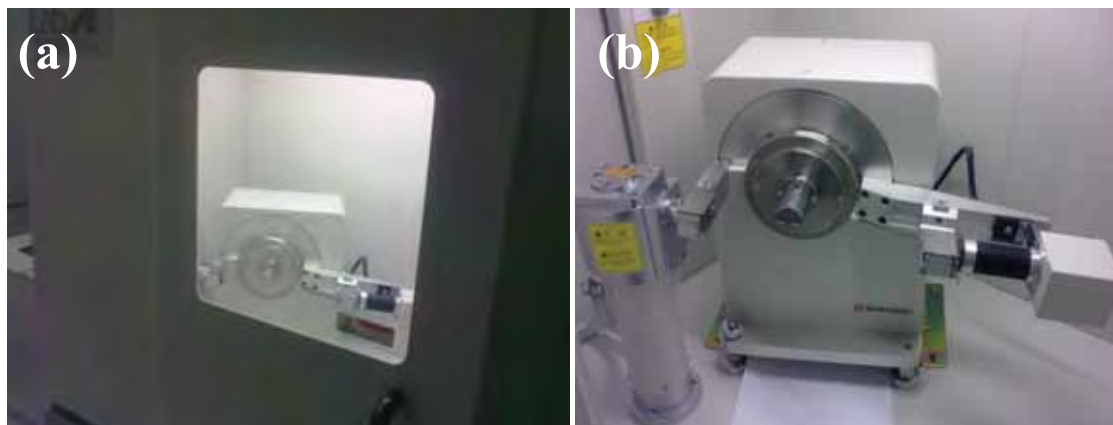


Figura 4.15. (a) Fotografia do difratômetro de raios X e (b) conjunto tudo de emissão de raios X/porta amostra/detector de raios X.

4.4.2.1 Cálculo da microdeformação e tamanho médio de cristalito do óxido NZF

O grau de microdeformação e tamanho de cristalito do óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi calculado através da equação de Williamsom-Hall:

$$\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin \theta \quad (4.3)$$

onde β é a largura do pico a meia altura (FWHM), λ é o comprimento de onda dos raios X e k é a constante (~ 0.9) que depende da simetria de reflexão, adotada como 1.

Plotando-se $\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda}$ versus $\sin \theta$, o grau de inclinação da reta pode ser igual a um valor aproximado para a microdeformação e para $\sin \theta$ igual a zero obtém-se o inverso do tamanho da partícula ^[112].

O alargamento do pico a meia altura (FWHM ou β) para avaliação da microdeformação na rede do $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi obtido a partir do ajuste dos picos de difração com uma função tipo Gaussiana, extraindo-se a radiação $\text{K}\alpha_2$ e mantendo o *background* linear utilizando o programa Jade 8 Plus^[113].

4.4.3 Microscopia óptica (MO)

A microscopia óptica é um método comumente utilizado para a visualização e caracterização de texturas e superfícies, as quais precisam ser preparadas de maneira adequada a fim de identificar os detalhes da topografia.

O microscópio óptico apresenta dois sistemas de lentes convergentes; a objetiva e a ocular. A objetiva é um conjunto de lentes que apresenta pequena distância focal e que fornece uma imagem real e aumentada do objeto que é observado. A ocular, também formada por lentes convergentes, atua como uma lupa, que proporciona um aumento da imagem. A magnitude de ampliação do microscópio é resultado do produto da ampliação linear da objetiva pela potência da ocular; seu valor será elevado quando as distâncias focais da objetiva e ocular forem pequenas.

Uma das limitações da microscopia óptica é a profundidade de foco, quando são analisadas amostras com topografia formadas por picos e vales. Outra limitação é o aumento máximo possível, limitado em cerca de 2000 vezes. Como consequência, pequenos detalhes estruturais não são possíveis de serem detectados através desta técnica.^[114]

A microscopia óptica é também utilizada em análises metalográficas, para se obter imagens das características microestruturais sobre uma superfície polida e atacada quimicamente com aumento de 1 a 2000 vezes. É possível a análise do grão, as fases estruturais e dimensões da amostra.

A microscopia óptica dos nanocompósitos foi realizada em um microscópio Leica DMRX com aumento de 50X, 100X, 200X, 500X, 100X e 1500X acoplado a um computador e a uma câmera digitalizadora (ExwaveHAD, Sony, modelo SSCDC54A). As amostras foram colocadas sobre lâminas de vidro devidamente limpas e observadas com o auxílio do sistema de digitalização de imagens, SDI. O sistema utiliza o software *Image-Pro Plus* 4.0.

A Figura 4.16 mostra o microscópio óptico utilizado nas análises superficiais dos nanocompósitos.



Figura 4.16. Microscópio óptico utilizado na análise dos nanocompósitos.

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura, em geral, é utilizado para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. Possui elevada profundidade de foco, podendo obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco. O MEV também produz imagens de alta resolução, o que garante obter alta ampliação de detalhes sem perda da nitidez ^[115].

O princípio de funcionamento do MEV baseia-se em elétrons gerados por um dispositivo chamado canhão de elétrons, neste canhão os elétrons são gerados pelo aquecimento resistivo de um filamento de tungstênio em forma de V utilizando uma fonte de alta tensão. A tensão de operação pode variar de 1 kV até 40 kV e, quanto maior a tensão de aceleração, mais fino se torna o feixe de elétrons, o que resulta em uma maior resolução, porém nem todo tipo de material resiste a tensões elevadas.

A preparação da amostra é feita sobre suportes metálicos, utilizando adesivos condutivos, como fitas de carbono ou suspensões coloidais de prata ou carbono. O revestimento da amostra por um filme condutor tem como objetivo evitar o acúmulo de carga negativa, no caso da mesma ser formada por um filme não condutor, como no caso de polímeros. A camada de metal deve ser contínua e fina (menor que 20 nm) para não mascarar a topografia. Em geral, utiliza-se a técnica de *sputtering* para a evaporação do metal, sendo o ouro, liga ouro-paládio, platina, alumínio e carbono os materiais mais utilizados. Apesar da relativa facilidade de preparação da amostra, a investigação de polímeros por MEV requer considerações como problemas com a sensibilidade à irradiação de elétrons e ao baixo contraste da estrutura, uma vez que estes materiais são constituídos por elementos leves (C, H e O).

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um JEOL, modelo JSM-820.

4.4.5 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica que mede as interações entre uma ponta de contato e a superfície a ser analisada. Tais interações se dão a partir de forças de Van der Waals, forças eletrostáticas, magnéticas e de atrito, dependendo do tipo de material e da distância entre a ponta e a amostra. Na escala de frações de Angstroms prevalecem as forças eletrostáticas (coulombianas) de repulsão. Já na escala de 10 a 200 nm destacam-se as forças atrativas da tensão de superfície do fluido, entre 0,1 e 1,0 μm voltam a prevalecer às forças eletrostáticas, podendo ser de atração ou repulsão nestes casos e, finalmente, para distâncias da ordem de 10 μm há um amortecimento pelo filme ^[116].

A técnica de AFM fornece, dentre outras informações, a topografia da superfície do material com seus defeitos e ordenamentos moleculares, possibilitando a medida direta de suas alturas e profundidades, bem como a rugosidade do mesmo. As medidas de AFM são feitas localmente, varrendo áreas de centenas de Angstroms quadrados e não requer que a superfície estudada seja condutora eletricamente, ampliando ainda mais suas possíveis aplicações.

As imagens de AFM foram geradas em um equipamento Nanoscope Multimode III Instrumentos Digitais para investigar morfologia da superfície dos nanocompósitos.

4.4.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A MET é uma técnica eficiente para a caracterização de materiais, uma vez que sua alta resolução permite obter informações a respeito da morfologia e tamanho de partículas, estrutura cristalina, análises químicas (EDX) e ainda informação magnética e eletrostática (holografia de elétrons) ^[117]. Em geral, a MET projeta elétrons através de uma região muito fina do material a ser analisado (na ordem de 50 a 100 nm de espessura), para produzir uma imagem bidimensional. Quando o feixe de elétrons atinge a superfície da amostra, vários tipos de emissões ou sinais podem ser gerados. O brilho de uma área em particular é proporcional ao número de elétrons que são transmitidos através do material ^[118].

O Microscópio Eletrônico de Transmissão utilizado para a análise das nanopartículas de NZF calcinadas a 450°C foi o JEOL JEM-1011 HR.

4.4.7 Termogravimetria acoplada com Infravermelho (TG/FT-IR)

A termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida de forma contínua em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substâncias é submetida a uma variação controlada de temperatura em uma atmosfera específica.

A análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação e condensação) ou química (degradação, decomposição, formação e oxidação).

Uma melhor avaliação e visualização dos intervalos, onde ocorrem os fenômenos nas curvas TG podem ser obtidos através da derivada da curva TG, representada através da seguinte equação:

$$\frac{dm}{dt} = f(T, t) \quad (4.4)$$

De acordo com a Equação 4.4, derivada primeira da curva TG, uma série de picos é obtida na região onde a curva TG exhibe inflexões, sendo a área abaixo dos picos proporcional ao total de massa perdida pela amostra.

Os principais parâmetros fornecidos em uma curva DTG são: a temperatura inicial de cada fenômeno físico ou químico, temperatura em que a taxa de reação é máxima, a temperatura final, a área abaixo do pico da derivada é proporcional a variação de massa.

Na técnica de TG/FT-IR os gases oriundos do tratamento térmico nos estudos termogravimétricos são canalizados, por diferença de temperatura, para uma câmara que realiza as medidas no infravermelho, de forma simultânea. Todo gás emitido pela amostra com o aumento da temperatura no TG é canalizado para uma câmara que coleta espectros de FT-IR, a cada segundo, e os resultados são agrupados formando uma imagem em 3D com os eixos compostos por número de onda, temperatura e absorbância.

A técnica de termogravimetria foi realizada em um equipamento da marca NETZSCH modelo 209, no intervalo de temperatura de 25 a 800°C, em uma razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera inerte. A massa de amostra utilizada nas medidas foi cerca de 8 mg.

As Figuras 4.17 (a) e (b) mostram as fotos do equipamento utilizado para realizar os ensaios de termogravimetria da marca NETZSCH modelo 209 com o painel de controle e com a câmara de temperatura.

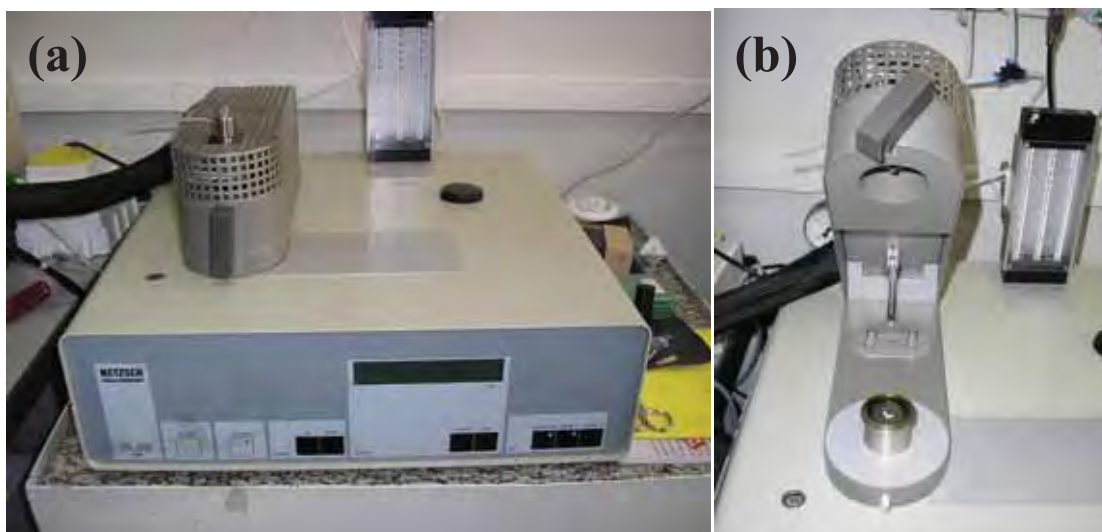


Figura 4.17. Fotografia do equipamento utilizado para os ensaios de termogravimetria, NETZSCH modelo 209. **(a)** painel de controle e **(b)** câmara de temperatura aberta.

4.4.8 Calorimetria de exploratória diferencial (DSC)

Os fenômenos físicos estudados em análise térmica diferencial podem ser analisados por calorimetria de exploratória diferencial (DSC). Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor) ou mudanças na capacidade calorífica. Pode proporcionar informações sobre caracterização e medidas específicas tais como: temperatura de transição vítrea, temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, cinética de reação e outras ^[119].

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em um equipamento marca Netzsch, modelo DSC 204 – Phoenix. Para realização das medidas foi utilizado cadinho de alumínio com tampa furada no centro, razão de aquecimento de 10°C/min num intervalo de temperatura de - 100°C a 600°C em atmosfera inerte de N₂ com fluxo de 25 mL/min. Para as medidas de DSC foi utilizada uma massa de cerca de 5 mg.

A Figura 4.18 mostra a foto do equipamento utilizado para análise de DSC dos nanocompósitos e precursor da fase NZF.



Figura 4.18. Fotografia do equipamento utilizado na análise exploratória diferencial (DSC) para o estudo dos nanocompósitos e precursor da fase NZF.

4.4.9 Análise dinâmico mecânica (DMA)

A análise dinâmico mecânica tem sido utilizada como uma técnica de caracterização de materiais poliméricos através de detecção dos processos de relaxação, tanto microscópico quanto molecular.

As propriedades mecânicas podem variar em função da temperatura, tempo e tipo de carga. Transformações estruturais (transição vítrea, relaxações secundárias, ligação cruzada ^[120]) são estudadas através das mudanças nas propriedades térmicas e mecânicas.

Essa técnica fornece informações a respeito do módulo elástico ou módulo de Young (E'), módulo de dissipação viscosa (E'') e amortecimento mecânico ($\tan \delta$) de um material, quando sujeito a uma solitação dinâmica. Uma das utilizações mais comuns da técnica de DMA é a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) que apresenta vantagem, por ser um método direto de análise.

Os materiais poliméricos são materiais viscoelásticos porque apresentam comportamento intermediário ao elástico viscoso.

Ao se aplicar uma tensão senoidal ($\sigma(t)$) a que a amostra é submetida em um dado tempo ^[121]:

$$\sigma(t) = \sigma_o \sin(\omega t) \quad (4.5)$$

onde $\sigma_o = \frac{F}{A}$ e ω é a frequência angular da tensão.

A deformação que se apresentará fora da fase, será:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_o \sin(\omega t + \delta) \quad (4.6)$$

onde $\varepsilon_o = \frac{\Delta L}{L}$ e δ é o ângulo de defasagem entre a tensão e deformação máximas σ_o e ε_o , respectivamente.

Para materiais viscoelásticos a deformação pode ser considerada composta por duas componentes:

A componente elástica em fase com a tensão, sendo zero o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a deformação sofrida:

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (4.7)$$

A componente viscosa $\varepsilon''(t)$ com ângulo de fase igual a 90° é dada por:

$$\varepsilon''(t) = \varepsilon_0 \cos(\omega t) \quad (4.8)$$

O módulo de armazenamento pode ser calculado a partir das equações acima:

$$E = \frac{\text{amplitude da tensão}}{\text{amplitude da deformação}} = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4.9)$$

A soma vetorial das componentes real (E') e imaginária (E'') resulta no módulo complexo (E^*) expresso na forma de notação complexa ^[121].

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + jE''(\omega) \quad (4.10)$$

onde j é o operador imaginário $\sqrt{-1}$.

Na forma escalar, tem-se:

$$E(\omega) = \sqrt{(E'(\omega))^2 + (E''(\omega))^2} \quad (4.11)$$

O módulo de armazenamento (E') é dado por:

$$E' = \frac{\sigma'}{\varepsilon'} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} \cos(\delta) = \left(\frac{f_0}{bk} \right) \cos \delta \quad (4.12)$$

onde b é a geometria da amostra, f_0 é a força aplicada no pico a curva senoidal e k é o deslocamento da amostra no pico.

O módulo de perda (E'') é dado por:

$$E'' = \frac{\sigma''}{\varepsilon''} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} \sin(\delta) = \left(\frac{f_0}{bk} \right) \sin \delta \quad (4.13)$$

A tangente de perda, $\tan \delta$ parâmetro adimensional é a razão entre a energia perdida por ciclo, pela energia máxima estocada por ciclo para ensaios de tração ou flexão^[121].

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad (4.14)$$

Neste trabalho foi utilizado um DMA marca Netzsch, modelo 204, no modo tensão, utilizando atmosfera ar, frequência de ensaio foi de 10 Hz, razão de aquecimento de 5°C/min num intervalo de temperatura de -150 a 150°C.

A Figura 4.19 mostra a foto do equipamento utilizado para análise dinâmico mecânica dos nanocompósitos.



Figura 4.19. Fotografia do analisador dinâmico mecânico (DMA) utilizado para o estudo dos nanocompósitos e borracha natural vulcanizada.

4.4.9.1 Propriedades dinâmico mecânicas

Em geral, o módulo de armazenamento (E') aumenta com o aumento da cristalinidade. Esse efeito é observado no módulo T_g . Nielsen (1974) derivou as seguintes expressões relacionando o módulo acima de T_g e o grau de cristalinidade w_c até cerca de 70%.

$$\log G = 6,763 + 4,77 w_c \quad (4.15)$$

$$\log G = w_c \log G_c + (1 - w_c) \log G_a \quad (4.16)$$

onde G é o módulo de cisalhamento dinâmico de polímeros semicristalinos; G_c o módulo de um cristal puro; e G_a o módulo do polímero amorfo acima de T_g .

A equação implica que $G_c = 3,4 \times 10^{11}$ dinas/cm² para cristais poliméricos, e $G_a = 5,7 \times 10^6$ dinas/cm² para a fase de comportamento borrachoso. A equação 4.15 é chamada de regra logarítmica das misturas e é válida para muitos tipos de sistemas de duas fases em que ambas as fases são contínuas.

A soma vetorial das componentes real (G') e imaginária (G'') resulta no módulo complexo (G^*) expresso na forma de notação complexa.

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega) \quad (4.17)$$

onde j é o operador imaginário $\sqrt{-1}$ [122].

A cristalinidade de muitos polímeros tem um grande efeito sobre o pico de amortecimento ou $\tan \delta$, (“damping peak”). Polímeros cristalinos têm um pico de amortecimento corresponde a T_g . Entretanto, como o pico de amortecimento é devido principalmente à fase amorfa, em geral, e como parte do polímero está no estado cristalino, a intensidade do pico é reduzida.

$$\frac{G''}{G'} = W_c \left(\frac{G''}{G'} \right)_c + (1 - W_c) \left(\frac{G''}{G'} \right)_a \quad (4.18)$$

ou simplificando, tem-se:

$$\frac{G''}{G'} = (1 - W_c) \left(\frac{G''}{G'} \right)_a \quad (4.19)$$

onde G'' é módulo de cisalhamento de perda.

O pico de amortecimento “damping peak” do polímero amorfo é expresso:

$$\left(\frac{G''}{G'} \right)_a = \tan \delta \quad (4.20)$$

Em adição ao pico de amortecimento está relacionado à temperatura de transição vítrea T_g (pico α) e os polímeros podem apresentar outros picos (β , α e γ). Em geral, o maior pico é o α .

O pico β está associado a movimentos locais na cadeia (de grupos laterais, por exemplo), em geral. No caso de polímeros amorfos, o pico β é muito largo e pode aparecer como um ombro do pico α ^[122,123].

O pico γ pode aparecer em uma temperatura abaixo do pico β . Nesta região, os segmentos de cadeia estão congelados, enquanto o movimento de grupos laterais se torna possível devido aos defeitos de empacotamento ou configuração nos estados vítreo e cristalino. Este pico γ pode estar relacionado aos seguintes tipos de movimentos: movimentos de grupos laterais nas fases amorfa e cristalina, rotação de grupos finais, defeitos cristalinos, movimentos na cadeia principal de grupos ou segmentos curto e separação de fase de impurezas ou diluentes.

Estas transições são típicas de polímeros semicristalinos, mas a importância e o espaçamento entre eles podem diferir e, em alguns casos, ser inexistentes ou ainda se multiplicar, dependendo do polímero.

À medida que a quantidade de ordem cristalina em um polímero semicristalino aumenta, os picos α , β e γ diminuem em altura (intensidade) e o pico α (T_g) torna-se difícil de localizar.

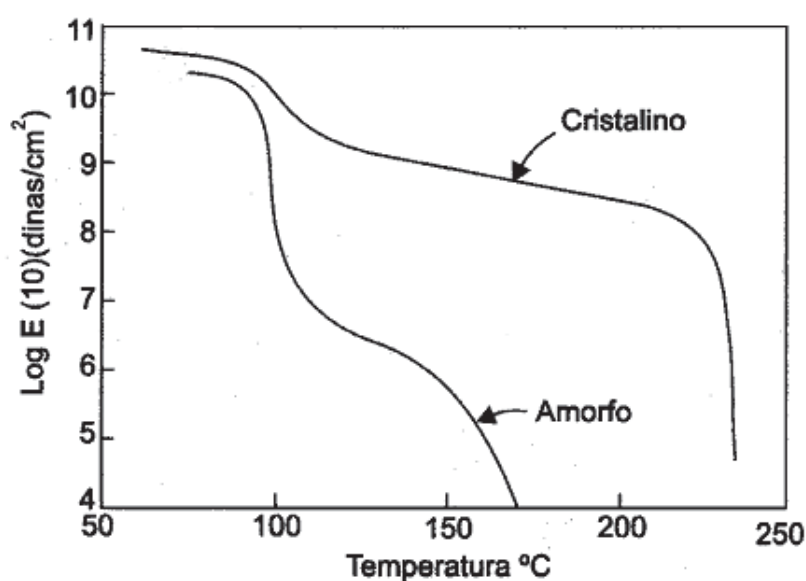


Figura 4.20. Logaritmo do módulo de armazenamento (E') *versus* Temperatura (°C) para polímero cristalino e polímero amorfo ^[122].

4.4.9.2 Curva de módulo de armazenamento *versus* temperatura

A Figura 4.21 mostra o comportamento do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para polímeros amorfos (A e B), com ligações cruzadas (C) e cristalinos (D).

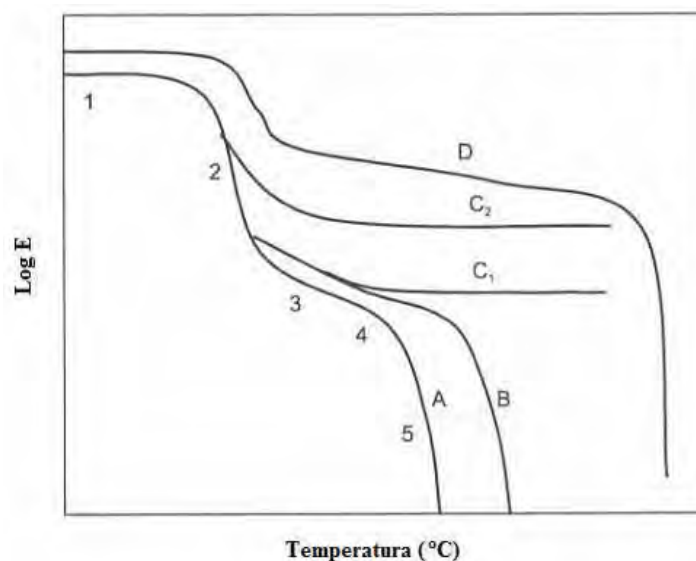


Figura 4.21. Curva de módulo de armazenamento (E') *versus* temperatura para polímeros amorfos (A e B), com ligações cruzadas (C) e cristalinos (D). **1)** Região vítrea, **2)** Região de transição, **3)** Região do comportamento borrachoso (*plateau*), **4)** Região de fluxo borrachoso (líquido viscoelástico) e **5)** Região de fluxo de fluidos ($E < 10^{5,5}$ dinas/cm²)^[122].

Na curva A estão ilustradas as 5 regiões do comportamento viscoelástico para um polímero amorfo, ou seja^[122]:

1. Região vítrea.
2. Região de transição.
3. Região do comportamento borrachoso (*plateau*).
4. Região de fluxo borrachoso (líquido viscoelástico).
5. Região de fluxo de fluidos ($E < 10^{5,5}$ dinas/cm²).

As curvas A e B correspondem a polímeros amorfos, sendo que o polímero da curva A tem peso molecular menor do que o da curva B. Quanto maior o peso molecular, maior o grau de emaranhamento é permanente e a região do plateau é estendida. As regiões de fluxo (4 e 5) desaparecem. O polímero da curva C₂ exibe uma maior quantidade de ligações cruzadas que o polímero da curva C₁.

A curva D mostra o comportamento de polímeros cristalinos. O módulo de armazenamento é maior que o do material amorfo, inclusive em temperaturas abaixo de T_g . A região de transição diminui devido à menor quantidade de fase amorfa. Entre T_g e T_m esses polímeros mostram alta resistência ao impacto e rigidez. A forma exata das curvas de E versus Temperatura para esse polímero depende da história térmica da amostra em estudo, principalmente da maneira como foi resfriado a partir do fundido ^[122122].

4.4.10 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

A magnetometria de amostra vibrante (VSM) é uma das técnicas mais utilizadas para medir propriedades magnéticas de amostras de um modo geral. O princípio do método de VSM é baseado na lei de indução magnética de Faraday. Se um magneto (neste caso a amostra magnética) é movido através de uma bobina, a variação de fluxo magnético através da bobina e induz uma voltagem na mesma. Na técnica de VSM, a amostra vibra a uma frequência fixa (~ 80 Hz) próxima do conjunto de bobinas coletoras, induzindo um sinal de voltagem AC que é medido por um amplificador *lock-in*. Para converter a voltagem medida em momento magnético, uma amostra de níquel (padrão) é medida em seu estado saturado. O fator de calibração é então aplicado para a amostra de interesse ^[124].

As propriedades magnéticas foram investigadas pela técnica de magnetometria de amostra vibrante (VSM) a temperatura ambiente, normalizada pela massa. O campo aplicado foi de -15000 a 15000(O_e). Os dados foram tomados a cada segundo. O equipamento utilizado foi um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) Lake Shore, modelo Série 7400.

4.4.11 Espectroscopia de impedância

A técnica de espectroscopia de impedância tem sido utilizada na caracterização de líquidos ^[125], suspensões de partículas ^[126], cerâmicas semicondutoras ^[127], nanofluidos, materiais cosméticos, caracterização de tecidos e fluidos biológicos e cerâmicas ferroelétricas ^[128]. A modelagem dos dados de impedância é realizada usualmente através de circuitos elétricos equivalentes, os quais descrevem os processos de polarização que ocorrem no material e tem significado físico.

Esta técnica consiste em submeter à amostra a uma tensão senoidal $V(\omega)$, como descrita na equação e monitorando-se a resposta, ou seja, a corrente alternada $I(\omega)$, a qual evolui de acordo com a equação (4.21).

$$V(\omega) = V_0 \exp j\omega t \quad (4.21)$$

$$I(\omega) = I_0 \exp j(\omega t + \varphi) \quad (4.22)$$

onde, φ é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$) e o valor da tensão aplicada.

A impedância $Z^*(\omega)$ pode ser escrita segundo a equação (4.23):

$$Z^*(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0 \exp(j.\omega.t)}{I_0 \exp j(\omega.t + \varphi)} = |Z^*| \exp(-j\varphi) \quad (4.23)$$

onde $Z^*(\omega)$ é um número complexo que pode ser representado em coordenadas cartesianas conforme a equação (4.24).

$$Z^*(\omega) = \text{Re}(Z^*) + j \text{Im}(Z^*) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (4.24)$$

onde, $\text{Re}(Z^*)$ é a parte real, $\text{Im}(Z^*)$ a parte imaginária da impedância $Z^*(\omega)$, j é o operador imaginário $\sqrt{-1}$, $\varphi = \arctg[Z''(\omega)/Z'(\omega)]$ é definido como o ângulo de fase entre a corrente e a tensão e $|Z^*(\omega)| = \{[Z'(\omega)]^2 + [Z''(\omega)]^2\}^{1/2}$ é o módulo quadrado da impedância ^[102].

Os dados de impedância podem ser modelados utilizando “circuitos elétricos equivalentes”, via modelagem ou ajustes teóricos, utilizando programas numéricos como o EQUIVCRT ^[129]. Tais circuitos determinam os parâmetros físicos da amostra como processos de relaxação, resistência (R) e capacitância (C). A impedância associada a esses parâmetros deve ser igual à impedância da amostra obtida experimentalmente.

4.4.11.1 Análise dos diagramas de impedância

A Figura 4.22 mostra o diagrama de impedância e seu circuito elétrico equivalente composto por uma resistência (R_∞) associada em série com um circuito R_0C em paralelo.

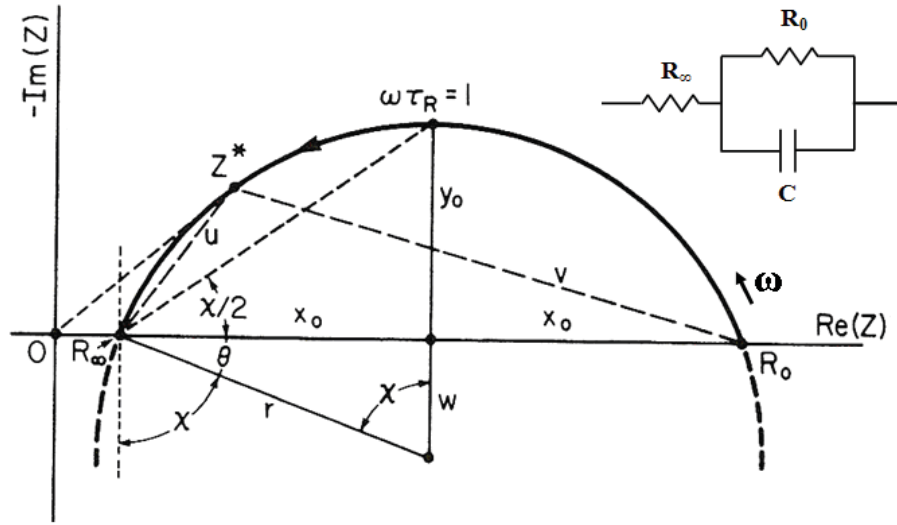


Figura 4.22. Diagrama de impedância e circuito equivalente associado, r é igual ao raio do semicírculo com centro sobre o eixo x ^[102].

Sendo o ângulo de descentralização Θ do semicírculo de impedância, pode-se determinar a impedância e suas componentes de acordo a equação (4.25) conhecida como teoria de Cole-Cole ^[130].

$$Z^*(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1 + (j\omega RC)^{1-\theta}} = \begin{cases} Z'(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty) [1 + (\omega RC)^{1-\theta} \sin \frac{1}{2} \theta \pi]}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \sin \frac{1}{2} (\theta \pi) + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \\ Z''(\omega) = -\frac{(R_0 - R_\infty) (\omega RC)^{1-\theta} \cos \frac{1}{2} \theta \pi}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \sin \frac{1}{2} (\theta \pi) + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \end{cases} \quad (4.25)$$

onde R_∞ é a resistência a alta frequência e R_0 é a resistência a baixa frequência.

Utilizando um ajuste numérico dos dados de impedância, via EQUIVCRT ^[129], pode-se determinar o parâmetro “ n ” que se relaciona com o ângulo de depressão ou rebaixamento do semicírculo através da equação (4.26).

$$\theta = 1 - n \Leftrightarrow n = 1 - \theta \quad (4.26)$$

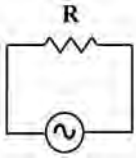
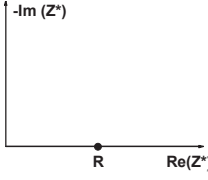
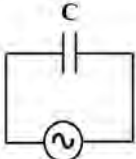
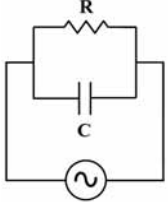
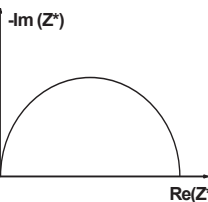
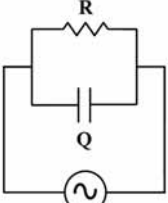
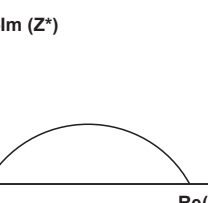
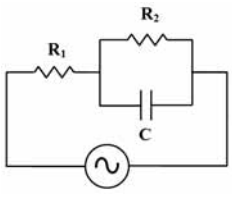
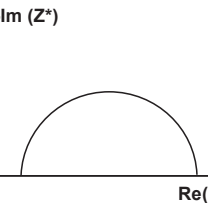
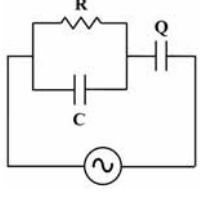
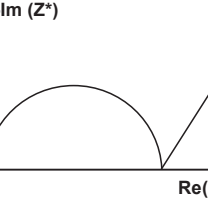
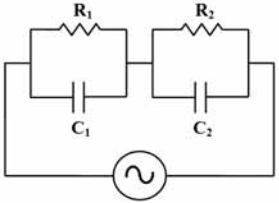
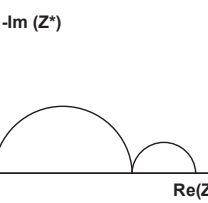
onde, n é um parâmetro de ajuste da curva.

Para os semicírculos que não apresentam rebaixamento ($\Theta = 0$), ou seja, o material só apresenta um único tempo de relaxação, de acordo com a equação (4.26), a equação (4.25) reduz-se a equação (4.27) conhecida como equação de Debye ^[131, 132].

$$Z^*(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1 + (j\omega RC)} = \begin{cases} Z'(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1 + (\omega RC)^2} \\ Z''(\omega) = -\frac{(R_0 - R_\infty)(\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} \end{cases} \quad (4.27)$$

A Tabela 4.4 lista os principais circuitos elétricos equivalentes, os quais simulam o comportamento elétrico do material, o diagrama de impedância associado ao circuito e um tipo de amostra cujo espectro de impedância é modelado pelo circuito elétrico equivalente (CEE).

Tabela 4.4. Principais circuitos elétricos equivalentes (CEE), diagramas de impedância e exemplos de materiais cujos dados de impedância são modelados pelo circuito ^[102].

CEE	Diagrama de Impedância	Exemplos de Material	Referências
		Elemento Puramente Resistivo	[133]
		Elemento Puramente Capacitivo	[134]
		Líquidos Polares	[135,136]
		Colóides, material biológico	[137,138]
		Cerâmicas	[139, 140]
		Cerâmicas e óleos	[141, 142]
		Suspensões e cerâmicas	[126,141]

4.4.11.2 Funções relacionadas à impedância

A impedância é uma grandeza complexa que pode ser definida como um número complexo do tipo $Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$. Outros formalismos podem ser medidos ou derivados da impedância, como:

A relação entre os três formalismos é apresentada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Relações de conversão entre os formalismos correlacionados a impedância ^[102].

	$Z^*(\omega)$	$M^*(\omega)$	$\varepsilon^*(\omega)$
$Z^*(\omega)$	$Z^*(\omega)$	$(j\omega\varepsilon_0\Lambda)^{-1} M^*(\omega)$	$[j\omega\varepsilon_0\Lambda\varepsilon^*(\omega)]^{-1}$
$M^*(\omega)$	$j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)$	$M^*(\omega)$	$[\varepsilon^*(\omega)]^{-1}$
$\varepsilon^*(\omega)$	$[j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)]^{-1}$	$[M^*(\omega)]^{-1}$	$\varepsilon^*(\omega)$

a) Módulo elétrico $M^*(\omega)$: função que se relaciona com a impedância através da relação (4.28):

$$M^*(\omega) = j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega) = M'(\omega) + jM''(\omega) \quad (4.28)$$

onde $\varepsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} F/m$ é a permissividade elétrica do espaço livre e Λ é o fator geométrico do periférico de medida.

b) Permissividade Dielétrica $\varepsilon^*(\omega)$: função que se relaciona com a impedância através da relação (4.29):

$$\varepsilon^*(\omega) = [M^*(\omega)]^{-1} = \frac{1}{j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)} = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) \quad (4.29)$$

onde Λ representa o fator geométrico da amostra.

Os vários mecanismos de polarização e transferência de carga que ocorrem em sistemas eletrodo-material, sobre um intervalo de frequência de medida, são visualizados pelos diferentes formalismos, os quais proporcionam à técnica de espectroscopia de impedância aplicabilidade no estudo das propriedades elétricas de sistemas ^[102].

Neste trabalho será utilizada a representação em impedância $Z^*(\omega)$ e permissividade dielétrica $\varepsilon^*(\omega)$.

4.4.11.3 Permissividade dielétrica complexa

A permissividade dielétrica complexa $\varepsilon^*(\omega)$ pode ser definida de acordo com a equação (4.30).

$$\varepsilon^*(\omega) = [j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)]^{-1} = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \frac{1}{\Lambda\varepsilon_0\omega} \left(\frac{Z''}{|Z^*|^2} \right) \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\Lambda\varepsilon_0\omega} \left(\frac{Z'}{|Z^*|^2} \right) \end{cases} \quad (4.30)$$

Sendo, $\varepsilon^*(\omega)$ a permissividade dielétrica complexa em função da frequência angular e Λ o fator geométrico.

Para diagramas de permissividade dielétrica geral em que o centro do semicírculo não se encontra sobre o eixo das abscissas utiliza-se a teoria de Cole-Cole, equação (4.31).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega RC)^{1-\theta}} = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left[1 + (\omega RC)^{1-\theta} \sin \frac{1}{2} \theta \pi \right]}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \sin \frac{1}{2} \theta \pi + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) (\omega RC)^{1-\theta} \cos \frac{1}{2} \theta \pi}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \sin \frac{1}{2} \theta \pi + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \end{cases} \quad (4.31)$$

onde Θ é o ângulo de depressão ou descentralização do semicírculo. Quando Θ tende a zero as equações de Cole-Cole convergem para as equações de Debye.

A teoria mais utilizada para a análise do diagrama de impedância em meios líquidos segue a teoria de Debye que pode ser aplicada com precisão nos casos em que o centro do semicírculo coincide com o eixo das abscissas.

A análise teórica desse caso pode ser representada pela equação (4.32).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega RC)} = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega RC)^2} \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) (\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} \end{cases} \quad (4.32)$$

4.4.11.4 Análise do diagrama de impedância em materiais

Em geral, a resposta de impedância de um sistema complexo é uma resposta aparente, desde que representa uma soma das impedâncias complexas associadas às contribuições de cada elemento eletroativo do sistema, como mostrado na equação (4.33) ^[102].

$$Z^*(\omega) = \sum_{i=1}^n Z_i^*(\omega) = Z_1^*(\omega) + Z_2^*(\omega) + \dots + Z_n^*(\omega) \quad (4.33)$$

onde n é o número total de elementos eletroativos que compõem o sistema analisado.

Assim, $Z^*(\omega)$ é um número complexo, o qual pode ser representado em coordenadas cartesianas de acordo com a equação (4.34).

$$Z^*(\omega) = \sum_{i=1}^n \text{Re}_i(\omega) + j \sum_{i=1}^n \text{Im}_i(\omega) \quad (4.34)$$

onde $\text{Re}(\omega)$ e $\text{Im}(\omega)$ correspondem as partes real e imaginária da impedância complexa, respectivamente, e j é o operador imaginário ($\sqrt{-1}$).

4.4.11.5 Parâmetros elétricos e dielétricos

Para cada semicírculo, processo de polarização, podem ser extraídos os seguintes parâmetros físicos resistência (R), capacitância (C) e frequência de relaxação (f_0) ^[102]:

Resistência R: calculada através da diferença entre os pontos de intersecção do semicírculo com o eixo dos reais ou pelo ajuste dos dados.

Capacitância C: calculada utilizando a relação $f_0 = 1 / 2\pi RC$.

Frequência de Relaxação (f_0): frequência do ponto de máximo do semicírculo de impedância, no qual são válidas as relações (4.35) e (4.36).

$$\omega_0 \tau = 1 \quad (4.35)$$

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (4.36)$$

onde $\tau = RC$ é o tempo de relaxação do material e ω_0 é a frequência angular de relaxação.

4.4.11.6 Cálculo da tangente das perdas

A equação (4.37) apresenta a relação utilizada para determinar a tangente das perdas dielétricas da amostra.

$$\tan \delta = \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \quad (4.37)$$

onde Z' representa a impedância real e Z'' a impedância imaginária.

4.4.11.7 Espectroscopia de módulo elétrico

O módulo elétrico pode ser associado com a determinação da frequência na qual o material apresenta um processo de relaxação elétrica. A equação (4.38) apresenta a relação utilizada para obter a função módulo elétrico em termos da função impedância.

$$M^*(\omega) = j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega) = \begin{cases} M'(\omega) = -\omega\varepsilon_0\Lambda Z''(\omega) \\ M''(\omega) = \omega\varepsilon_0\Lambda Z'(\omega) \end{cases} \quad (4.38)$$

A utilização do formalismo do módulo elétrico permite a investigação com detalhes dos processos elétricos para altas frequências.

4.4.12 Caracterização elétrica das nanopartículas de NZF

4.4.12.1 Preparação dos nanofluidos

Os nanofluidos foram preparados utilizando o 2-butoxietanol (BTXOL) da marca Fluka, com pureza superior a 98%, como fase contínua ou meio hospedeiro para as nanopartículas de NZF. Foi utilizado 1% em peso de nanopartículas suspensas em BTXOL e a mistura foi homogeneizada em ultra-som durante 2 min. A caracterização elétrica e dielétrica dos nanofluidos foi realizada em um intervalo máximo de 3 min, evitando um eventual processo de sedimentação. Tal sedimentação pode ocorrer devido à alta concentração de partículas ou devido a não homogeneidade de tamanho de partícula fazendo com que as nanopartículas com maior tamanho nucleiem o processo de atração eletrostática levando a sedimentação.

4.4.12.2 Periférico de caracterização elétrica de fluidos e nanofluidos

A célula de caracterização elétrica e dielétrica para líquidos e suspensões possui geometria cilíndrica e forma um capacitor do tipo coaxial. A Figura 4.23 (a) mostra a geometria do capacitor coaxial e a Figura 4.23 (b) mostra um corte transversal da célula de medida.

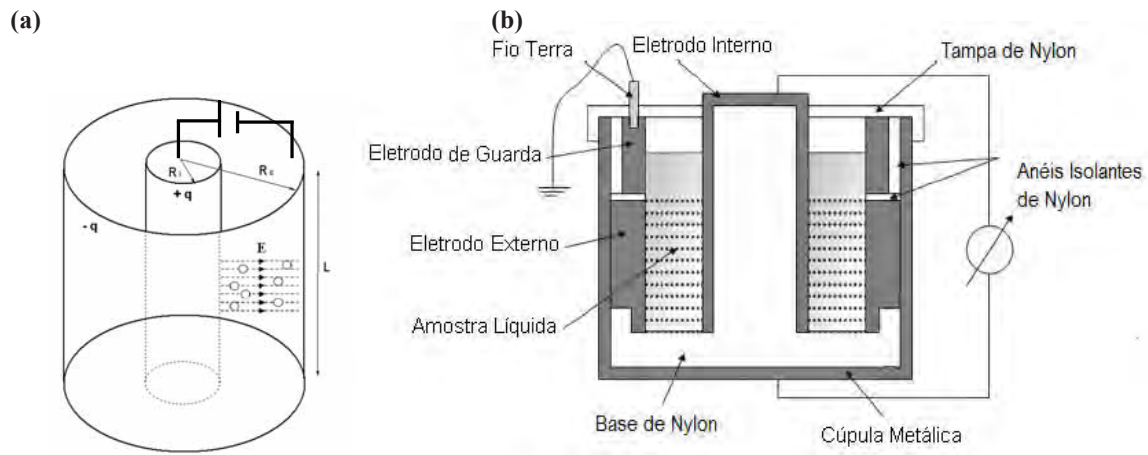


Figura 4.23. (a) Geometria tipo capacitor coaxial com espaçamento $(R_E - R_i)$ entre os eletrodos. (b) corte transversal da célula de medidas elétricas e de permissividade dielétrica.

O fator geométrico Λ , que caracteriza a célula de caracterização dielétrica pode ser determinado pela equação (4.39):

$$\Lambda = \frac{2\pi L}{\ln\left(\frac{R_E}{R_i}\right)} \quad (4.39)$$

onde R_i é o raio da armadura cilíndrica interna, R_E é o raio da armadura cilíndrica externa e L representa o comprimento das armaduras da célula de caracterização. O conjunto de anéis utilizado nas medidas proporcionaram um espaçamento entre os eletrodos de 5 mm com um fator geométrico $\Lambda = 0,3235m$.

A Figura 4.24 mostra a célula de caracterização dielétrica fechada (a), a célula montada, mas sem tampa (b), suas partes internas (c) e a célula fechada acoplada ao suporte com os cabos de medida (d).

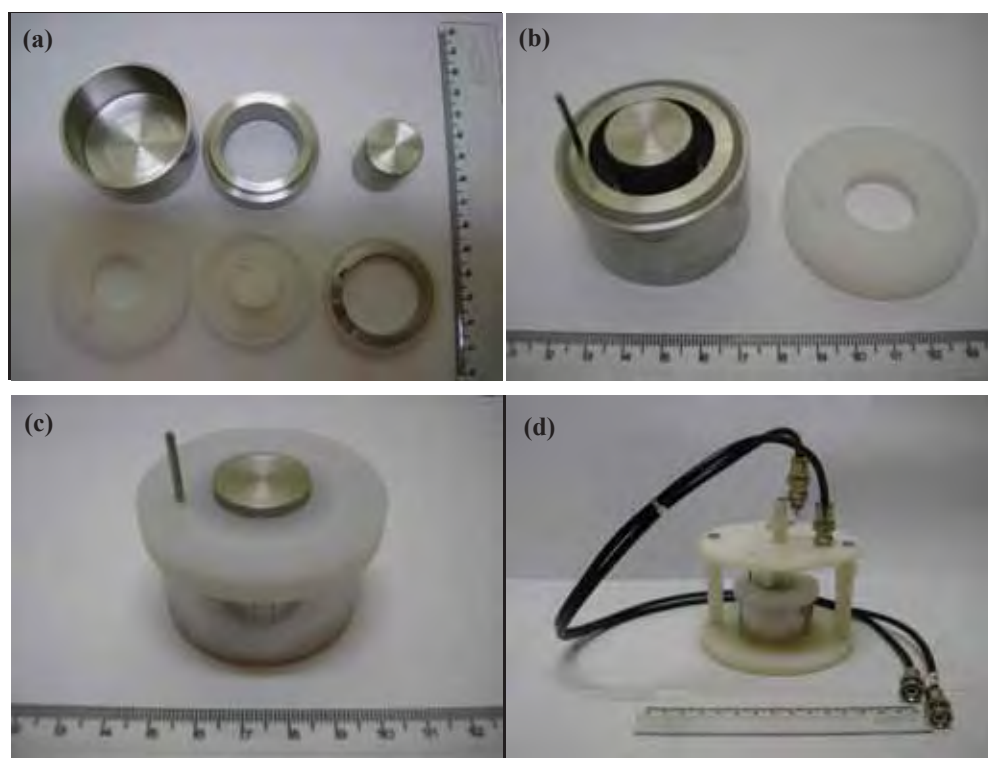


Figura 4.24. Fotografia (a) peças constituintes da célula de medida de permissividade dielétrica, (b) célula de medida montada, mas sem a tampa, (c) célula de medida de permissividade dielétrica fechada e (d) a célula fechada acoplada ao suporte do impedâncímetro.

Todas as medidas elétricas foram realizadas em temperatura ambiente igual a 24 °C, umidade relativa do ar igual a 40% e com aterramento. Os parâmetros característicos, resistência e capacitância, associados a cada um dos processos de relaxação foram obtidos através das medidas de impedância com a célula acoplada ao impedancímetro realizando modelagem numérica dos dados de impedância e/ou análise direta do diagrama de impedância.

A caracterização elétrica da suspensão (Butoxietanol + nanopartículas de NZF) foi realizada por espectroscopia de impedância em um impedancímetro Novocontrol modelo α -analyser. As medidas foram realizadas de 5 Hz a 13 MHz com um potencial de 500 mV entre as armaduras da célula.

4.4.13 Caracterização elétrica dos nanocompósitos

4.4.13.1 Periférico de caracterização elétrica dos nanocompósitos

A célula de impedância utilizada para as medidas de impedância dos nanocompósitos simula um capacitor de placas paralelas, o qual é constituído por duas placas condutoras paralelas, cada uma delas com área A , separadas por uma distância d pequena, em comparação com suas dimensões, como mostrada na Figura 4.25. Quando as placas são carregadas, o campo elétrico é quase completamente localizado na região entre as placas. O campo entre essas duas placas é uniforme e as cargas sobre as placas são distribuídas de maneira uniforme sobre suas superfícies opostas. Esse arranjo é chamado de capacitor com placas paralelas.

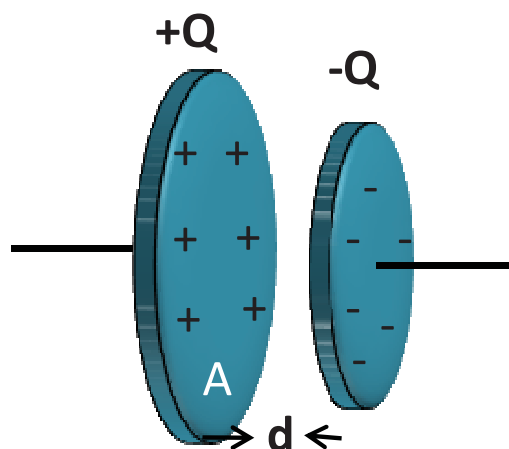


Figura 4.25. Capacitor de placas paralelas.

A célula de caracterização dielétrica de nanocompósitos é mostrada na Figura 4.26. A célula possui uma base de nylon, constituída por uma parte inferior e superior. Possui um parafuso onde na parte inferior está contido um eletrodo de ouro. A base inferior da célula também possui um eletrodo de ouro de maior diâmetro. Todas as medidas dielétricas foram realizadas em temperatura ambiente igual a 24°C, umidade relativa do ar igual a 40%. Um torquímetro da marca RAVEN foi utilizado para aplicação de uma torque de 0,3 kgF para todas as amostras. Todos os diagramas de impedância foram normalizados pelo fator geométrico da amostra: $l/A = 0,2639 \text{ cm}^{-1}$, onde l é a largura da amostra submetida a pressão e A é a área do eletrodo localizado abaixo do parafuso.

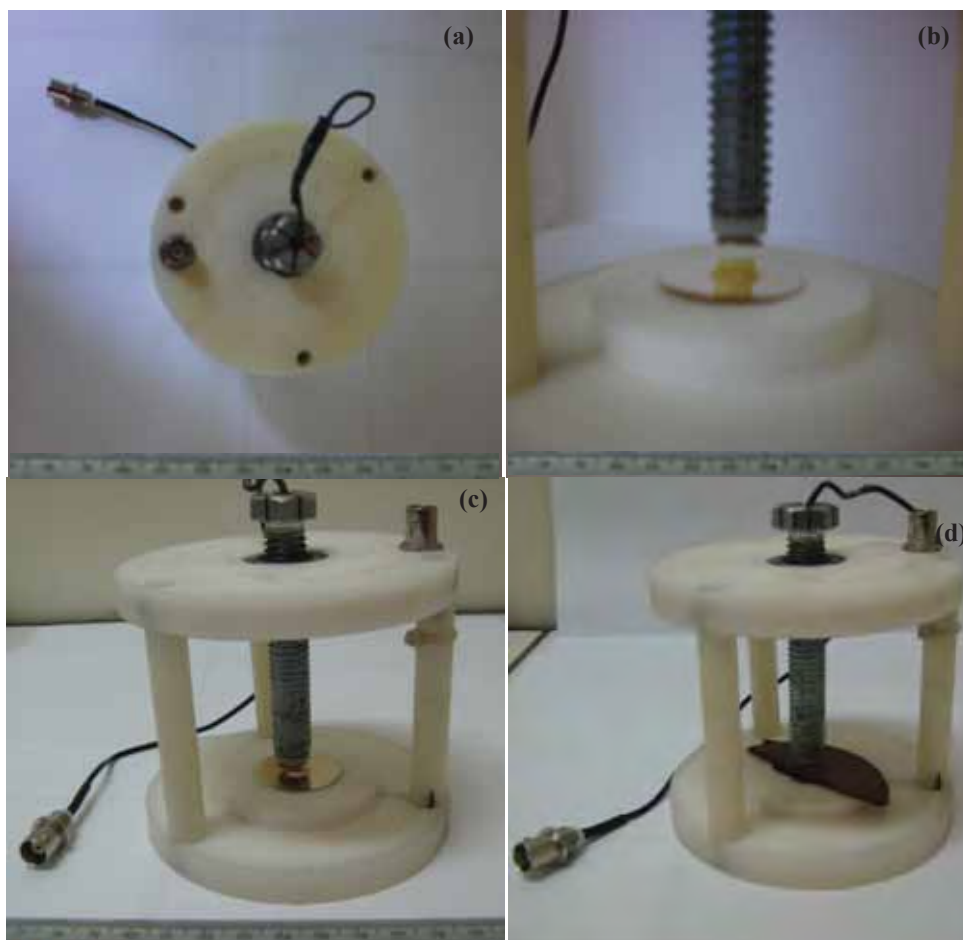


Figura 4.26. (a) Célula de medida vista por cima, (b) eletrodos superior (menor diâmetro) e inferior (maior diâmetro), (c) célula utilizada para medidas de impedância dos nanocompósitos e (d) Célula de medida contendo o nanocompósito.

Neste trabalho, a caracterização dielétrica da borracha natural e nanocompósitos foi realizada por espectroscopia de impedância utilizando uma célula de caracterização desenvolvida no Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF), acoplada a um analisador de impedância Novocontrol modelo α -analyser. O sistema foi submetido a uma pressão constante de 0,0038 kgf/m, onde um torquímetro foi ajustado ao parafuso proporcionando a aproximação do eletrodo superior (menor diâmetro) ao inferior (maior diâmetro). O intervalo de frequência em que as medidas foram realizadas foi de 10 kHz a 15 MHz (precisão de 0,01%), com um potencial aplicado de 500 mV em temperatura ambiente.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais utilizados no processo de vulcanização

A caracterização estrutural e térmica dos agentes vulcanizantes foi realizada com o intuito de conhecer as propriedades estruturais e térmicas dos mesmos.

A Figura 5.1 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho dos agentes vulcanizantes, ver Tabela 4.3, utilizados na preparação da borracha natural vulcanizada e dos nanocompósitos. Todos os espectros obtidos estão de acordo com espectros padrões. Os espectros do mercaptobentiazol e ácido esteárico estão de acordo com os espectros armazenados no banco de dados *Spectral Database for Organic Compounds SDBS* (ANEXO B). O enxofre (S_8) possui banda característica da ligação tipo (S-S) em torno de 500 cm^{-1} e o óxido de zinco possui uma banda de elevada intensidade em torno de 500 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída a ν_s (Zn-O).

A Figura 5.2 mostra o difratograma de raios X dos agentes vulcanizantes utilizados na preparação da borracha natural vulcanizada e dos nanocompósitos. Não foi possível realizar a medida de DRX no ácido esteárico, uma vez que o mesmo desliza sobre o porta amostra. As linha de difração do MBT, S_8 e ZnO foram indexadas de acordo com a ficha JCPDS 08-0769, JCPDS 85-0799, JCPDS 80-0075, respectivamente (ANEXO B).

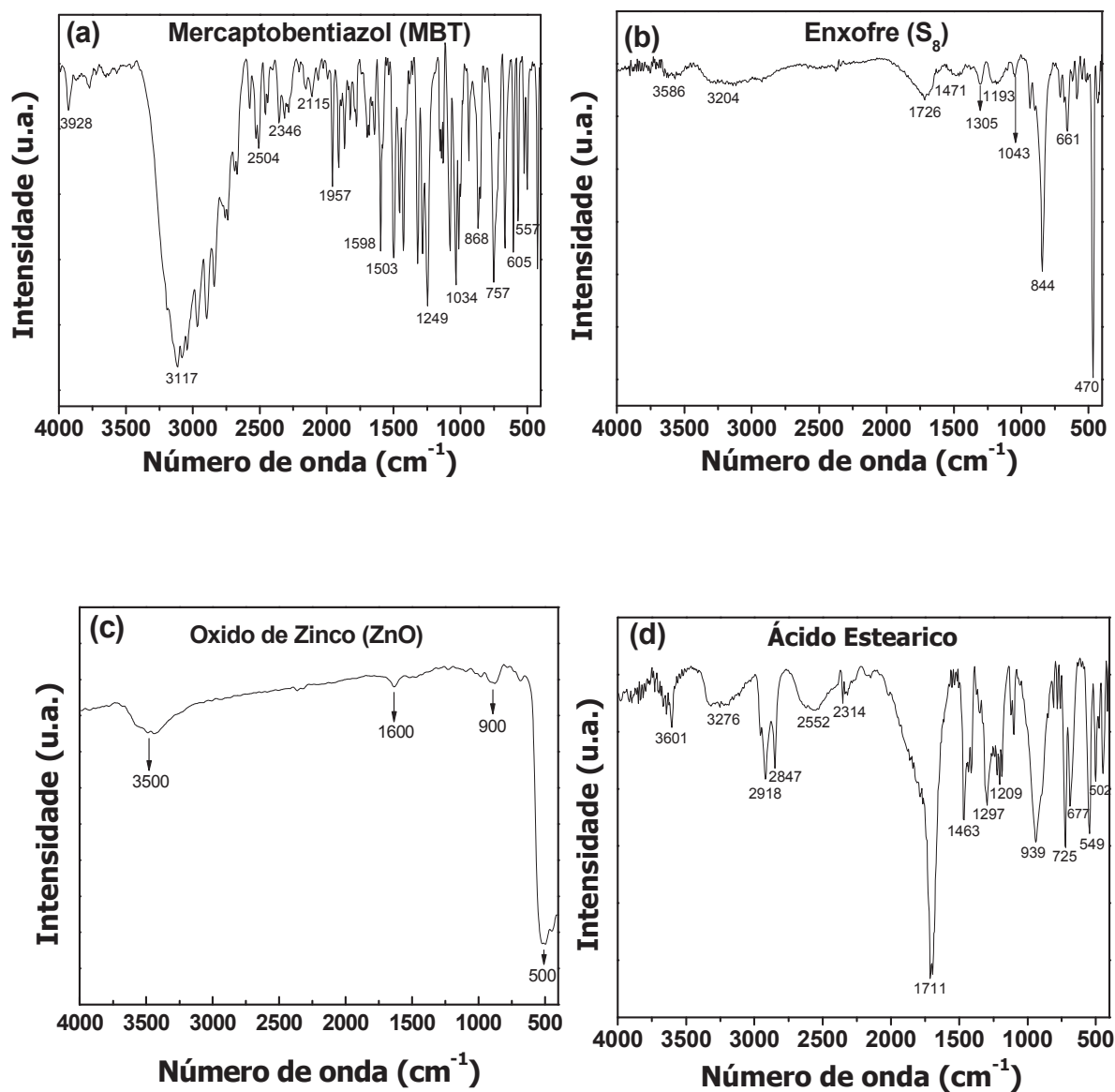


Figura 5.1. Espectros de absorção na região do infravermelho dos agentes vulcanizantes utilizados na preparação da borracha natural vulcanizada e dos nanocompósitos. (a) Mercaptobentiazol, (b) Enxofre, (c) Óxido de Zinco e (d) Ácido esteárico.

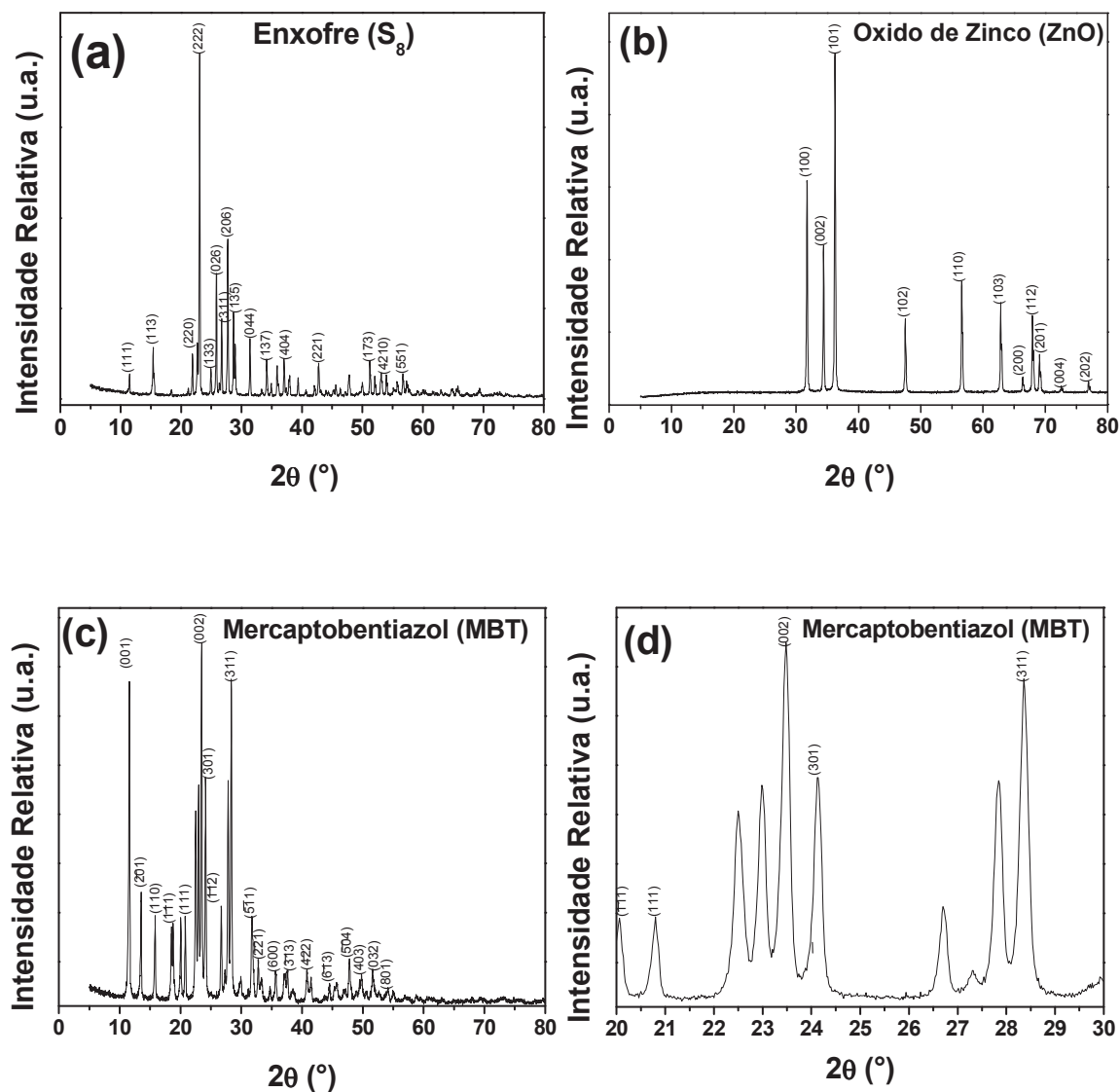


Figura 5.2. Difratoograma de raios X dos agentes vulcanizantes utilizados na preparação da borracha natural vulcanizada e dos nanocompósitos. **(a)** Enxofre, **(b)** Óxido de Zinco **(c)** Mercaptobenzotriazol (intervalo de 0 a 80°) e **(d)** Mercaptobenzotriazol (intervalo de 20 a 30°).

A Figura 5.3 mostra a curva TG/DTG dos agentes vulcanizantes utilizados na preparação da borracha natural vulcanizada e dos nanocompósitos.

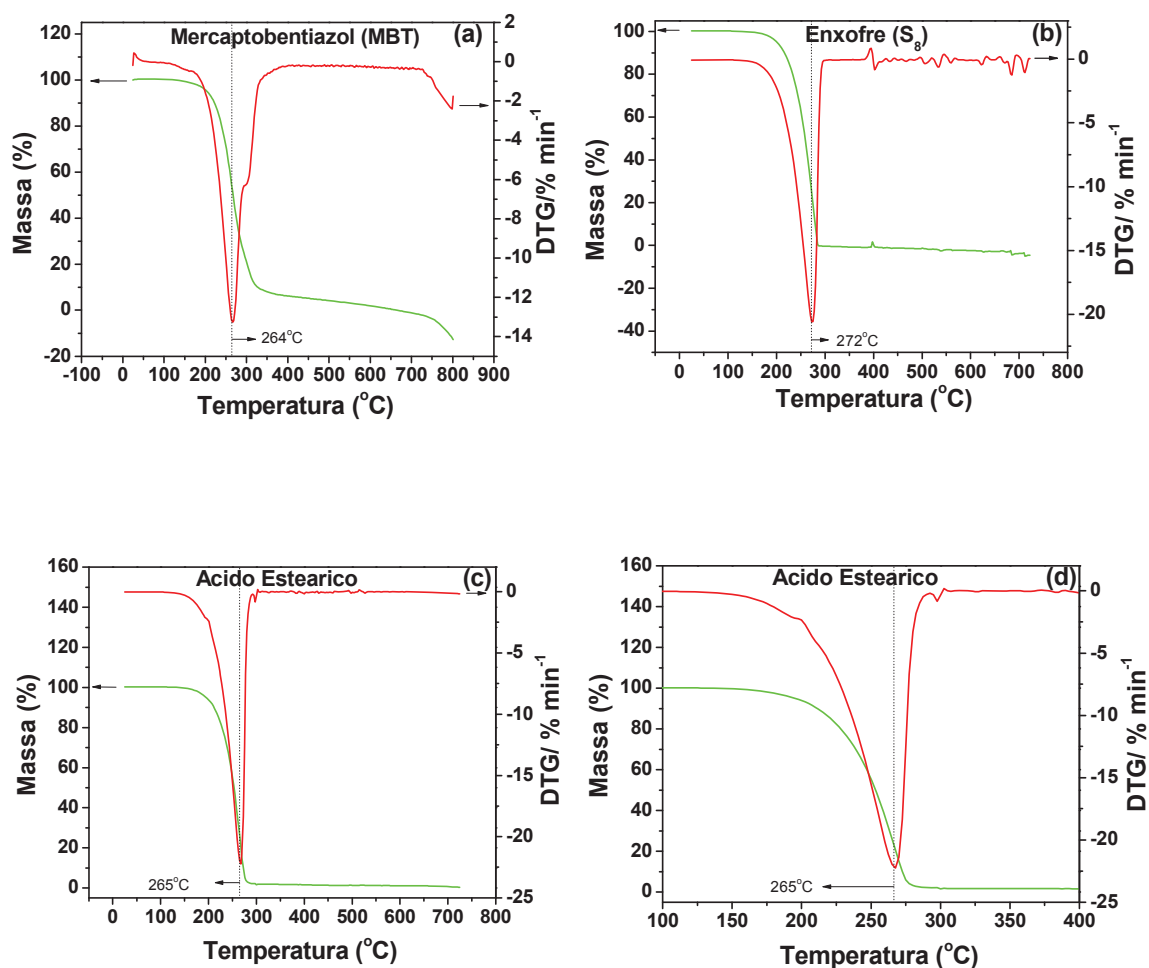


Figura 5.3. Curva TG/DTG dos agentes vulcanizantes utilizados para a preparação da borracha natural e nanocompósitos. **(a)** Mercaptobentiazol (MBT), **(b)** Enxofre, **(c)** Ácido esteárico (25 a 800°C) e **(d)** Ácido esteárico (100 a 400°C).

O MBT, S₈ e ZnO exibem pirólise com uma máxima taxa de perdas em 264, 272 e 265°C, respectivamente.

5.2 Caracterização de nanopartículas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Neste item serão apresentados os estudos de caracterização das amostras de nanopartículas do óxido de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ utilizando as técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, propriedades magnéticas, propriedades elétricas e dielétricas.

5.2.1 Caracterização estrutural de nanopartículas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

5.2.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

As características das ligações químicas, a formação do óxido NZF e a evolução da cristalinidade foram avaliadas através da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Em materiais com estrutura espinélio, as bandas vibracionais observadas no espectro são associadas a vibrações coletivas, ou seja, poliedros.

Os espectros de absorção na região do infravermelho da fase NZF obtido via Método Poliol Modificado, calcinado em diferentes temperaturas, em atmosfera de fluxo de ar são mostrados na Figura 5.4 (a) e (b). Todos os espectros apresentam duas bandas de absorção características, ν_1 e ν_2 , abaixo de 1000 cm^{-1} associadas a ferritas cristalinas^[143,144,145].

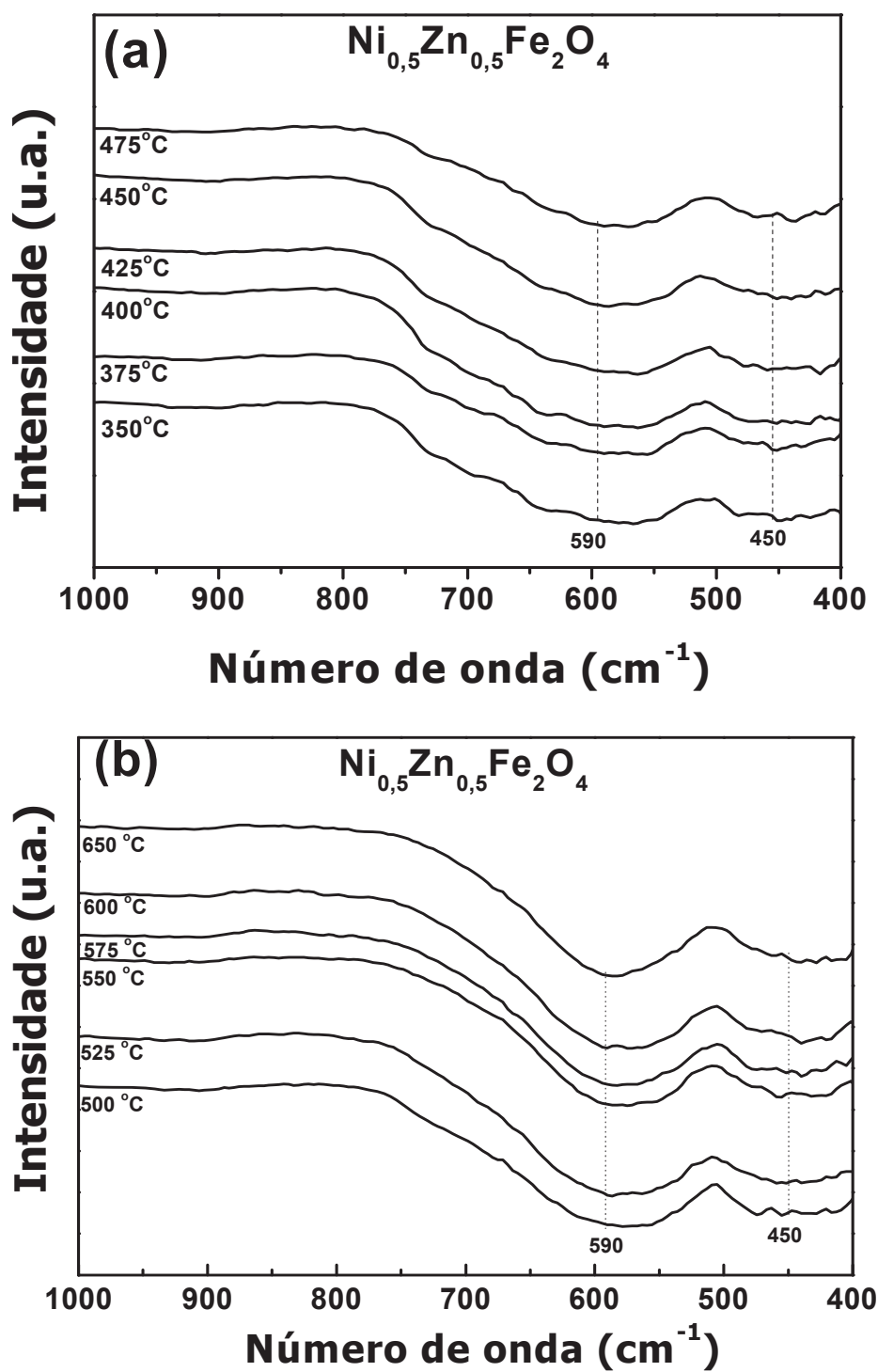


Figura 5.4. FTIR, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para o óxido NZF, calcinado nas temperaturas de 350°C a 650°C durante 3 horas em atmosfera de ar. **(a)** de 350°C a 475°C, **(b)** de 500°C a 650°C.

Considerando-se ferritas, a banda de absorção ν_1 (entre 500 e 600 cm^{-1}) é atribuída às vibrações tipo estiramento metal–oxigênio nos sítios tetraédricos e a banda de absorção ν_2 , em torno de 400 cm^{-1} , é atribuída às vibrações de estiramento metal–oxigênio nos sítios octaédricos ^[146,147]. Essa diferença na posição da banda é esperada, devido à diferença da distância $M^{n+} - O_2$ para os compostos octaédrico e tetraédrico.

Cátions Ni^{2+} possuem preferência por ocupação de sítios octaédricos devido à distribuição de carga dentro da estrutura cristalina. No entanto, os íons Fe^{3+} podem ocupar os sítios octaédricos e tetraédricos ^[148]. Os íons de Zn^{2+} possuem preferência em sítios tetraédricos 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+} , com maior raio iônico e superior massa atômica, afeta as vibrações (FeO_4) do sítio tetraédrico, que pode ser observado pelo pequeno deslocamento da banda de vibração ν_1 .

De acordo com a Fig. 5.4(b) o espectro da amostra calcinada a 650°C, apresentou melhor definição das bandas de absorção, localizadas em torno de 590 cm^{-1} (ν_1), a qual é atribuída a vibração (FeO_4) com interferência da vibração ZnO_4 nos sítios tetraédricos e uma pequena banda em torno de 450 cm^{-1} (ν_2) atribuída à vibração [FeO_6] dos sítios octaédricos. Podem existir vibrações adicionais em função do deslocamento das bandas ν_1 e ν_2 devido à presença de íons Fe^{2+} nos sítios tetraédricos e octaédricos. A presença de ombros em torno de 440 cm^{-1} indica a presença de troca catiônica entre os sítios ^[149].

A Tabela 5.1 lista as atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros de absorção da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, calcinada em diferentes temperaturas.

Tabela 5.1. Atribuições tentativas de bandas vibracionais da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada em diferentes temperaturas durante três horas, em atmosfera de fluxo de ar.

Bandas de absorção (cm^{-1})	Atribuição Tentativa
450	$(\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-})$ octaedro
590	$(\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-})$ tetraedro

5.2.1.2 Difratometria de raios X do óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

De acordo com o refinamento estrutural realizado através do método de Rietveld, ferritas com estequiometria $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresentam simetria cúbica espinélio inverso, pertencente ao grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, onde **F** representa o tipo de rede cristalina, **d** uma operação de simetria, **3** um eixo de simetria ternário (3 repetição do motivo, cada uma de 120°) e **m** um plano de simetria ^[54].

A Figura 5.5 mostra os difratogramas de raios X da ferrita calcinada em diferentes temperaturas durante 3 horas em atmosfera de fluxo de ar. Pode-se identificar em baixas temperaturas um conjunto completo de linhas de difração, bem como uma elevada intensidade relativa destas linhas. Um aumento da cristalinidade (cristalização) da fase $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ocorre com o aumento da temperatura de calcinação.

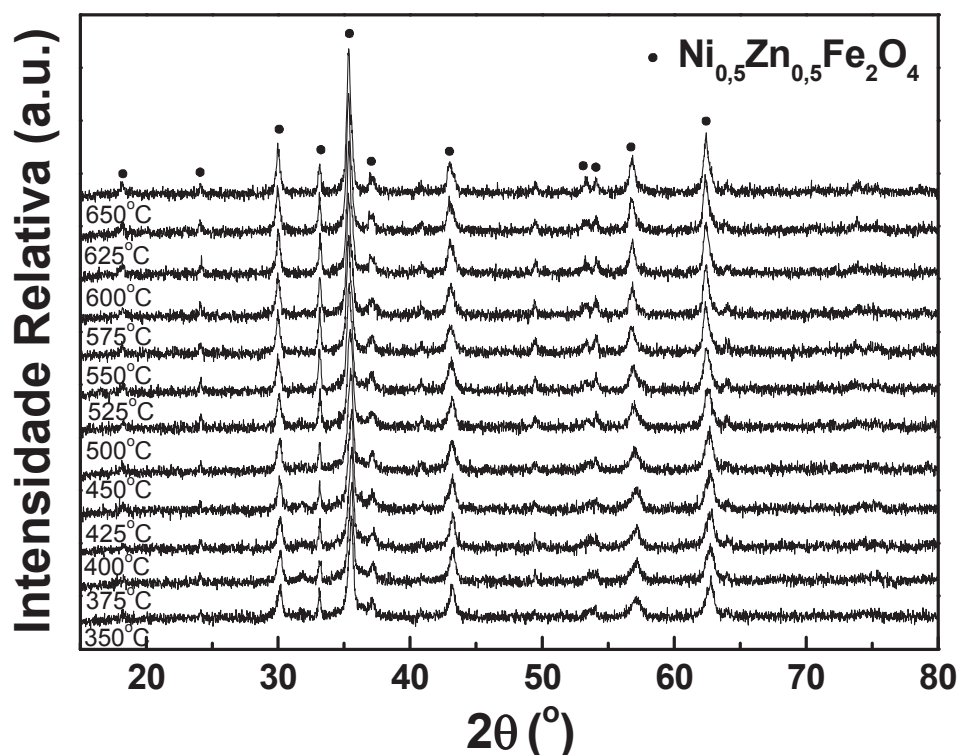


Figura 5.5. Difratomogramas da fase $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada em diferentes temperaturas por 3 horas em atmosfera de fluxo de ar.

A Figura 5.6 mostra as linhas de difração para o difratograma e linhas da ficha JCPDS-08-0234 da ferrita NZF. A caracterização por difração de raios X da ferrita obtida pelo Método Poliol Modificado mostrou a formação do $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cristalino, identificado pela ficha JCPDS-08-0234. De acordo com esta ficha, o NZF obtido por calcinação em atmosfera de ar a 650°C durante 3 horas exibe simetria cúbica, com parâmetro de rede calculado igual a 8,394(2) Å.

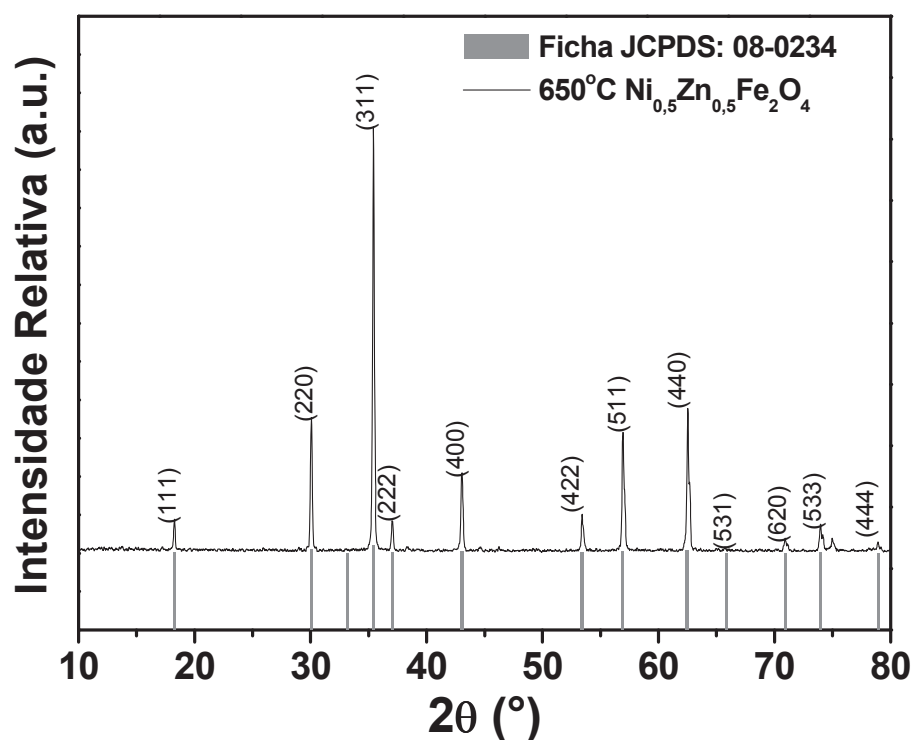


Figura 5.6. Comparação do difratograma do óxido $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, obtido através do Método Poliol Modificado a 650°C durante 3 horas, com a ficha JCPDS 08-0234.

A Figura 5.7 mostra a evolução do tamanho de cristalito (D) e microdeformação (η) em função da temperatura de calcinação para o óxido $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Ambos os parâmetros foram calculados de acordo com a equação 4.3. Na região de 350 a 550°C a microdeformação e o tamanho de cristalito apresentam uma pequena variação. A variação da microdeformação pode ser atribuída ao comportamento menos cristalino das ferritas em baixas temperaturas, as quais possuem algum grau de desordem. A partir de 550°C a microdeformação diminui e o tamanho médio de cristalito aumenta com a elevação da temperatura, evento compatível com o crescimento de partículas. O decréscimo observado na microdeformação a partir de 550°C pode ocorrer em função de mudanças no fator de ocupação de sítios com a diminuição do grau de desordem.

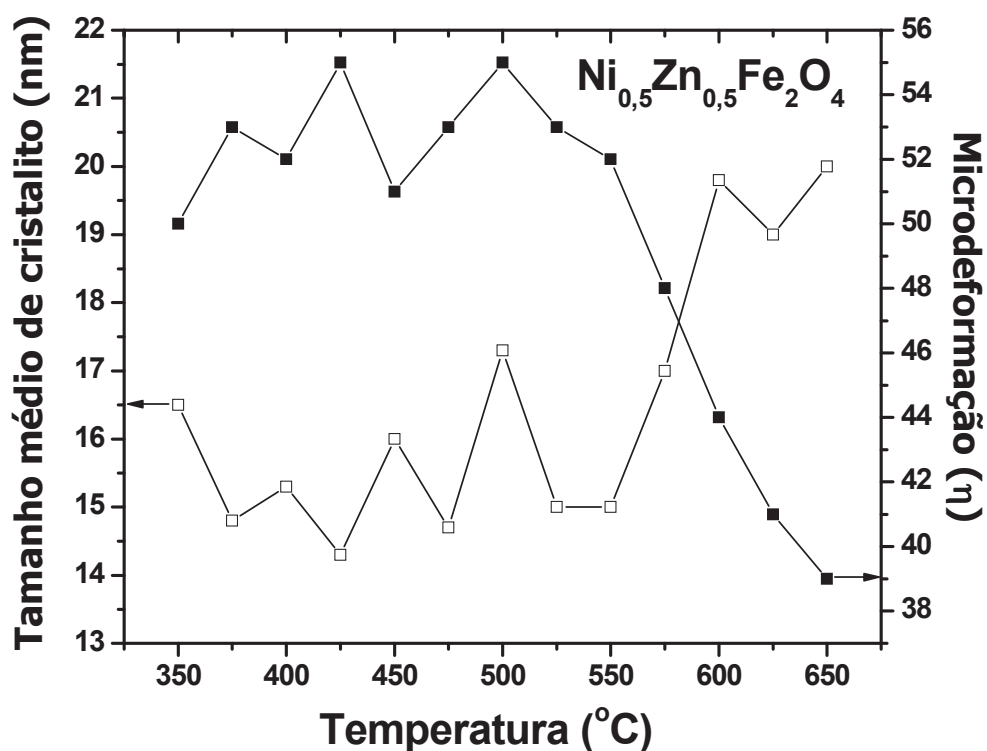


Figura 5.7. Tamanho médio de cristalito (D) e microdeformação (η) em função da temperatura de calcinação para o óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

5.2.2 Estudo morfológico das nanopartículas de NZF (MET)

O estudo morfológico das nanopartículas de NZF calcinadas a 450°C durante 3 horas em fluxo de ar foi analisado através da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão, como mostrado na Figura 5.8, nas ampliações de 10.000, 60.000, 80.000 e 100.000 vezes.

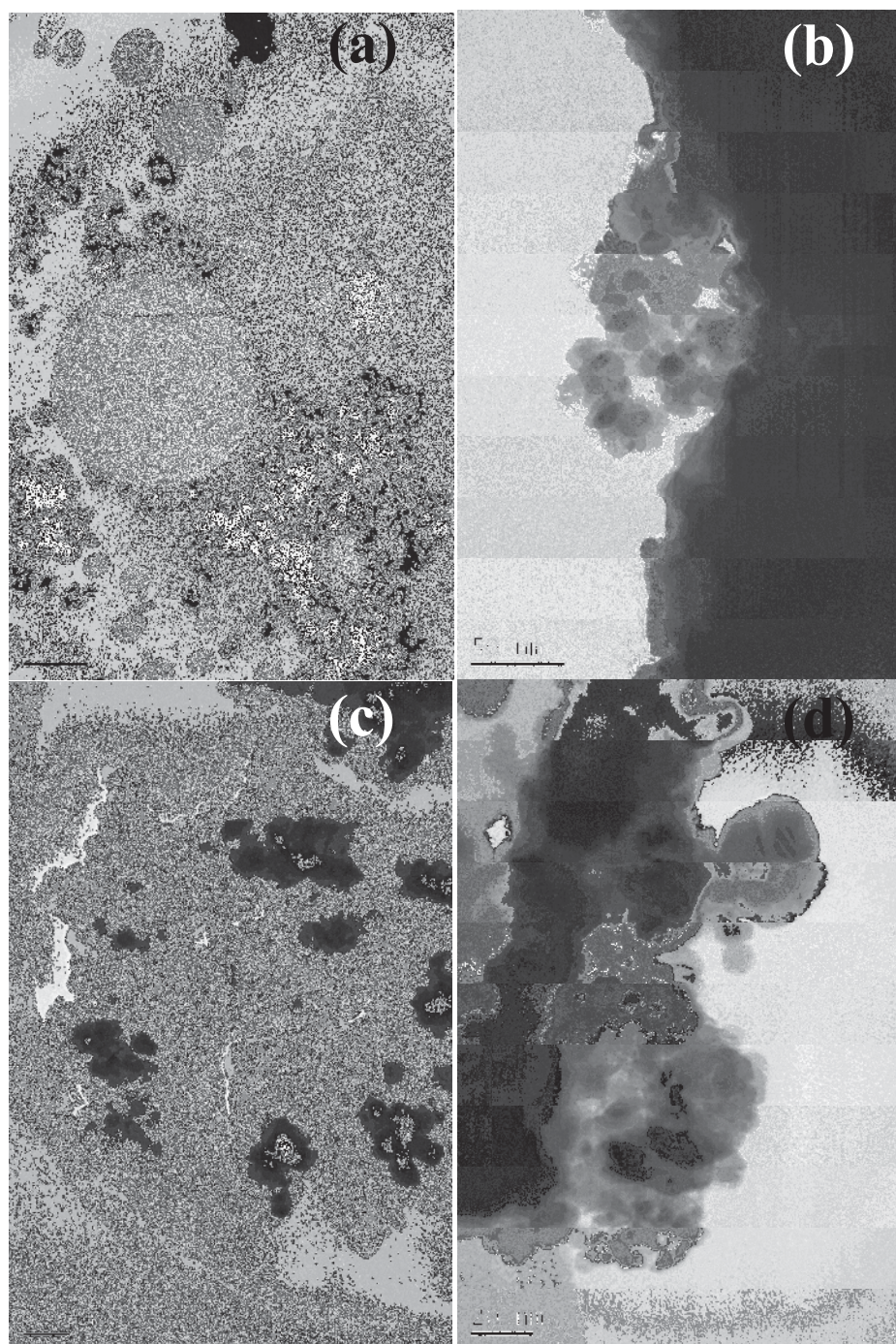


Figura 5.8. Imagens geradas pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) das nanopartículas de NZF calcinadas durante 3 horas em atmosfera de fluxo de ar nas ampliações de (a) 10.000, (b) 60.000, (c) 80.000 e (d) 100.000 vezes.

É possível observar a presença de aglomerados de nanopartículas de NZF em todas as imagens mostradas. O tamanho obtido para as nanopartículas de NZF foi em torno de 10 nm. Tal tamanho mostra que o método de síntese utilizado foi eficaz na preparação do óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em escala nanométrica.

5.2.3 Estudo das propriedades magnéticas das nanopartículas de NZF

A Figura 5.9 mostra o comportamento magnético das nanopartículas resultantes do tratamento térmico do precursor obtido por meio de síntese química (Método Poliol Modificado), os quais foram estudados por meio das curvas de histerese magnética. Tal parâmetro é obtido através da magnetização em função da variação do campo magnético aplicado H . A partir das curvas de histerese, pôde-se determinar os valores de campo coercivo (H_c), magnetização de saturação (M_s) e permeabilidade magnética (μ_i). Todas as histereses são fechadas no primeiro quadrante, embora o tamanho médio de cristalito mostre pouca variação entre 350°C e 650°C, o parâmetro M_s varia de forma substancial e inversa, ou seja, quanto mais a temperatura de calcinação cresce menor é o valor da magnetização de saturação (ver Tabela 5.2).

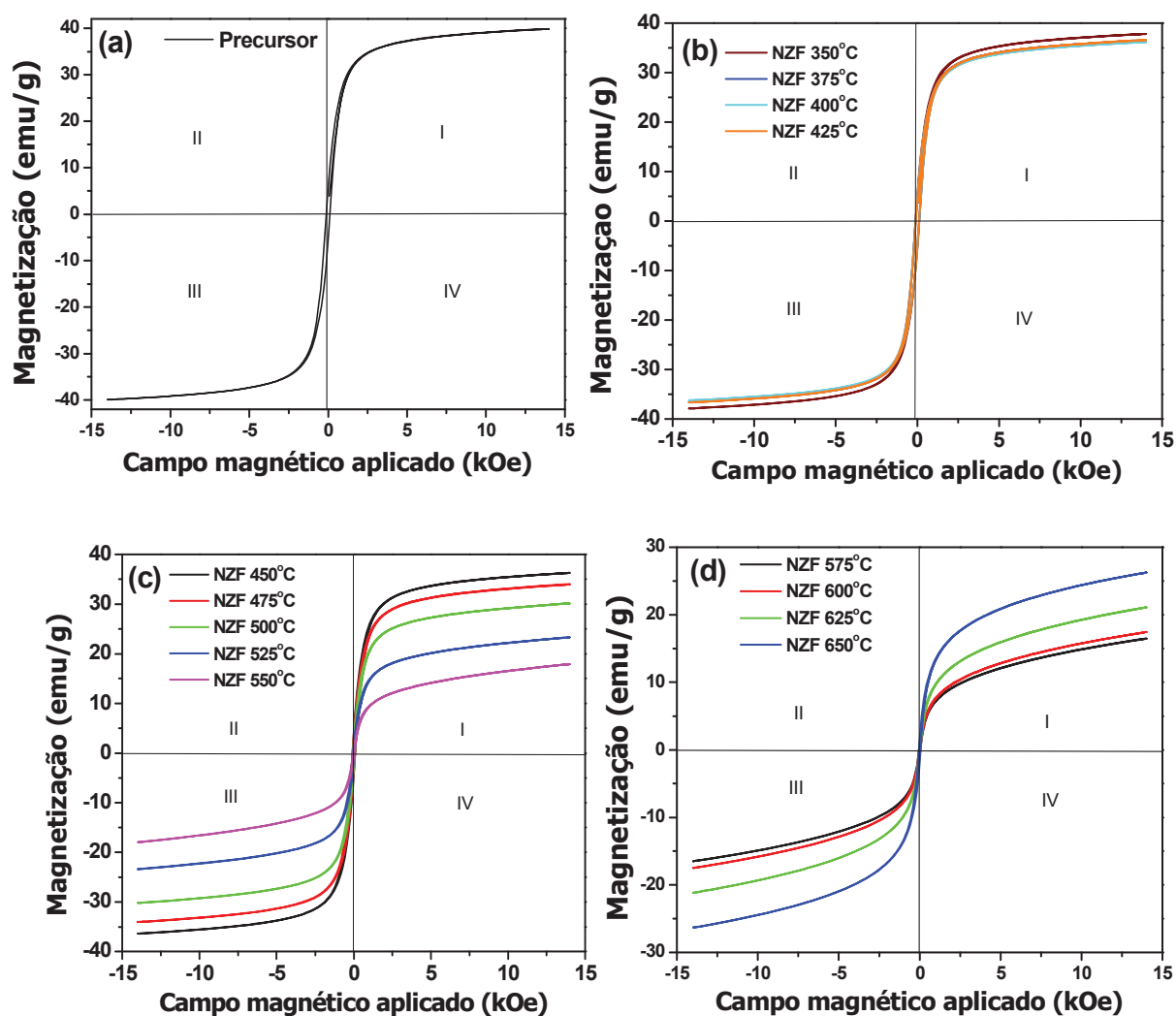


Figura 5.9. Curvas de histerese magnética (a) precursor da fase NZF, (b) nanopós de NZF calcinados de 350°C a 425°C por três horas, (c) nanopós de NZF calcinados de 450°C a 550°C por três horas e (d) nanopós de NZF calcinados de 575°C a 650°C por três horas. A medida foi realizada à temperatura ambiente.

Os valores de campo coercivo (H_c), magnetização de saturação (M_s) e permeabilidade magnética (μ_i) do pó precursor e do pó de ferrita calcinado em diversas temperaturas são listados na Tabela 5.2. Alguns valores de H_c e M_s são reportados na literatura, tais como $H_c = 40,0$ (Oe) e $M_s = 49,0$ (emu/g); para ferritas NZF calcinadas em 400°C e $H_c = 95,0$ (Oe) e $M_s = 66,0$ (emu/g) ^[150]. Outros valores também são encontrados, tais como $H_c = 18,0$ (Oe) e $M_s = 40,0$ (emu/g); para ferritas NZF calcinadas em 400°C e $H_c = 40,0$ (Oe) e $M_s = 42,0$ (emu/g) ^[149].

Tabela 5.2. Parâmetros magnéticos das nanopartículas de NZF.

$T_{\text{calcinação}}$ ($^\circ\text{C}$)	Tamanho de cristalito (nm)	μ_i	- H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_R (emu/g)
350	16,5	0,02646	116,6407	34,8648	4,4687
375	14,8	0,02594	109,9755	33,3570	4,6217
400	15,3	0,02557	109,9756	33,0292	6,5228
425	14,3	0,02584	96,64520	34,1874	4,2065
450	14,7	0,02547	103,3104	33,5974	2,6113
475	16,0	0,02360	89,98000	30,6692	5,8454
500	17,3	0,02074	69,98440	26,4230	4,7528
525	15,0	0,01477	63,31930	19,3144	5,1874
550	15,0	0,01056	43,32370	12,9746	1,6990
575	17,0	0,00703	36,65850	10,5927	1,4807
600	19,8	0,00731	29,99330	11,6962	-0,0333
625	19,0	0,00904	43,32370	14,5793	2,0827
650	20,0	0,01299	49,98990	19,9371	1,1226

De acordo com o comportamento observado, as nanopartículas de NZF apresentam ciclo de histerese estreito, característico de material magnético mole e com propriedades paramagnéticas ^[151].

5.2.4 Caracterização elétrica e dielétrica das nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por espectroscopia de impedância

A caracterização elétrica e dielétrica das nanopartículas foi realizada a partir da caracterização de nanofluidos preparados com as mesmas. A partir da resposta da contribuição do fluido e nanopartículas, pode-se determinar os parâmetros elétricos e dielétricos das nanopartículas de ferrita NZF calcinadas a 450°C durante 3 horas em atmosfera de ar.

5.2.4.1 Caracterização elétrica e dielétrica da fase contínua: Butoxietanol

O butoxietanol pode ser utilizado em caracterizações elétricas de nanofluidos em decorrência de sua baixa constante dielétrica (<10) e pela excelente reprodutibilidade encontrada em trabalhos anteriores realizados junto ao Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF) ^[102].

A Figura 5.10 mostra o diagrama de impedância do butoxietanol e as Figuras 5.11(a) e (b) mostram as curvas de caracterização elétrica e dielétrica em função da frequência para o butoxietanol. O diagrama de impedância do butoxietanol foi normalizado pelo fator geométrico. Os pontos representam os dados experimentais e a linha cheia o ajuste teórico, utilizando o programa de ajuste EQUIVCRT ^[129].

De acordo com a Fig. 5.10, apenas uma contribuição foi identificada, exibindo a forma de um semicírculo com ângulo de descentralização igual a zero, o que indica um processo de relaxação do tipo Debye ^[131]. O semicírculo foi modelado utilizando um circuito com resistência e capacitância associados em paralelo, cujos valores são iguais a $R_B = 329,6 \text{ k}\Omega$ e $C_B = 36,7 \text{ pF}$, respectivamente.

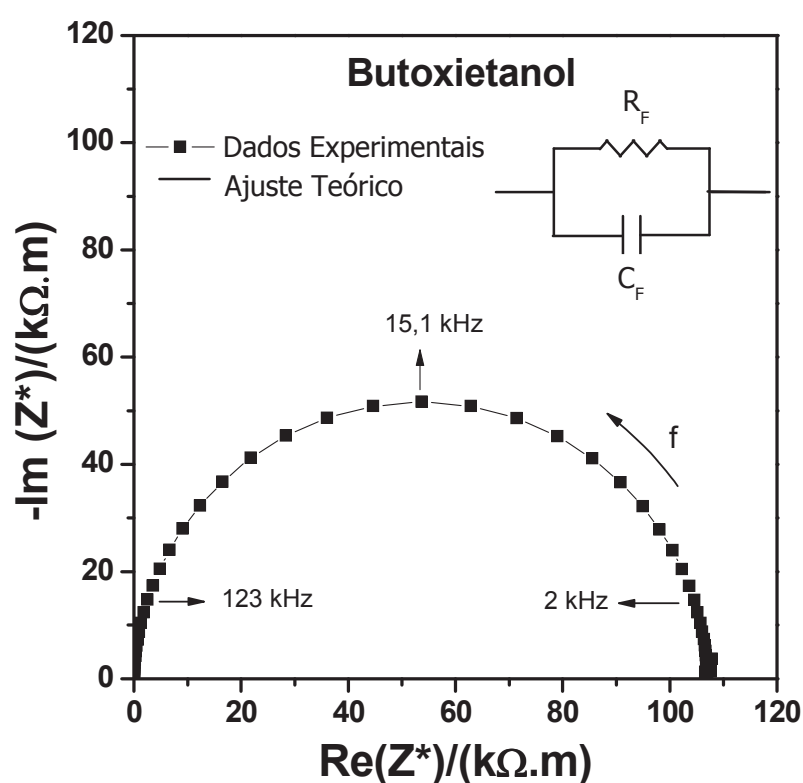


Figura 5.10. Diagrama de impedância da fase contínua (butoxietanol).

A Figura 5.11(a) mostra a componente real e imaginária da impedância em função da frequência de medida, obtidas a partir da equação 4.27 e a Figura 5.11(b) mostra a dependência da componente real e imaginária da permissividade dielétrica com a frequência. Os pontos representam os dados experimentais.

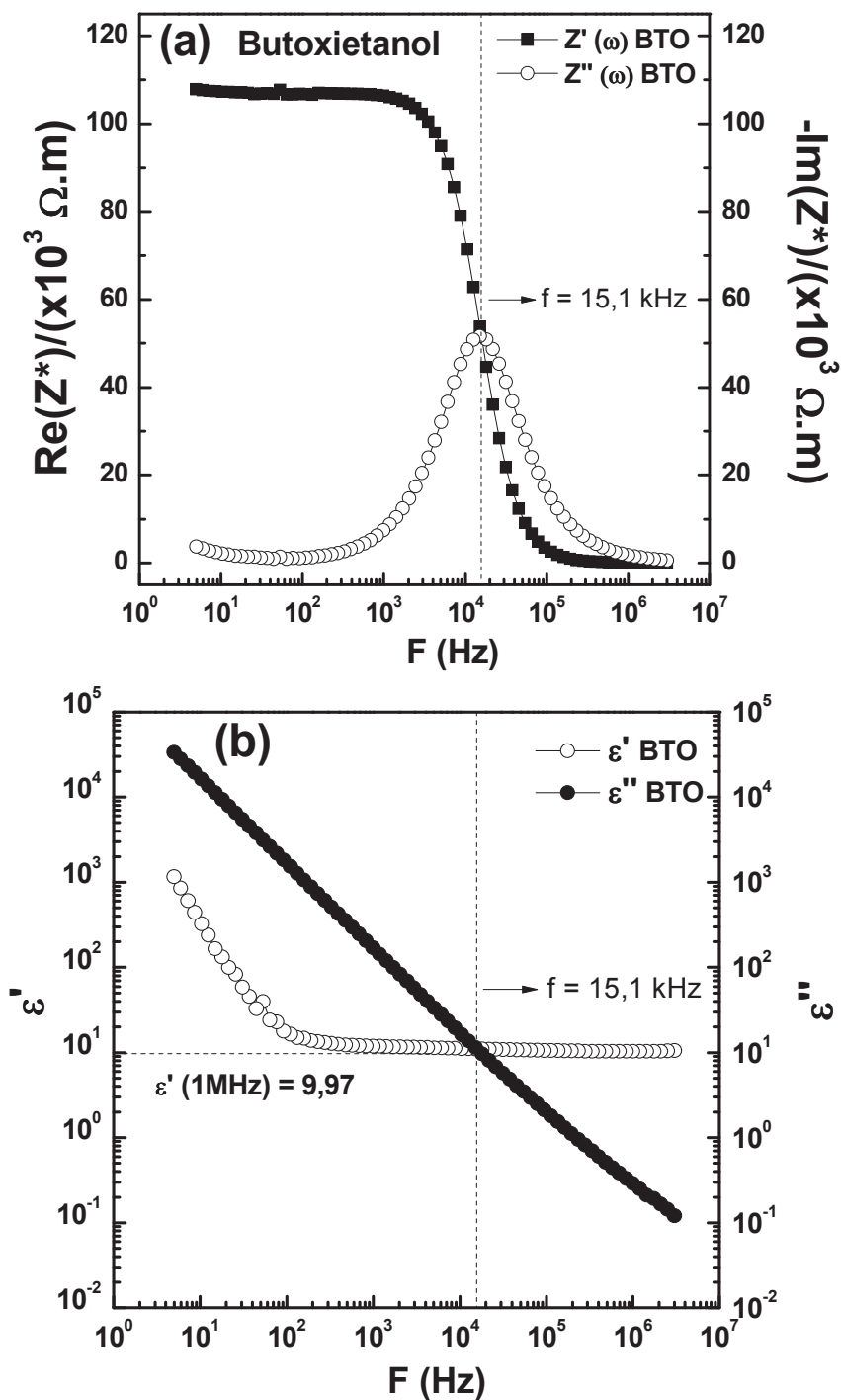


Figura 5.11. Caracterização elétrica e dielétrica em função da frequência para o butoxietanol (BTO) à temperatura ambiente. **(a)** componente real e imaginária da impedância e **(b)** componentes real e imaginária da permissividade dielétrica.

De acordo com a Fig. 5.11(a), por inspeção visual, na curva da componente imaginária da impedância, apenas um ponto de máximo simétrico na frequência de 15,1 kHz é observado. Nessa frequência, o ponto de máximo da curva $\text{Im}(Z^*) \times f$, coincide com o ponto de inflexão da curva $\text{Re}(Z^*) \times f$, evidenciando o processo de polarização. De acordo com a Fig. 5.11(b), o ponto de encontro entre as duas curvas ocorre na frequência de 15,1 kHz, sendo igual à frequência do ponto de máximo da curva $\text{Im}(Z^*) \times f$, Fig. 5.11(a). A permissividade dielétrica ou constante dielétrica do butoxietanol a 1 MHz é igual a 9,97.

5.2.4.2 Caracterização elétrica e dielétrica dos nanofluidos

A Figura 5.12 mostra o diagrama de impedância, normalizados pelo fator geométrico ($\Lambda = 0,3235$), do nanofluido com 1% em peso de nanopartículas de ferrita NZF suspensa em butoxietanol, obtidos à temperatura ambiente. Os pontos do diagrama representam os dados experimentais, enquanto que a linha contínua representa o ajuste teórico simulado pela equação de Debye^[131] para os pontos experimentais.

De acordo com a Fig. 5.12, há um excelente ajuste entre os dados experimentais e o ajuste teórico. Observa-se apenas uma contribuição aparente, que exibe a forma de um semicírculo oriundo das propriedades de relaxação do nanofluido. Os semicírculos não apresentam rebaixamento em relação ao eixo das abscissas, apresentando um comportamento tipo Debye^[131]. O circuito elétrico equivalente, que descreve este sistema é um sistema RC em paralelo.

Os valores de resistência e capacitância para o nanofluido foram obtidos através do ajuste teórico através do programa EQUIVCRT. A partir da relação $f_0 = 1/2\pi R_{NF}C_{NF}$ foi calculado a frequência de relaxação do nanofluido.

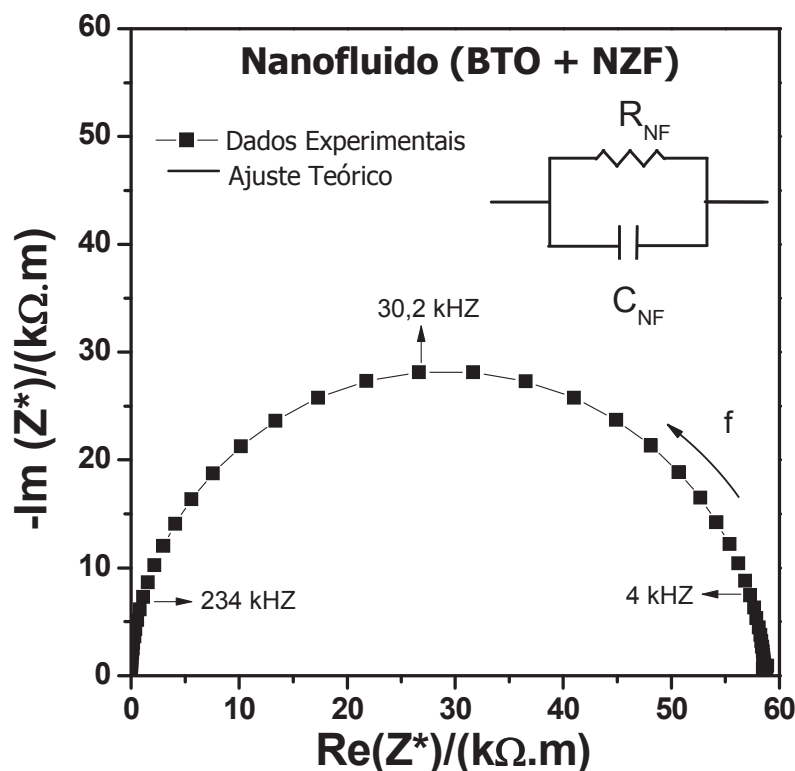


Figura 5.12. Diagramas de impedância para o nanofluido com 1% em peso de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ suspensa em butoxietanol, obtidos à temperatura ambiente.

Os valores de resistência (R_{NF}) e capacitância (C_{NF}) do nanofluido foram calculados por modelagem numérica dos dados, utilizando o programa EQUIVCRT^[129], além da frequência de relaxação (f_0) calculada pela relação $f_0 = 1/2\pi R_{NF}C_{NF}$. Os valores obtidos foram: $R_{NF} = 58,53 \text{ k}\Omega$, $C_{NF} = 90,60 \text{ pF}$ e $f_0 = 30 \text{ kHz}$.

A Figura 5.13 mostra o gráfico da componente real e imaginária da permissividade, calculado pela equação $\varepsilon^*(\omega) = [j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)]^{-1}$, em função da frequência, normalizada pelo fator geométrico, para o nanofluido com 1% em peso de nanopartícula de NZF suspensas em butoxietanol. Os dados foram obtidos à temperatura ambiente. Os pontos no gráfico representam os dados experimentais.

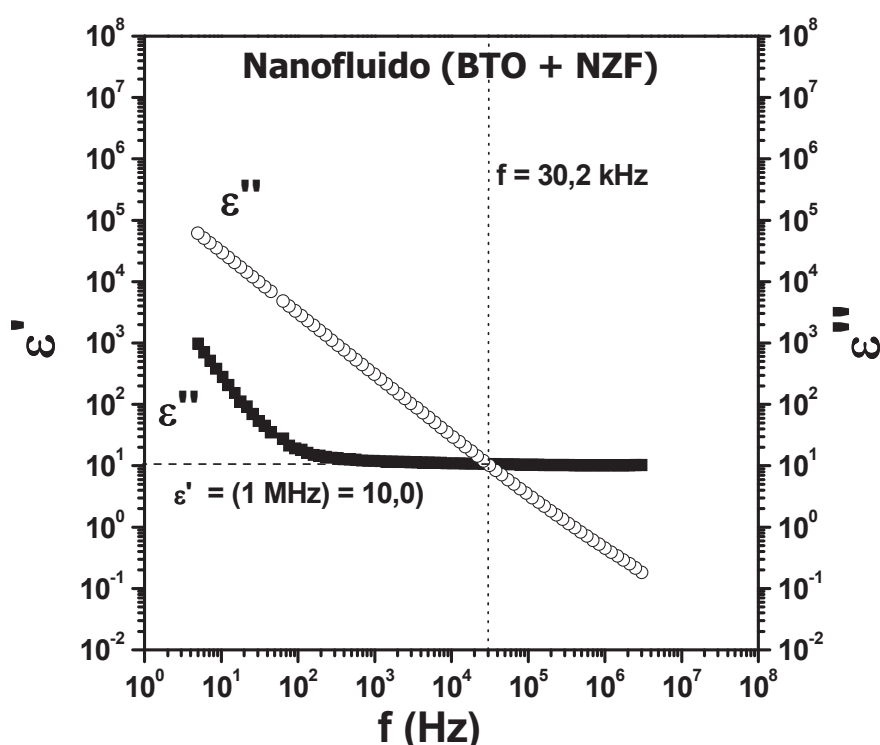


Figura 5.13. Componente real e imaginária da permissividade em função da frequência de medida para o nanofluido com 1% em peso de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ suspenso em butoxietanol, obtidos à temperatura ambiente.

De acordo com a Fig. 5.13, a parte real $\epsilon'(\omega)$ da permissividade apresenta um comportamento dispersivo para frequências menores de 100 Hz. A partir dessa frequência passa a exibir pouca ou nenhuma dependência com a frequência. A curva da parte imaginária da permissividade $\epsilon''(\omega)$, associada às perdas dielétricas, decresce linearmente com o aumento da frequência de medida.

O valor da constante dielétrica ou permissividade relativa, obtidos à temperatura ambiente, do nanofluido com 1% em peso de nanopartículas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ suspensas em butoxietanol foi de 10,0.

5.2.4.3 Caracterização Elétrica e Dielétrica das Nanopartículas de NZF

5.2.4.3.1 Parâmetros elétricos e dielétricos das nanopartículas de NZF

Os valores da resistência (R_{NP}) e capacitância (C_{NP}) das nanopartículas, obtidos através da deconvolução do diagrama de impedância dos nanofluidos (Fig. 5.12), utilizando o circuito proposto na Figura 5.14, são listados na Tabela 5.3. A frequência de relaxação das nanopartículas (f_0) foi calculada a partir da relação $f_0 = 1/2\pi R_{NF}C_{NF}$. Os valores de resistência do fluido (R_F), capacitância absorvida (C_{Ads}) e capacitância do fluido (C_F), obtidos na deconvolução do diagrama, são apresentados pela Tabela 5.3.

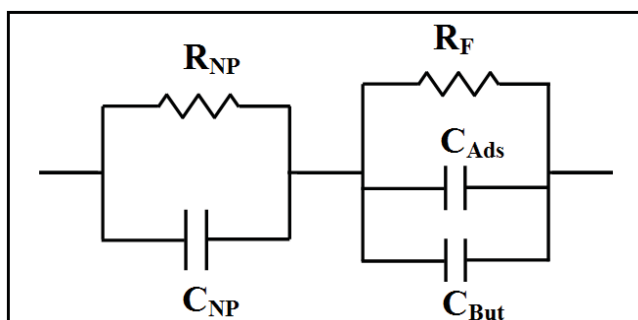


Figura 5.14. Circuito elétrico equivalente utilizado para a modelagem (ajuste) dos parâmetros **R** e **C** das nanopartículas investigadas ^[102].

Tabela 5.3. Parâmetros das nanopartículas: resistência (R_{NP}), capacitância (C_{NP}), frequência de relaxação calculada (f_0), qui-quadrado (χ^2) e do fluido: resistência do fluido (R_F), capacitância adsorvida (C_{Ads}) e capacitância do butoxietanol (C_F).

Parâmetro	Valor obtido
R_F (k Ω)	52,59
C_F (pF)	90,45
C_{Ads} (pF)	35,85
R_{NP} (k Ω)	5,90
C_{NP} (pF)	499,37
χ^2	$3,24 \times 10^{-5}$
$f_{0\ NP}$ (kHz)	54,02
ϵ_{NP}	56,46

O tratamento dos dados foi realizado de acordo com procedimento descrito por Bellucci (2009) ^[102].

A componente real e imaginária da impedância das nanopartículas de NZF em função da frequência foi simulada utilizando os parâmetros elétricos resistência e capacitância listados na Tab. 5.3 e calculados a partir da equação 5.1:

$$Z_{NP}^*(\omega) = Z'_{NP}(\omega) + jZ''_{NP}(\omega) = \begin{cases} Z'_{NP}(\omega) = \frac{R_{NP}}{1 + (\omega / \omega_{NP})^2} \\ Z''_{NP}(\omega) = \frac{R_{NP}(\omega / \omega_{NP})}{1 + (\omega / \omega_{NP})^2} \end{cases} \quad (5.1)$$

onde, $\omega = \frac{1}{R_{NP} \cdot C_{NP}}$ é a frequência de relaxação correspondente a resistência e capacitância das nanopartículas de ferrita e ω frequência de medida listadas no ANEXO C.

Os parâmetros elétricos R_{NP} e C_{NP} listados na Tabela 5.3 foram inseridos na equação 5.1. Isto permitiu simular o diagrama de impedância e suas componentes espectrais para as nanopartículas de ferrita. Foram simuladas as partes real e imaginária da impedância para as frequências medidas experimentais (ANEXO C).

As Figuras 5.15 mostra o diagrama de impedância, normalizados pelo fator geométrico das nanopartículas dos sistemas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.

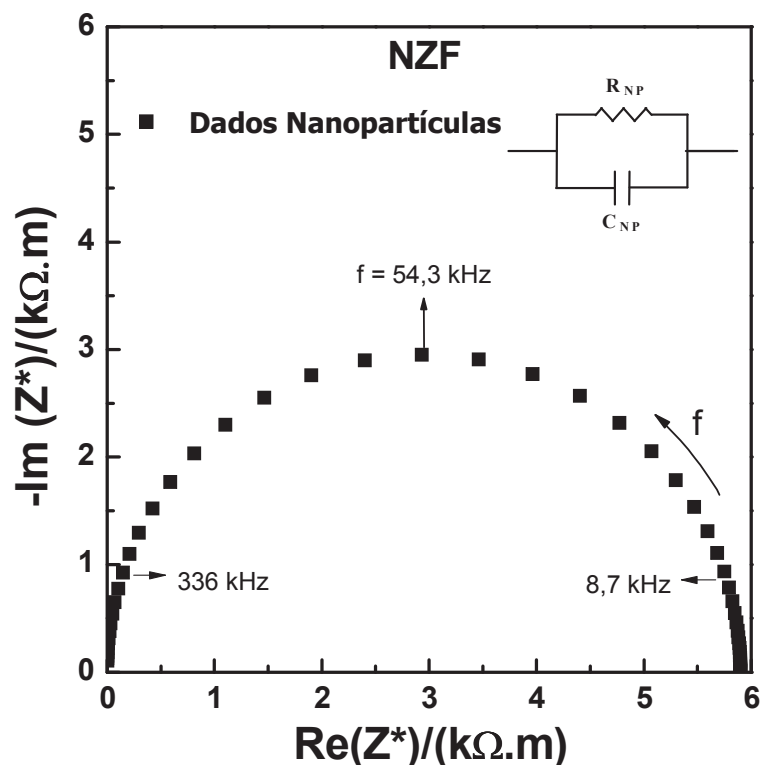


Figura 5.15. Diagrama de impedância simulado das nanopartículas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

De acordo com a Fig. 5.15, no intervalo de frequência investigado, observa-se apenas uma contribuição referente às propriedades de relaxação das nanopartículas. A ausência de rebaixamento nos semicírculos indica apenas uma frequência de relaxação, de acordo com a teoria de Debye.

A Figura 5.16 mostra o gráfico da parte real e imaginária da impedância em função da frequência para as nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Os pontos no gráfico representam os dados simulados, utilizando-se os parâmetros R_{NP} e C_{NP} apresentados na Tab. 5.3 e aplicando a equação de Debye (Eq. 4.27).

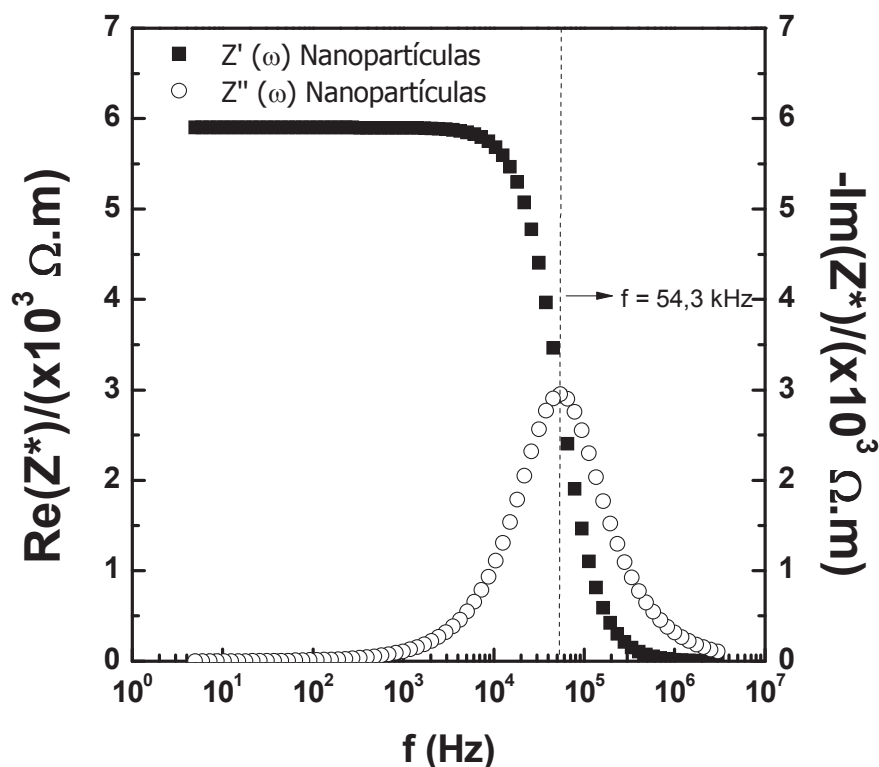


Figura 5.16. Parte real e imaginária da impedância simuladas em função da frequência de medida para as nanopartículas de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. As equações utilizadas foram aquelas das Eq. 4.27 e as frequências estão listadas na Tabelas do ANEXO C.

De acordo com a Fig. 5.16, a parte imaginária da impedância $Z''(\omega)$ apresenta apenas um ponto de máximo simétrico na curva no intervalo investigado, o que está de acordo com a teoria de Debye. Por inspeção visual, o ponto de máximo está posicionado na frequência em torno da frequência de relaxação, 54,3 kHz. O máximo observado coincide com o ponto de inflexão da curva para a componente real da impedância, $Z'(\omega)$, e está associado ao efeito de polarização devido à orientação dipolar de carga espacial.

A Figura 5.17 mostra o gráfico da parte real e imaginária da permissividade em função da frequência para as nanopartículas de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

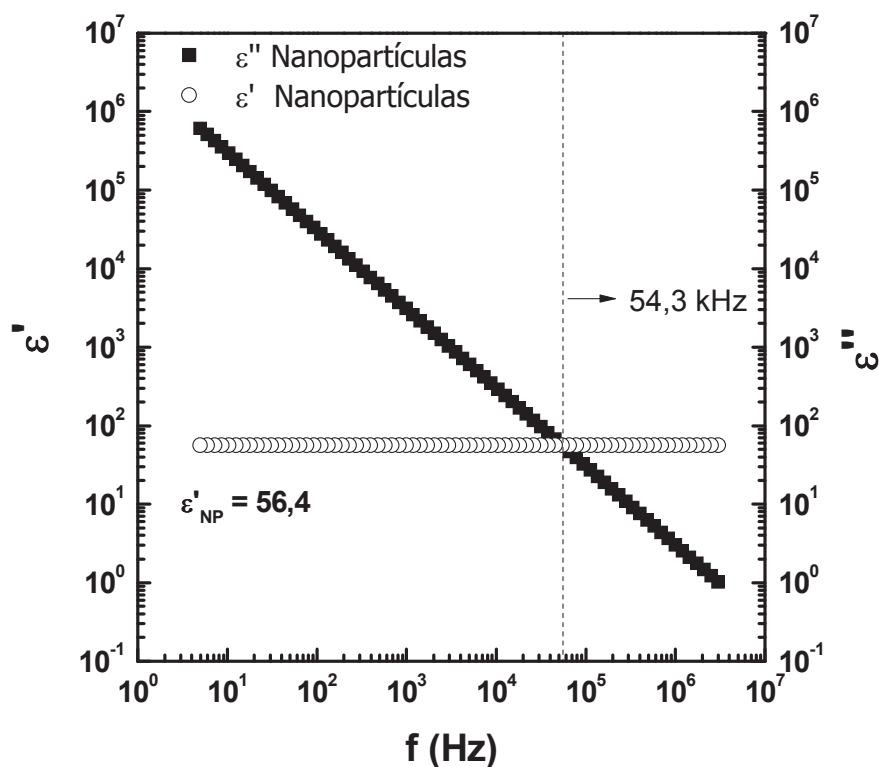


Figura 5.17. Parte real ($\epsilon'(\omega)$) e imaginária ($\epsilon''(\omega)$) da permissividade em função da frequência de medida para as nanopartículas de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. As equações utilizadas foram aquelas das Eq. 4.30 e as frequências estão listadas na Tabelas do ANEXO C.

De acordo com a Figura 5.17, a parte real da permissividade $\epsilon'(\omega)$ mostra-se independente da frequência de medida. A componente imaginária da permissividade $\epsilon''(\omega)$, em função da frequência das nanopartículas, está associada às perdas dielétricas e os valores deste parâmetro apresentam uma dependência linearmente decrescente com evolução da frequência de medida.

5.3 Caracterização dos nanocompósitos

Neste item são apresentados estudos de caracterização da borracha natural vulcanizada e dos nanocompósitos contendo borracha natural e nanopartículas de ferrita através de ensaios de reologia, espectroscopia de absorção da região do infravermelho, difratometria de raios X, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, propriedades magnéticas, elétricas e dielétricas.

5.3.1 Ensaio de reologia dos nanocompósitos

As nanopartículas e o sistema de vulcanização foram misturados a borracha natural seca utilizando um misturador de câmara aberta gerando o nanocompósito na forma de “manta” pré-vulcanizada. Tal material foi submetido a um ensaio reológico a 150°C para determinação do tempo de vulcanização ótimo da borracha natural e dos nanocompósitos.

As Figuras 5.18 (a) e (b) mostram, como exemplo, as curvas reológicas (torque *versus* tempo (minutos)) para a borracha natural vulcanizada (BN) e para o nanocompósito de contendo 1 phr de NZF calcinados a 450°C durante 3 horas em atmosfera de fluxo de ar.

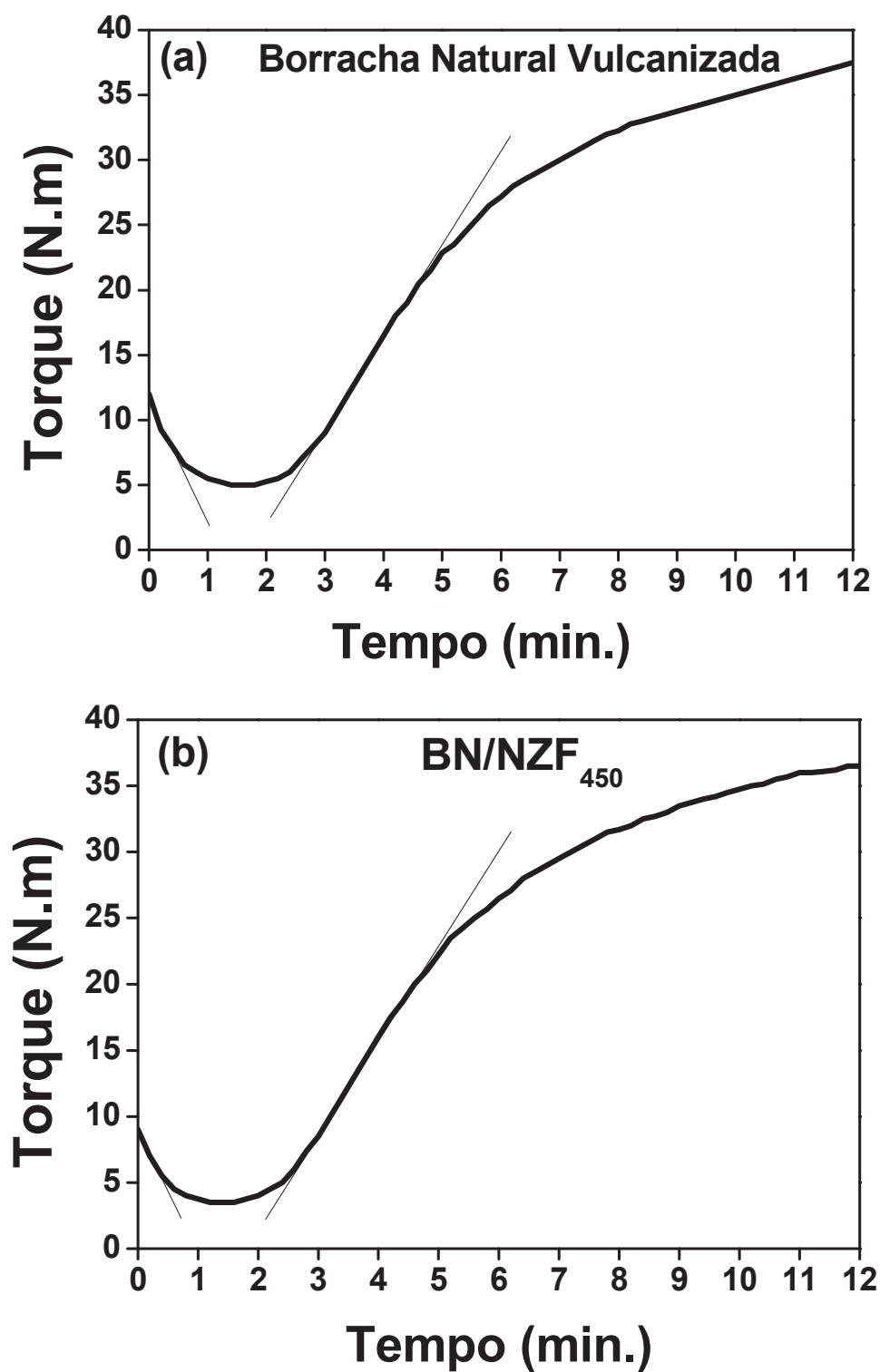


Figura 5.18. Curvas reológicas. (a) Borracha natural vulcanizada. (b) Nanocompósito de borracha natural com 1 phr de nanopartículas de NZF₄₅₀.

De acordo com as Figs. 5.18 (a) e (b) e com os demais ensaios reológicos realizados, não há diferenças significativas entre os ensaios dos diferentes materiais estudados. O parâmetro tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) foi determinado utilizando a Eq. (4.1) e o valor médio obtido foi igual a 8 min e 30 seg.

5.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos

A Figura 5.19 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho realizado no modo ATR, em temperatura ambiente, da borracha natural seca (crepe) sem o sistema de vulcanização.

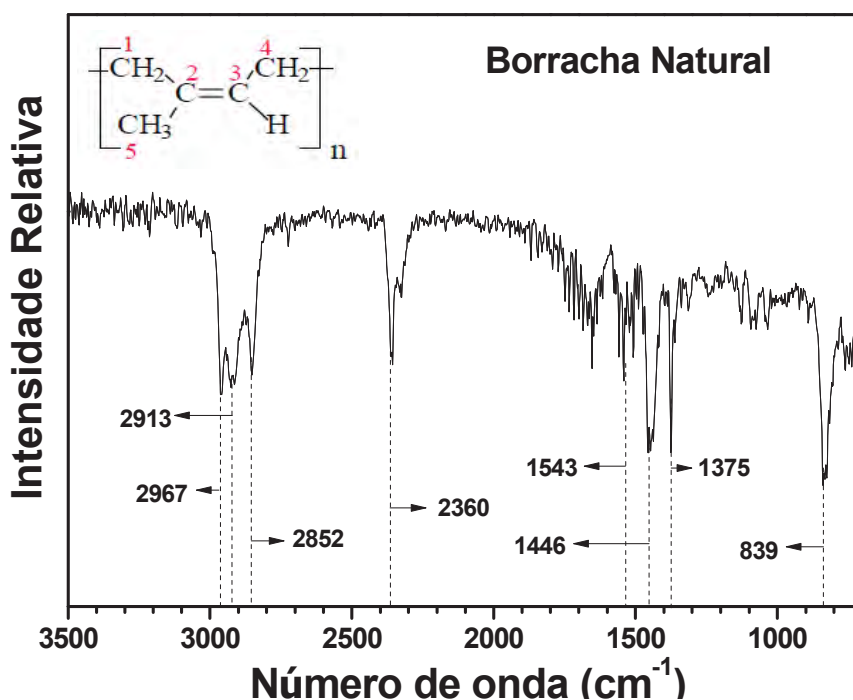


Figura 5.19. Espectro de absorção na região do infravermelho entre 4000 a 500 cm^{-1} da borracha natural seca (crepe) sem os agentes vulcanizantes.

De acordo com a Fig. 5.19, o espectro obtido, como esperado, exibe os cinco sinais característicos, dos dois carbonos etilênicos, dos dois grupos metilênicos e do grupo metil, da estrutura cis-1,4-poli-isopreno 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. Na região de 2920 e 2850 cm^{-1} , encontra-se o estiramento assimétrico e simétrico do grupo metila. Na região de 1450 e 1380 cm^{-1} , encontra-se a deformação angular assimétrica e simétrica do grupo metila, em 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, deformação axial da ligação C–CH₂ no plano^[9].

5.3.2.1 Membranas (1,5 mm)

A identificação das ligações químicas dos nanocompósitos contendo nanopartículas do óxido Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ em matriz de borracha natural foram avaliadas através da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

A Figura 5.20 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho da borracha natural vulcanizada (BN) sem adição de nanopartículas em forma de membrana, com espessura de 1,5 mm.

Embora a borracha natural se diferencie a cada coleta do látex e no estudo realizado ela apresenta-se na forma de crepe claro, os números de ondas principais característicos da borracha natural, na região de 3000 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , são mantidos. Tal região apresenta bandas de elevada intensidade em torno de 2966 e 2846 cm^{-1} , na região de 1539 a 1370 cm^{-1} e em 829 cm^{-1} . As bandas de média intensidade encontram-se em torno de 1661 cm^{-1} , 1082 cm^{-1} , 745 e 569 cm^{-1} . As bandas de menor intensidade estão localizadas em 3387 , 3046 , 2729 , 2347 cm^{-1} , na região de 1000 cm^{-1} . Os principais grupos químicos presentes na borracha natural vulcanizada são característicos do poli-isopreno.

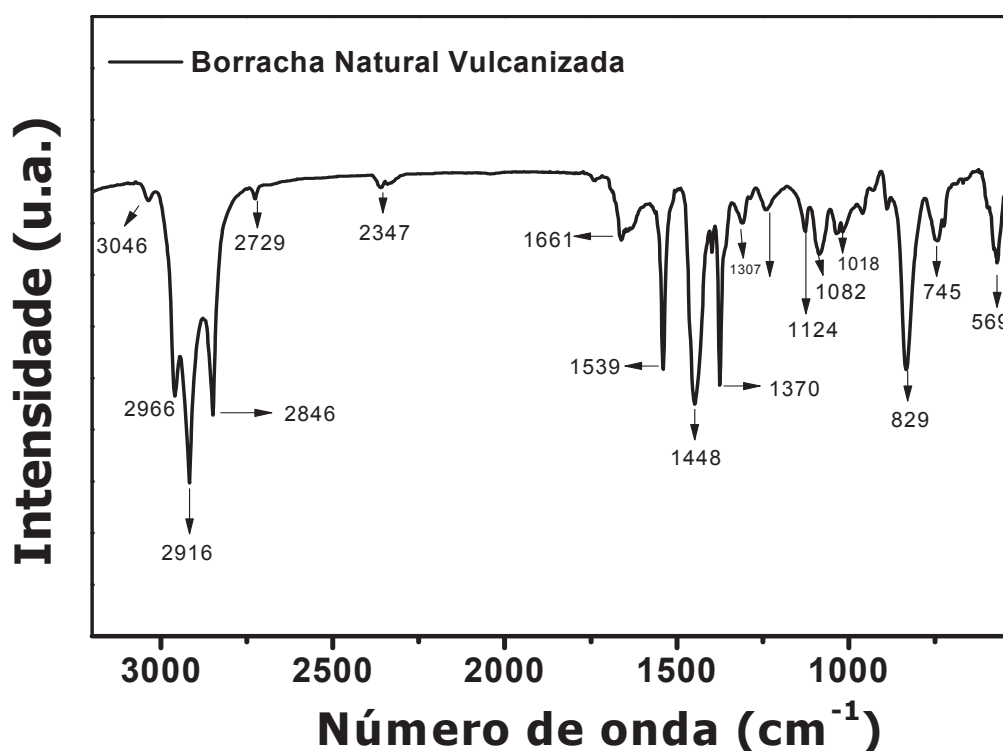


Figura 5.20. FTIR, entre 4000 a 400 cm^{-1} da borracha natural vulcanizada, sem adição de nanopartículas.

A Tabela 5.4 lista as atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho da borracha natural vulcanizada sem adição de nanopartículas, na forma de membrana, com espessura de 1,5 mm.

Tabela 5.4. Atribuições tentativas de bandas vibracionais da membrana de borracha natural vulcanizada sem adição de nanopartículas.

Banda de Absorção (cm ⁻¹)	Atribuição	Referências
569	(C-S)	[108]
745	(-NH ₂)	[152]
829	δ C = C – H	[153]
1018	=C-H	
1082	ν (C–O) de éter	[154,155]
1124	C–H bending no plano ou ν (C–C) cis ou CH ₂ Wag	[156,152]
1237	–CH ₂ – twist	[156]
1307	–CH ₂ – twist	[156]
1370	δ_s –CH ₃	[156]
1448	δ –CH ₂ –	[153]
1539	ν (C=C)	[156]
1661	Amida primaria ν C=O em ligação H com Água	[152]
2347	C = O	[157]
2729	ν –CH ₂ –C=(CH ₃)	[158]
2846	ν_s C-H no –CH ₂ –	[158]
2916	ν_s C–H no CH ₃	[157,158]
2966	ν_s C-H no CH ₃	[157]
3046	ν_s (=C–H)	[158]
3387	Grupo (O-H)	[10]

A Figura 5.21 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho da borracha natural vulcanizada (BN) e dos nanocompósitos, ambos em forma de membrana (1,5 mm), contendo nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinadas em diferentes temperaturas e com diferentes concentrações.

Todos os espectros de bandas de vibração apresentam as bandas características da estrutura do poli (cis-1,4-isopreno). É possível identificar a presença de dois intervalos de picos com elevada intensidade. O primeiro na região de 3000 cm^{-1} e o segundo na região de 1500 cm^{-1} . Em 2960 cm^{-1} ocorre o estiramento da ligação C-H. Na região de 2913 e 2866 cm^{-1} é possível observar o estiramento assimétrico e simétrico do grupo metila (CH_3). A banda de estiramento $\text{C}=\text{C}$ foi observada em 1539 cm^{-1} . As bandas na região de 1442 e 1396 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformação angular assimétrica e simétrica do grupo metila (CH_3). A banda em 829 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação da ligação ($\text{C}=\text{CH}$). A banda em 569 cm^{-1} pode estar associada às ligações de enxofre, presente no sistema de vulcanização^[108]. Tal região é típica de ligações cruzadas em isopreno.

A adição de nanopartículas não modificou o espectro infravermelho da borracha natural e as vibrações referentes as bandas das nanopartículas não foram observadas nos nanocompósitos. Tal fato é compatível, pois uma maior quantidade de borracha natural está presente em todos os nanocompósitos estudados, quando comparado à quantidade de nanopartículas de NZF.

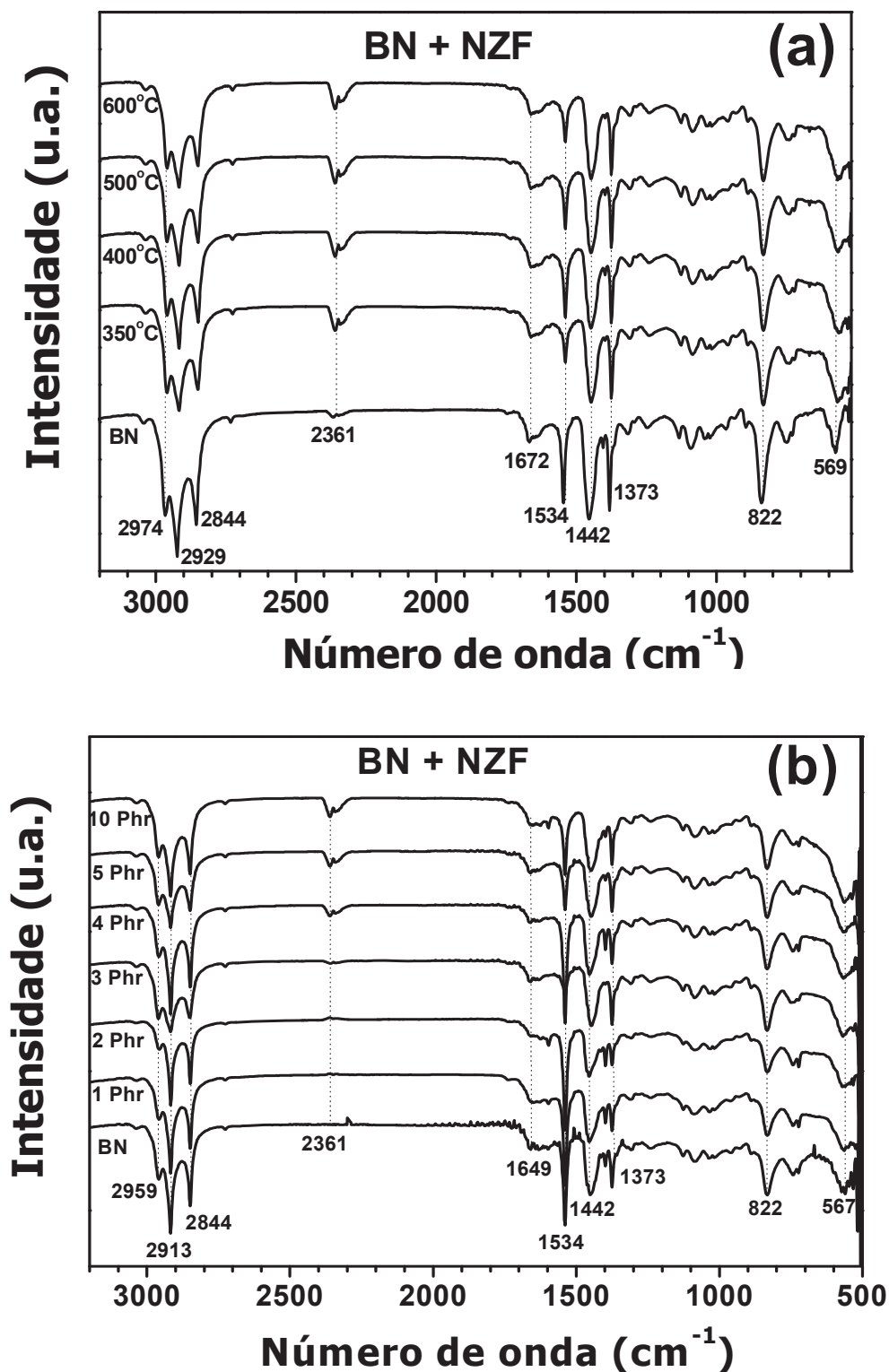


Figura 5.21. FTIR, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para os nanocompósitos na forma de membrana contendo nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ **(a)** calcinados em diferentes temperaturas (350°C a 600°C) em atmosfera de ar. **(b)** diferentes concentrações de NZF_{450} (1 a 10 phr).

5.3.2.2 Filmes (2 μm)

A Figura 5.22 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho da borracha natural vulcanizada (BN) e dos nanocompósitos, ambos na forma de filme, 2 μm de espessura, contendo nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinadas em diferentes temperaturas e com diferentes concentrações (phr).

O comportamento dos espectros obtidos para os nanocompósitos na forma de filmes são similares aos obtidos na forma de membrana, o qual apresenta bandas características da borracha natural vulcanizada (2974, 2929, 2844, 1672, 1534, 1442 e 822 cm^{-1}). Todos os espectros de bandas de vibração apresentam a banda características da estrutura poli (cis-1,4-isopreno). Assim como nos nanocompósitos na forma de membrana é possível identificar a presença de dois intervalos de picos com elevada intensidade. O primeiro na região de 3000 cm^{-1} e o segundo na região de 1500 cm^{-1} .

As bandas observadas referentes às nanopartículas não são observadas. A adição de nanopartículas de NZF não modificou o espectro infravermelho da borracha natural vulcanizada, sugerindo que mesmo nos nanocompósitos em menores espessuras prevalece às bandas referentes à borracha natural, devido sua maior quantidade.

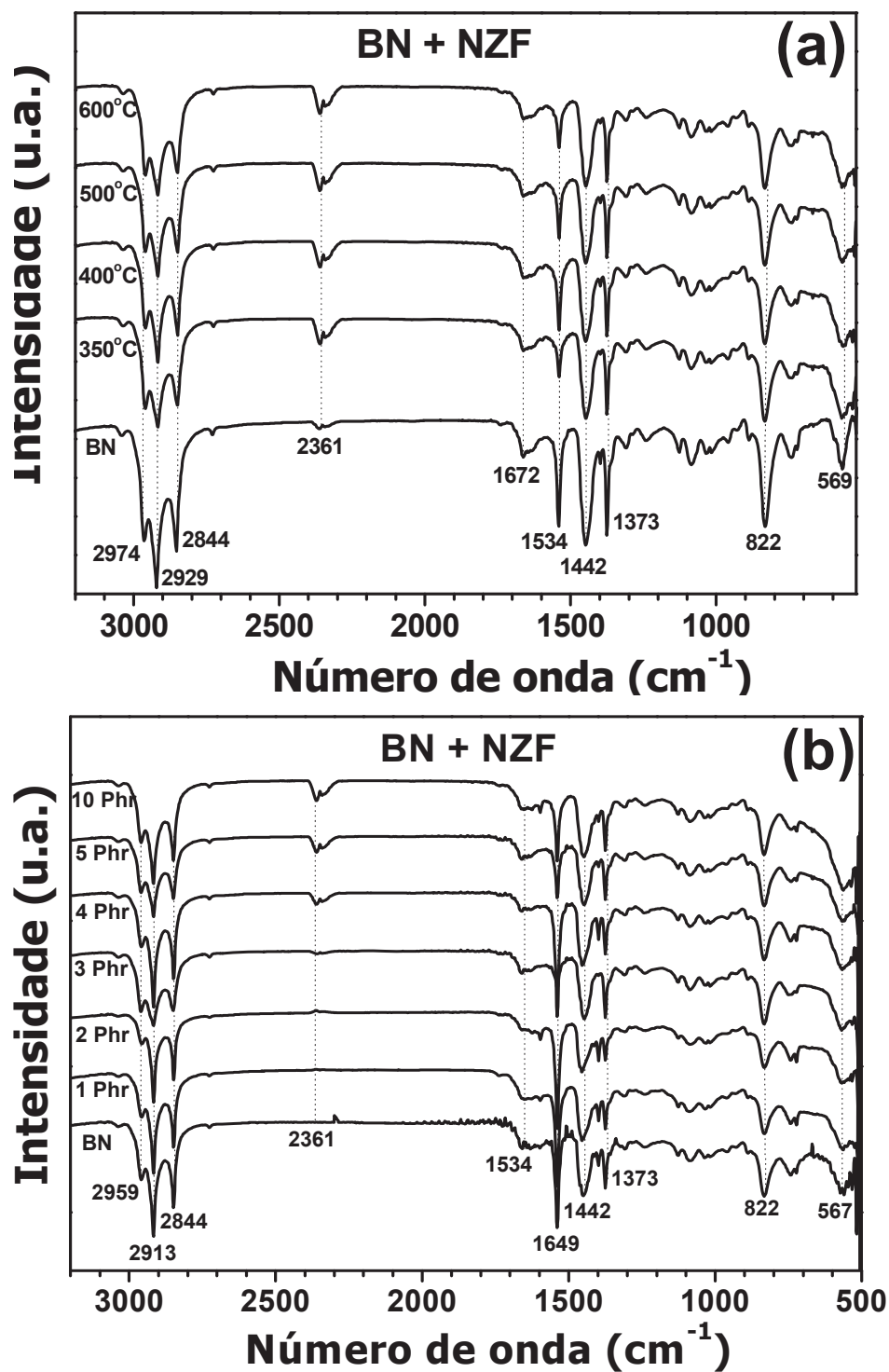


Figura 5.22. FTIR, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para os nanocompósitos na forma de filmes contendo nanopartículas de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ **(a)** calcinados nas temperaturas de 350°C a 600°C em atmosfera de ar. **(b)** Diferentes concentrações de NZF_{450} .

A Figura 5.23 mostra o gráfico da área da banda na região de 627 a 528 cm^{-1} (Fig. 5.22 b)) em função da concentração (phr) de nanopartículas de ferrita (NZF) adicionadas ao nanocompósito. Tal intervalo de absorção é típica de ligações cruzadas da borracha natural vulcanizada. A borracha natural vulcanizada possui um menor valor de área de absorção. A adição de nanopartículas de NZF promove um aumento na área da banda analisada. Tal comportamento pode ser atribuído a modificação no grau de emaranhamento das cadeias poliméricas com adição das nanopartículas de NZF.

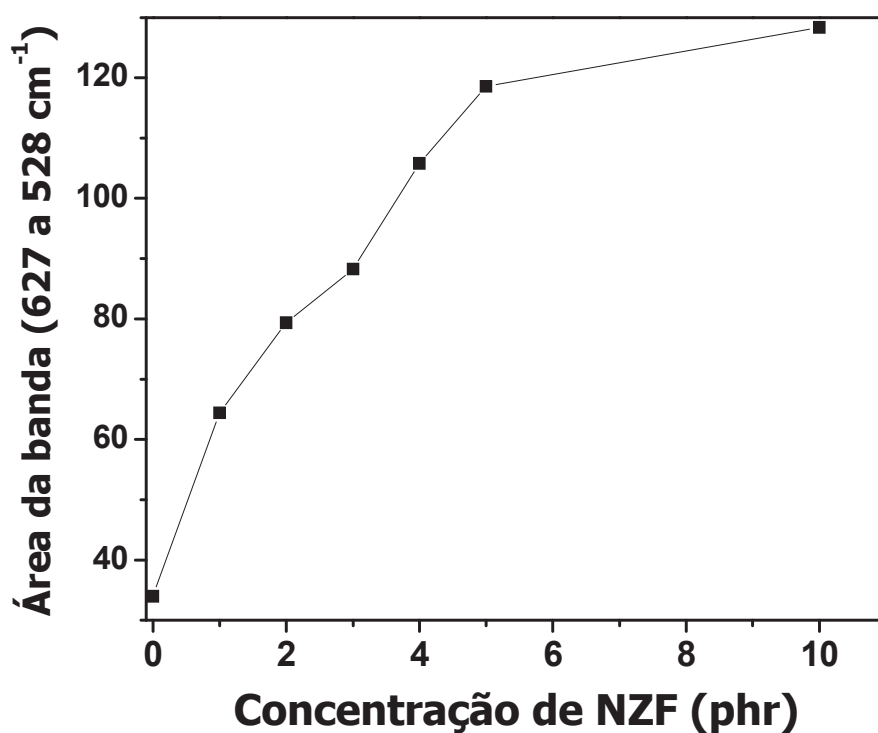


Figura 5.23. Área da banda da região entre 627 a 528 cm^{-1} (Fig. 5.22 (b)) em função da concentração de nanopartículas (phr) adicionadas ao nanocompósito.

5.3.3 Difractometria de raios X dos nanocompósitos

A Figura 5.24 mostra os difratogramas de raios X da borracha natural vulcanizada (BN) sem adição de nanopartículas e dos nanocompósitos contendo nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_2\text{O}_4$ calcinadas em diferentes temperaturas e com diferentes concentrações. As indexações foram realizadas de acordo com a ficha JCPDS-08-0234 da ferrita NZF.

As análises por difração de raios X à temperatura ambiente mostram a formação de um halo em todas as amostras investigadas no grau de difração entre 10° e 30° , característico de material amorfo como aqueles à base de cadeias poliméricas da borracha natural, a qual exibe menor resolução nesta linha de difração. Uma pequena ampliação nessa linha de difração é observada com o aumento da quantidade de nanopartículas no nanocompósito. A área sob o halo teve uma redução linear de cerca de 70% entre a borracha natural vulcanizada e do nanocompósito contendo 10 phr de nanopartículas. Esta redução pode estar associada com o aumento médio do grau de cristalinidade dos nanocompósitos, devido à adição do material cristalino, como também à redução da mobilidade intercadeias e interdomínios na matriz polimérica fornecida pela presença das nanopartículas ^[159].

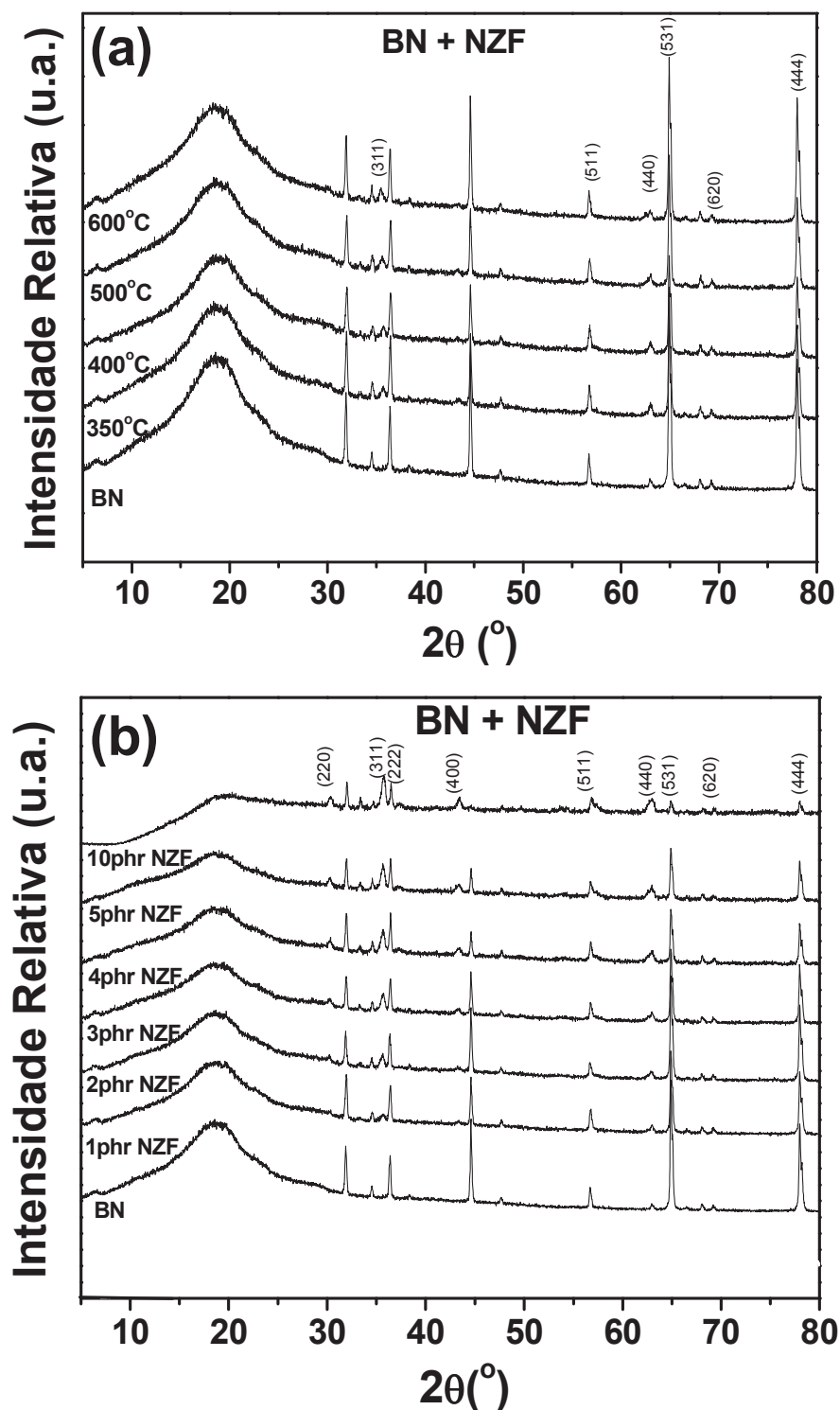


Figura 5.24. Difratoograma da borracha natural vulcanizada, sem adição de nanopartículas, e nanocompósitos contendo nanopartículas de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ **(a)** calcinado em diversas temperaturas e **(b)** diferentes concentrações de nanopartículas.

De acordo com o grau de superposição entre as linhas de difração da borracha natural vulcanizada, com o banco de dados da ficha JCPDS, pode-se identificar linhas de difração não associadas à borracha natural localizadas em 2θ igual a 32° , $34,5^\circ$, $44,6^\circ$. Tais linhas são atribuídas aos reagentes utilizados no sistema de vulcanização, em específico, óxido de zinco e enxofre (Figura 5.2). As linhas de difração referentes às nanopartículas da ferrita de zinco-níquel (NZF) foi identificada em todos os nanocompósitos em $2\theta = 35,6^\circ$. Esta linha é compatível com a linha de difração mais intensa no padrão de difração de raios X do $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mostrado na Fig. 5.6, referente ao plano cristalográfico (311). As demais linhas de difração referentes às nanopartículas de NZF são indexadas nas Figs 5.24 (a) e (b).

5.3.4 Microscopia óptica dos nanocompósitos

A técnica de microscopia óptica foi utilizada com o intuito de analisar a superfície da borracha natural vulcanizada e nanocompósitos, bem como avaliar a interação entre os materiais constituintes. As imagens obtidas foram realizadas com ampliação de 50X, 100X, 200X, 500X, 1000X e 1500X.

A Figura 5.25 mostra as imagens obtidas para a borracha natural vulcanizada, em forma de membranas, sem adição de nanopartículas, em diferentes ampliações.

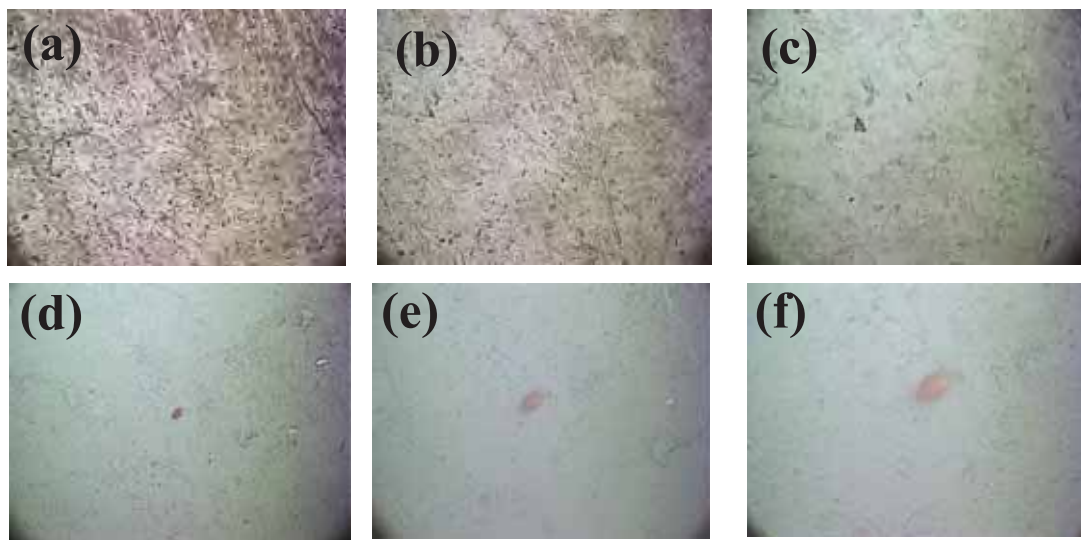


Figura 5.25. Imagens da borracha natural vulcanizada, sem adição de nanopartículas obtidas através do microscópio óptico, nas ampliações de **(a)** 50X **(b)** 100X **(c)** 200X **(d)** 500X **(e)** 1000X e **(f)** 1500X.

A Figura 5.26 mostra as imagens obtidas para o nanocompósito, em forma de membrana, contendo 2 phr de nanopartículas de NZF calcinadas a 450°C.

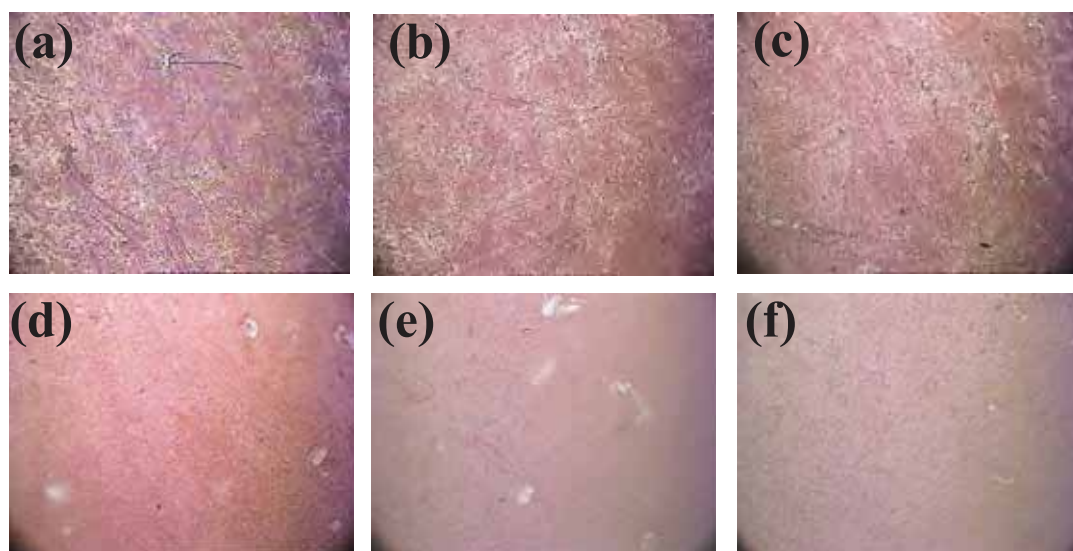


Figura 5.26. Imagens obtidas através do microscópio óptico do nanocompósito contendo 2 phr de nanopartículas paramagnéticas nas ampliações de **(a)** 50X **(b)** 100X **(c)** 200X **(d)** 500X **(e)** 1000X e **(f)** 1500X.

A Figura 5.27 mostra as imagens obtidas para o nanocompósito contendo 10 phr de nanopartículas de NZF calcinadas a 450°C.

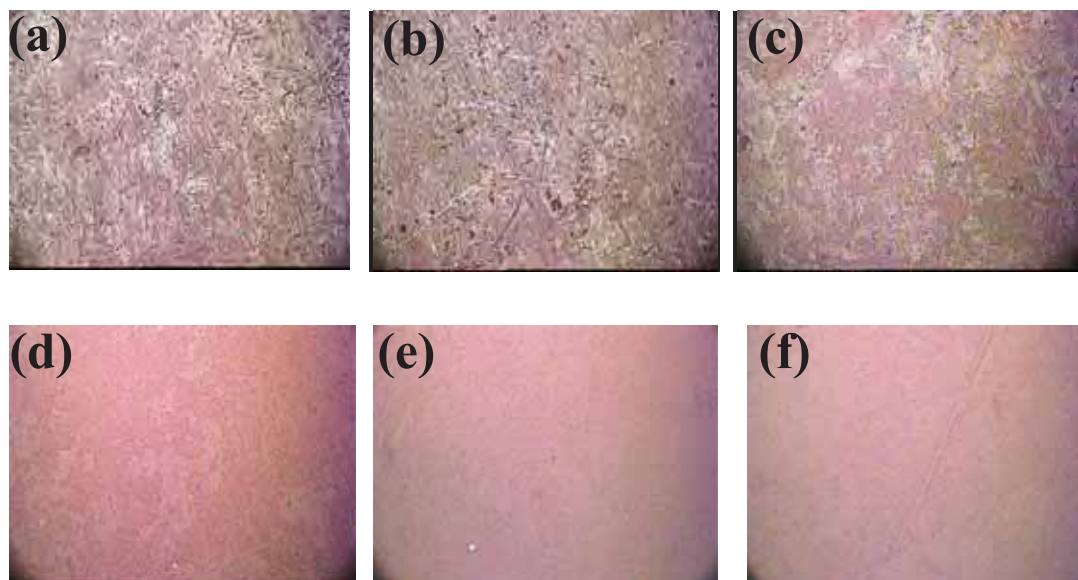


Figura 5.27. Imagens obtidas através do microscópio óptico do nanocompósito contendo 10 phr de nanopartículas paramagnéticas nas ampliações de (a) 50X (b) 100X (c) 200X (d) 500X (e) 1000X e (f) 1500X.

Todas as micrografias mostraram apenas uma fase morfológica. Este fato é mais evidente na ampliação de 1500 vezes. Na superfície, pode-se observar uma uniformidade em todas as amostras. Estes resultados indicam que o tempo e a temperatura utilizada na preparação dos nanocompósitos foram adequados. A topografia irregular observada nas Figs. 5.27 (a), (b) e (c) é devido a falhas no processo de prensagem. Os nanocompósitos paramagnéticos possuem uma cor marrom avermelhada em sua superfície e volume, típico da presença de nanopartículas de ferrita. Esta observação está em concordância com os padrões de difração de raios X e confirma uma boa dispersão das nanopartículas na matriz elastomérica.

As micrografias dos outros nanocompósitos com diferentes concentrações de nanopartículas não são mostradas, pois são semelhantes aos apresentados nas Figuras 5.26 e 5.27. Além disso, deve-se destacar que a disposição espacial das nanopartículas não varia quando uma maior quantidade de nanopartículas de NZF ou ferrita é adicionada.

5.3.5 Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos

As características morfológicas dos nanocompósitos contendo nanopartículas paramagnéticas dispersas na matriz de borracha natural foram avaliadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A Figura 5.28 mostra as imagens em diferentes ampliações da borracha natural vulcanizada sem adição de nanopartículas.

A topografia irregular na superfície da borracha natural e nanocompósitos, visível nas micrografias é devido à defeitos causados durante o processo de prensagem. Com o aumento da ampliação de 50.000 e 200.000 para os nanocompósitos (Fig. 5.29), é possível identificar aglomerados e partículas. Tais aglomerados são atribuídos a presença dos agentes vulcanizantes e das nanopartículas de ferrita.

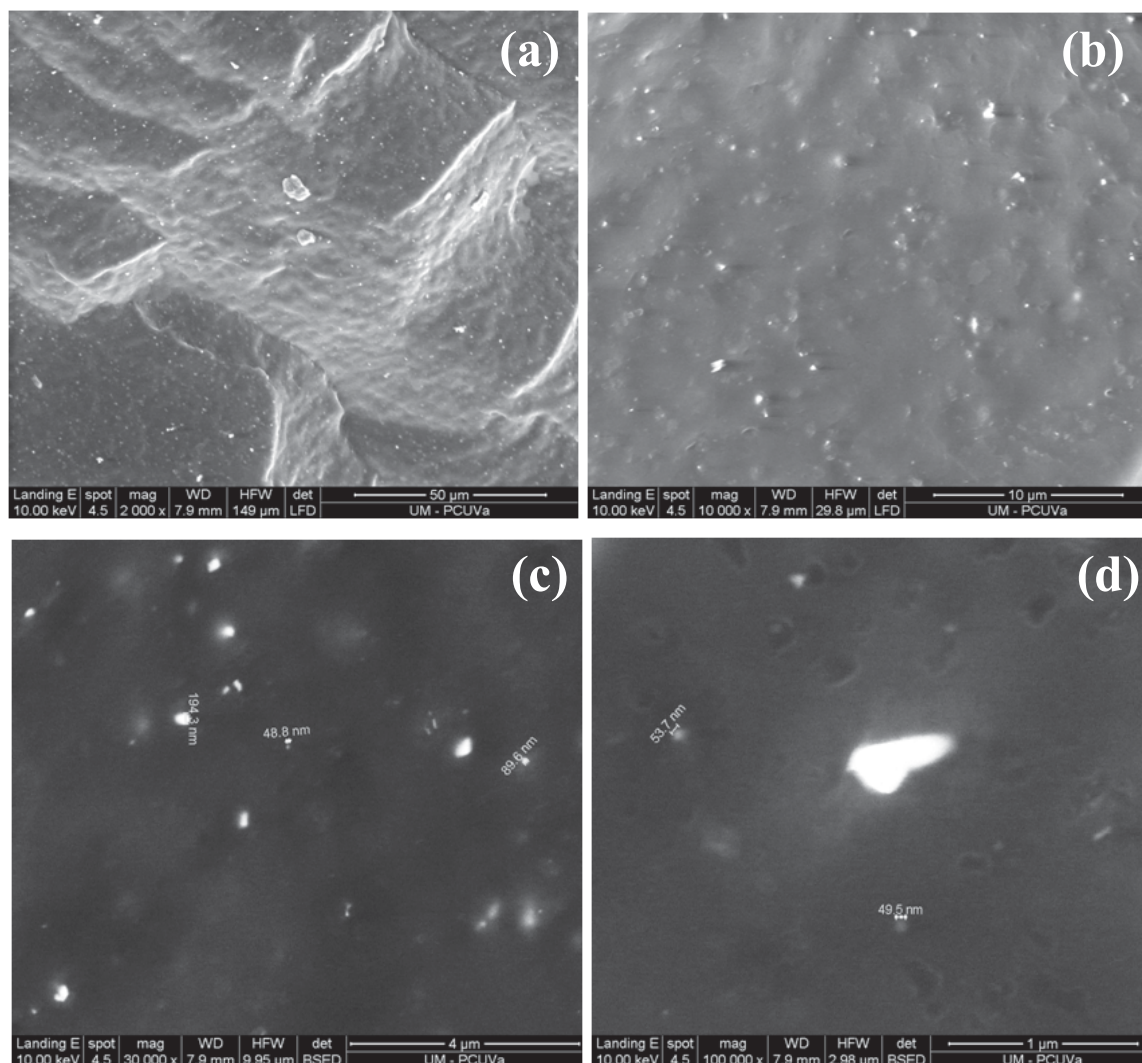


Figura 5.28. Imagens obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura para a borracha natural **(a)** 50 μm, **(b)** 10 μm **(c)** 4 μm e **(d)** 1 μm.

A Figura 5.29 mostra as imagens em diferentes ampliações do nanocompósito contendo 1 phr de NZF.

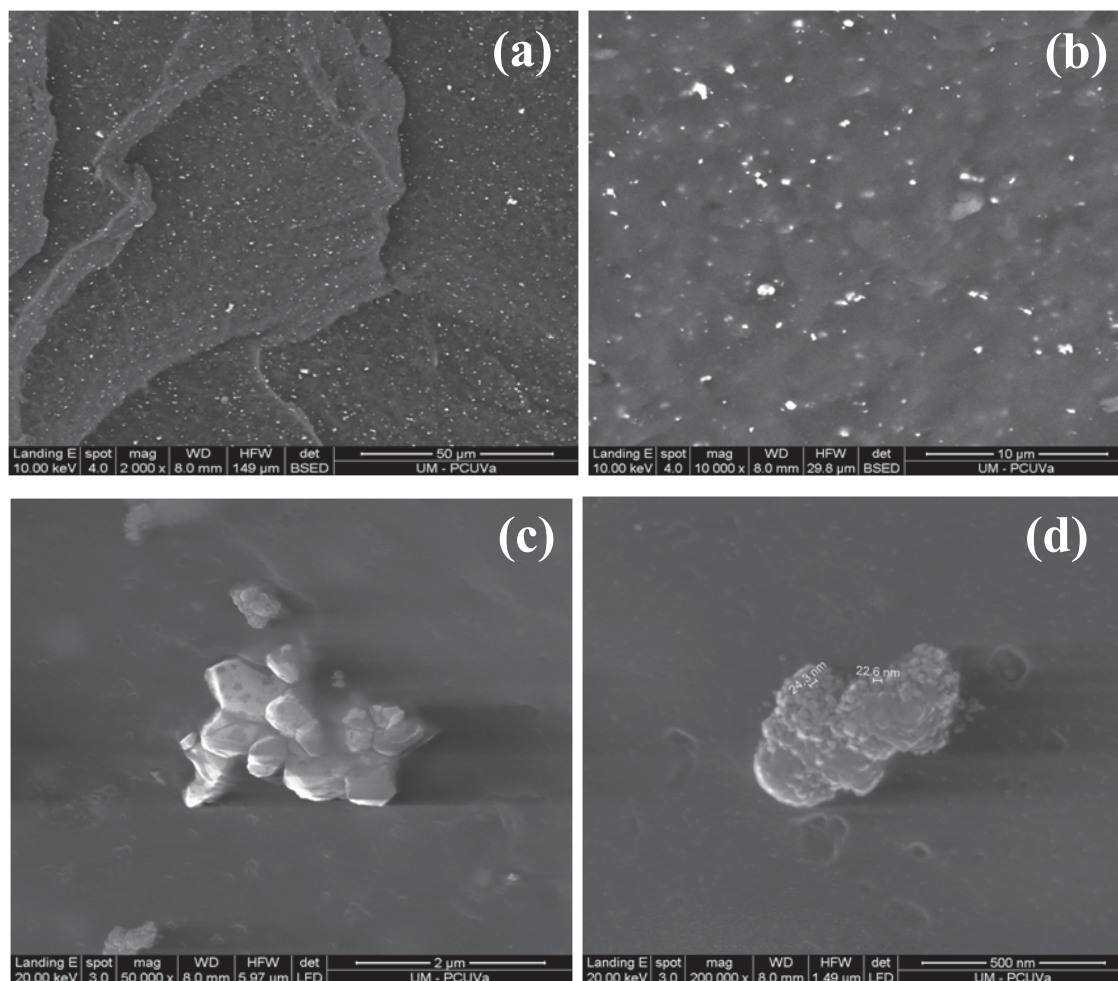


Figura 5.29. Imagens obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito contendo 1 phr de nanopartículas paramagnéticas calcinadas a 450°C (**a**) 50 μm , **(b)** 10 μm **(c)** 2 μm e **(d)** 500 nm.

De acordo com as Figuras 5.28 e 5.29, é possível observar uma grande quantidade de pontos brancos dispersos na superfície das amostras. Tais pontos podem estar associados com os materiais utilizados no sistema de vulcanização, em específico óxido de zinco e enxofre, como mostrado nos difratogramas da Figura 5.24.

5.3.6 Microscopia de força atômica dos nanocompósitos

As características morfológicas também podem ser analisadas utilizando a técnica de AFM. Tal técnica pode auxiliar no estudo dos aspectos superficiais dos nanocompósitos e consequentemente a homogeneidade.

Figura 5.30 mostra as imagens de diferentes regiões da borracha natural vulcanizada, sem adição de nanopartículas, obtida através da técnica de AFM.

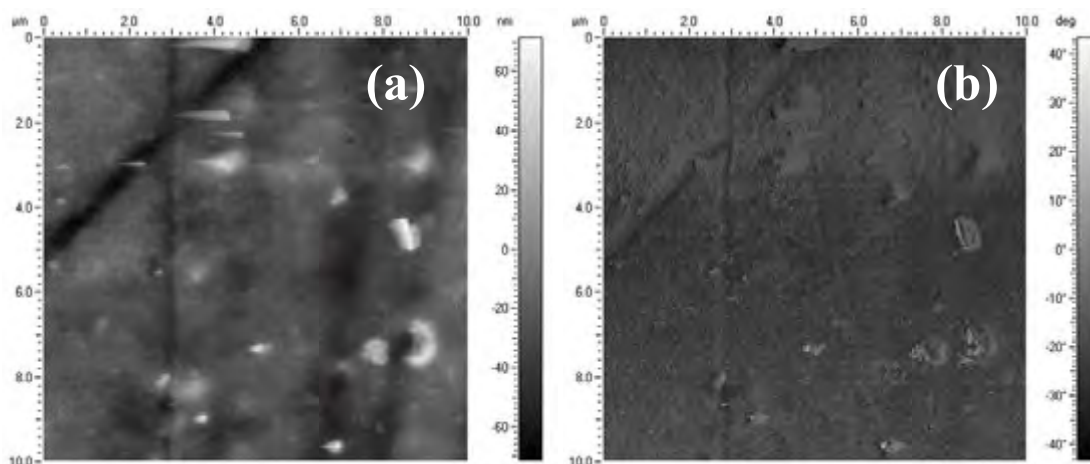


Figura 5.30. Imagem da borracha natural vulcanizada, modo normal, sem adição de nanopartículas, obtida através da técnica de AFM.

Através da imagem é possível observar regiões porosas. Tal porosidade pode ser evidenciada na superfície das amostras, as quais foram geradas durante o processo de preparação da borracha natural, durante o processo de prensagem.

A Figura 5.31 mostra as imagens em diferentes regiões do nanocompósito contendo 1 phr de nanopartículas paramagnéticas calcinadas a 450°C.

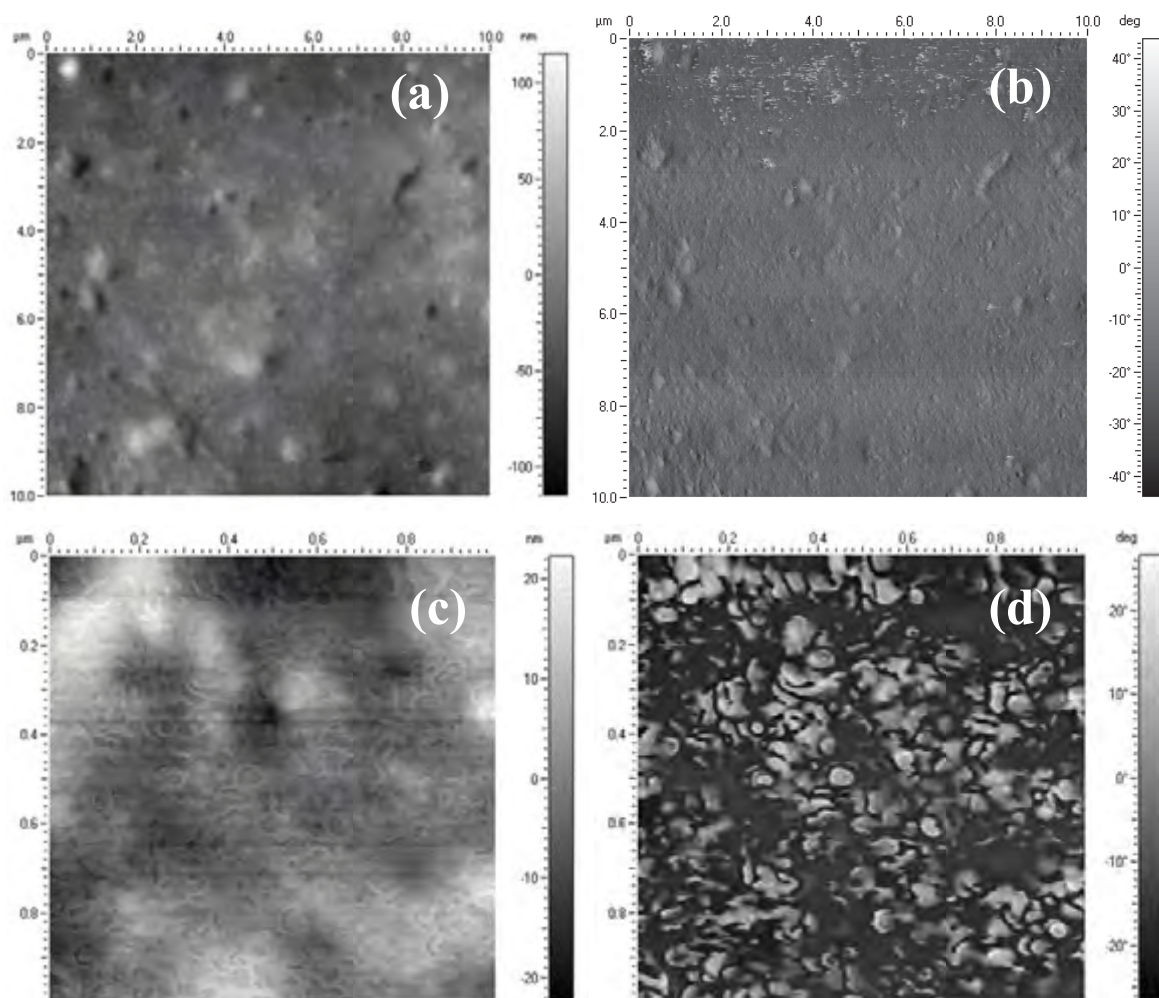


Figura 5.31. Imagens do nanocompósito contendo 1phr de nanopartículas paramagnéticas calcinadas a 450°C. Sendo (a), (b) e (c), no modo normal e (d) em fase.

De acordo com a Figura 5.31, em todas as imagens obtidas não é possível observar a presença das nanopartículas paramagnéticas, mas apenas a presença de alguns aglomerados dispersos do conjunto na matriz polimérica. Esses aglomerados são atribuídos ao conjunto de partículas utilizadas no processo de vulcanização e as nanopartículas paramagnéticas.

5.4 Análise do comportamento térmico

O comportamento térmico da borracha natural vulcanizada, nanopartículas de NZF calcinada a 450°C durante 3 horas e nanocompósitos contendo diferentes concentrações de nanopartículas foi investigado pelas técnicas de TG, DSC e DMA. Deve-se ressaltar que as nanopartículas calcinadas em diferentes temperaturas não apresentaram uma diferença significativa em seu tamanho (a maior diferença obtida foi em torno de 5 nm), analisado via tamanho médio de cristalito (ver Fig. 5.7). Por isso, os nanocompósitos contendo nanopartículas de NZF calcinadas em diferentes temperaturas não são apresentados.

5.4.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 5.32 mostra a curva termogravimétrica e a curva da primeira derivada da perda em massa da borracha natural vulcanizada e do precursor da fase cerâmica paramagnética NZF até a temperatura de 800°C com razão de aquecimento de 10°C/min.

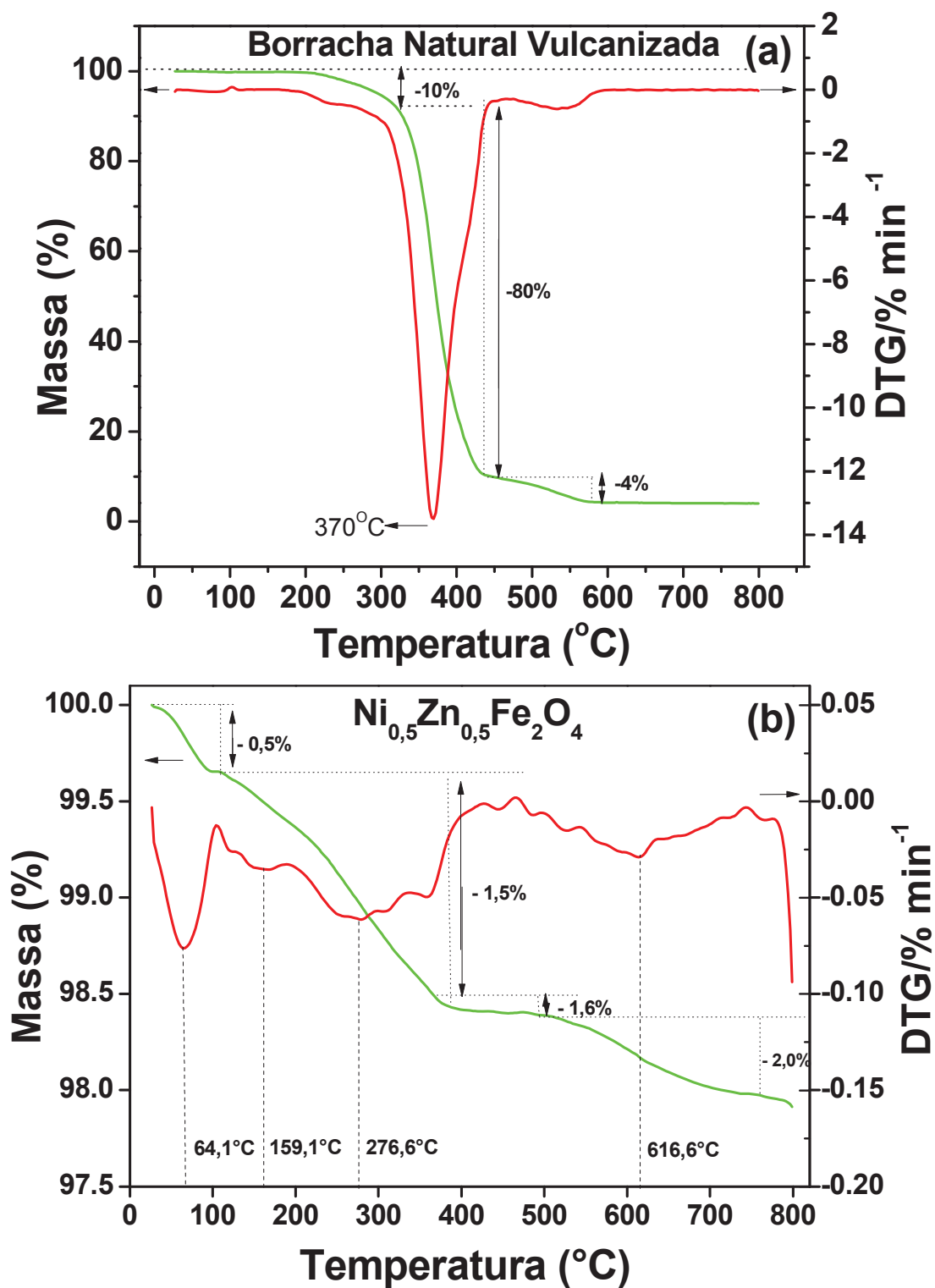


Figura 5.32. Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para (a) borracha natural vulcanizada e (b) pó precursor da fase cerâmica $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

De acordo com a Fig 5.32(a), a borracha natural vulcanizada exibe boa estabilidade térmica até cerca de 300°C, com uma perda em massa de cerca de 5% devido à eliminação de voláteis. A partir desta temperatura ocorre uma perda em massa acentuada. A máxima perda em massa, de acordo com a curva DTG, ocorre em 370°C (45%), a qual é gerada devido à pirólise da fração orgânica da borracha natural vulcanizada. Notam-se também perdas em massa, de menor magnitude, no intervalo de temperatura de 480 e 560°C, associadas à degradação de cadeias poliméricas estáveis ou resíduos poliméricos com elevada concentração de retículos.

A evolução da perda em massa com a variação da temperatura de tratamento térmico do pó precursor do óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Fig. 5.32(b)) é decrescente com o aumento da temperatura, porém com perda global de 2,08% até 800°C. No intervalo de temperatura investigado identifica-se, através da curva DTG, uma temperatura de máxima perda em massa em 64,1 °C associada à eliminação de água livre⁵. As perdas nas temperaturas em torno de 160, 277 e 617°C podem ser atribuídas a gases adsorvidos (como CO, CO₂ ou vapor de H₂O) na superfície das nanopartículas. A estrutura cristalográfica espinélio inverso (NZF) possui uma estrutura cristalina com simetria cúbica, pouco complexa, formando a fase cristalina em temperaturas consideradas baixas, quando comparada a outras fases cerâmicas com estrutura complexa. Desta forma, é observada uma pequena quantidade de resíduo orgânico (perda total de 2,08% de massa) eliminado com o aquecimento do precursor da fase NZF.

⁵Água livre: moléculas de H₂O absorvidas pelo material óxido com preenchimento capilar ou moléculas de H₂O adsorvidas da superfície externa do material óxido.

As Figuras 5.33 (a) e (b) mostram a curva termogravimétrica e a curva da primeira derivada, respectivamente, da perda em massa da borracha natural vulcanizada e dos nanocompósitos contendo diferentes concentrações (phrs) de nanopartículas paramagnéticas (NZF) até a temperatura de 800°C com razão de aquecimento de 10°C/min. De acordo com a Figura 5.33(a), a adição de nanopartículas em borracha natural promove um deslocamento da curva TG comparado com a borracha natural pura. O comportamento observado para os nanocompósitos é semelhante ao da borracha natural vulcanizada, mostrando que com a adição de nanopartículas de ferrita há uma pequena variação na estabilidade térmica da borracha natural. De acordo com a Figura 5.33(b), observa-se que os nanocompósitos estudados, independente da concentração de nanopartículas, mostrou boa estabilidade térmica até 300°C, com pequena perda em massa devido à remoção de compostos voláteis e do sistema de vulcanização remanescentes ^[160]. A partir desta temperatura existe uma perda em massa acentuada. Na faixa de temperatura de 200 a 270°C, ocorre cisão e reticulação da borracha natural. A borracha natural vulcanizada possui degradação térmica na faixa de temperatura de 287 a 400°C, com perda de 39% associado ao isopreno, 13,2% associado a degradação do dipenteno e pequenas quantidades de p-meteno. Na faixa de temperatura de 450 a 800°C, dipenteno é o principal produto de degradação ^[161]. Em torno de 400 a 550°C é possível observar um deslocamento da curva com a adição de diferentes quantidades de nanopartículas de NZF. Tal intervalo, pode ser atribuído a decomposição térmica de um dos elementos presentes na carga (nanopartículas) ou dessorção de gases ou vapor. Através das curvas TG e DTG é possível observar que quanto maior a carga de nanopartículas maior o tempo necessário para estabilização térmica dos nanocompósitos, pois quanto maior a quantidade de carga, maior será quantidade de materiais adsorvidos à superfície das nanopartículas de NZF.

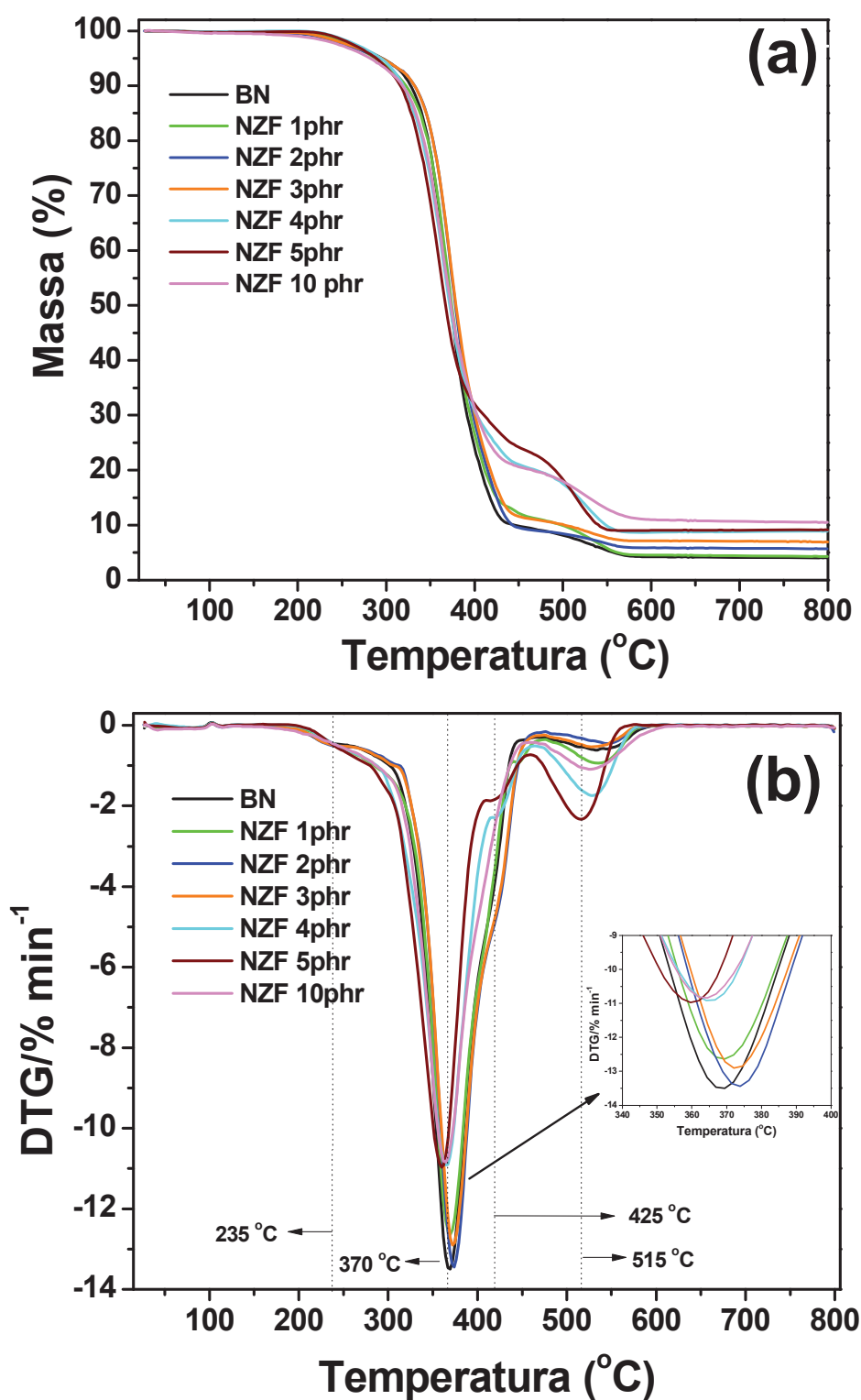


Figura 5.33. (a) Curva termogravimétrica (TG) e (b) sua derivada (DTG) para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos contendo de 1 a 10 phr de nanopartículas de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

De acordo com as Figs. 5.33 (a) e (b), a temperatura na qual ocorre a decomposição de 25, 50 e 75 % do material é em 350, 370, e em no intervalo de 400 a 450°C, respectivamente, para a borracha natural pura e nanocompósitos contendo de 1 a 10 phr de NZF. A partir de 4 phr de NZF ocorre uma diminuição na intensidade do pico na DTG, sugerindo que as nanopartículas causam um aumento de pequena magnitude na estabilidade térmica da borracha natural. A degradação da borracha natural e nanocompósitos inicia em torno de 235°C, com perda de 9% em massa, a qual pode estar associada à cisão de cadeias da borracha natural sem a perda da insaturação ^[161]. No caso de ligações cruzadas e interfaciais a perda é pequena, sendo a mais acentuada associada à formação de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos ^[162]. Em 370°C ocorre a máxima taxa de decomposição da fração orgânica da BN ^[163]. É observada a presença de um ombro nas curvas DTG, em torno de 425°C, com a perda em massa atingindo 85% para os nanocompósitos e borracha natural vulcanizada, associada a um resultado de processo particular de perda em massa. A perda em massa em cerca de 5% no intervalo de 450°C e 600°C, pode estar associada com a decomposição térmica dos resíduos de carbono na borracha. O resíduo final, após completa degradação do polímero é de cerca de 4%, os quais podem ser atribuídos a óxidos, carbonatos, fosfatos e silicatos de metais presentes no látex ^[163].

A Tabela 5.5 mostra como exemplo, a temperatura de perda em massa, porcentagem de perda em massa e justificativa do evento para o nanocompósito contendo 1phr de nanopartículas de NZF. Os valores dos parâmetros observados para o nanocompósito contendo 1 phr de NZF é semelhante aos da borracha natural e demais nanocompósitos.

Tabela 5.5. Temperatura de perda em massa, porcentagem de perda em massa e justificativa do evento para o nanocompósito contendo 1 phr de NZF.

Intervalo de Temperatura (°C)	Perda em massa (%)	Justificativa	Referência
0 - 235	4	Cisão da cadeia de BN	[161,162]
235 - 370	42	Pirólise da fração orgânica da BN	[163]
370 - 425	42	Processo particular de perda em massa	[163]
425 - 515	5	Resíduos de carbono da BN	[163]
515 - 600	4	Resíduo final após completa degradação do polímero	[162]

A Figura 5.34 mostra a evolução da temperatura de pico (região entre 370°C (a) e região entre 550°C (b)) das regiões de maior perda de massa (Fig. 5.33(b)) da borracha natural vulcanizada e nanocompósitos.

As variações nas temperaturas de pico podem ser atribuídas ao aumento do grau de cristalinidade dos nanocompósitos com o aumento da concentração de nanopartículas, como mostrado na (Fig. 5.24), bem como a dessorção de gases do tipo CO e CO₂. Tal efeito causa uma diminuição nas temperaturas de perda em massa máxima com o aumento da concentração (phr) das nanopartículas NZF, tanto no intervalo de 370 quanto em 550°C.

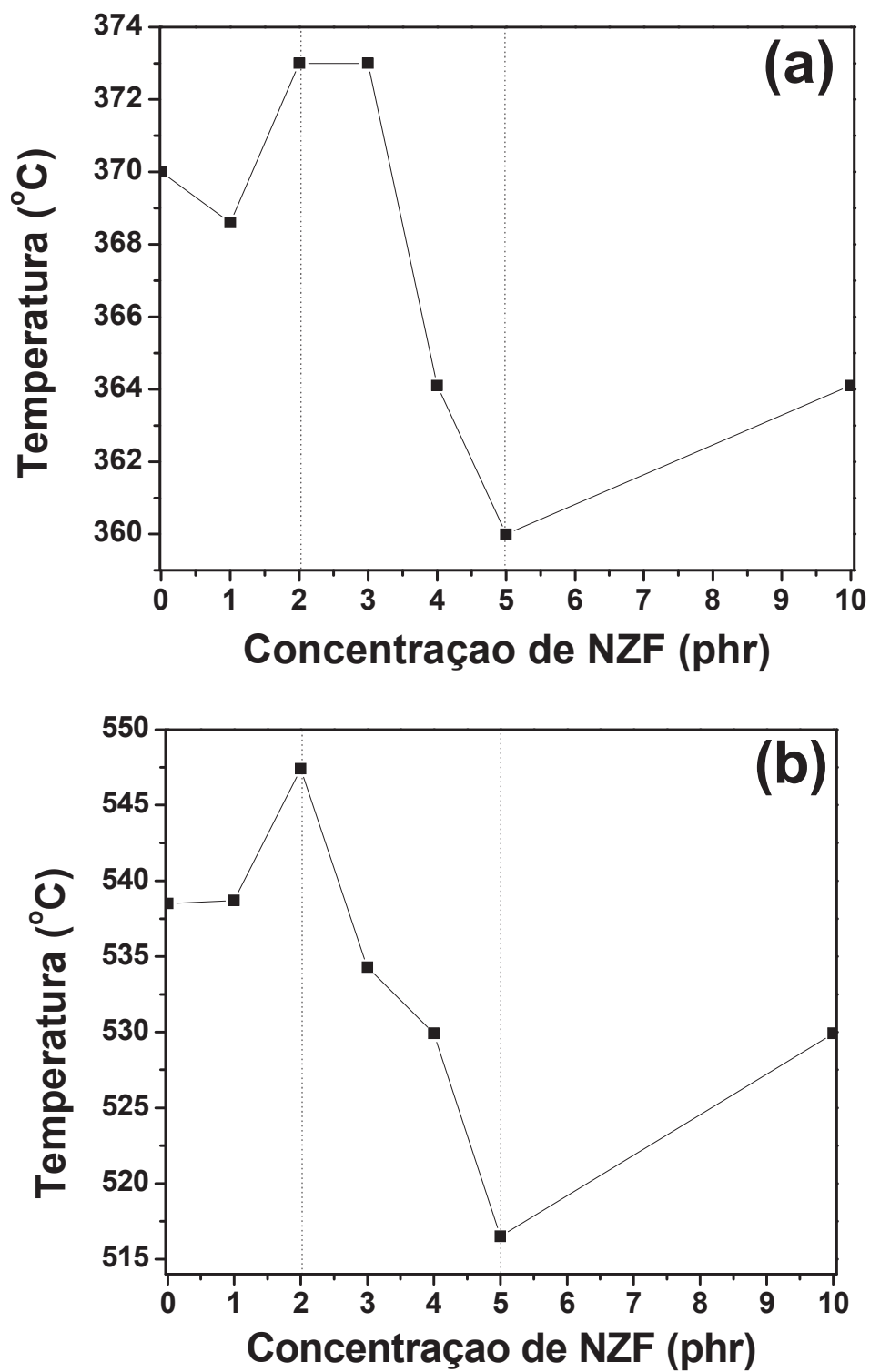


Figura 5.34. Análise das temperaturas de maior perda de massa da Figura 5.33(b) para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos. **(a)** Região de 370°C e **(b)** região de 550°C.

5.4.1.1 TG aclopado com FT-IR

As Figuras 5.35 e 5.36 mostram as imagens geradas através das análises de TG/FT-IR aclopados para o pó precursor das nanopartículas de NZF, borracha natural vulcanizada e nanocompósitos. A imagem obtida para a ferrita NZF mostra picos de absorção correspondentes a compostos orgânicos, os quais estão adsorvidos na superfície nanopartículas, compatível com os resultados obtidos pela curva TG (ver Figura 5.32(b)). Observa-se que os picos de absorção obtidos para a borracha natural e nanocompósitos são semelhantes. Os gases liberados no intervalo de temperatura entre 25 a 250°C estão associados aos componentes não borracha como observado nas curvas de TG. A partir de 250°C ocorre a degradação da borracha natural. Próximo a 2500 cm⁻¹ e entre 1000-2000 cm⁻¹ ocorrem picos de absorção, que pode ser atribuído à degradação das cadeias poliméricas do isopreno.

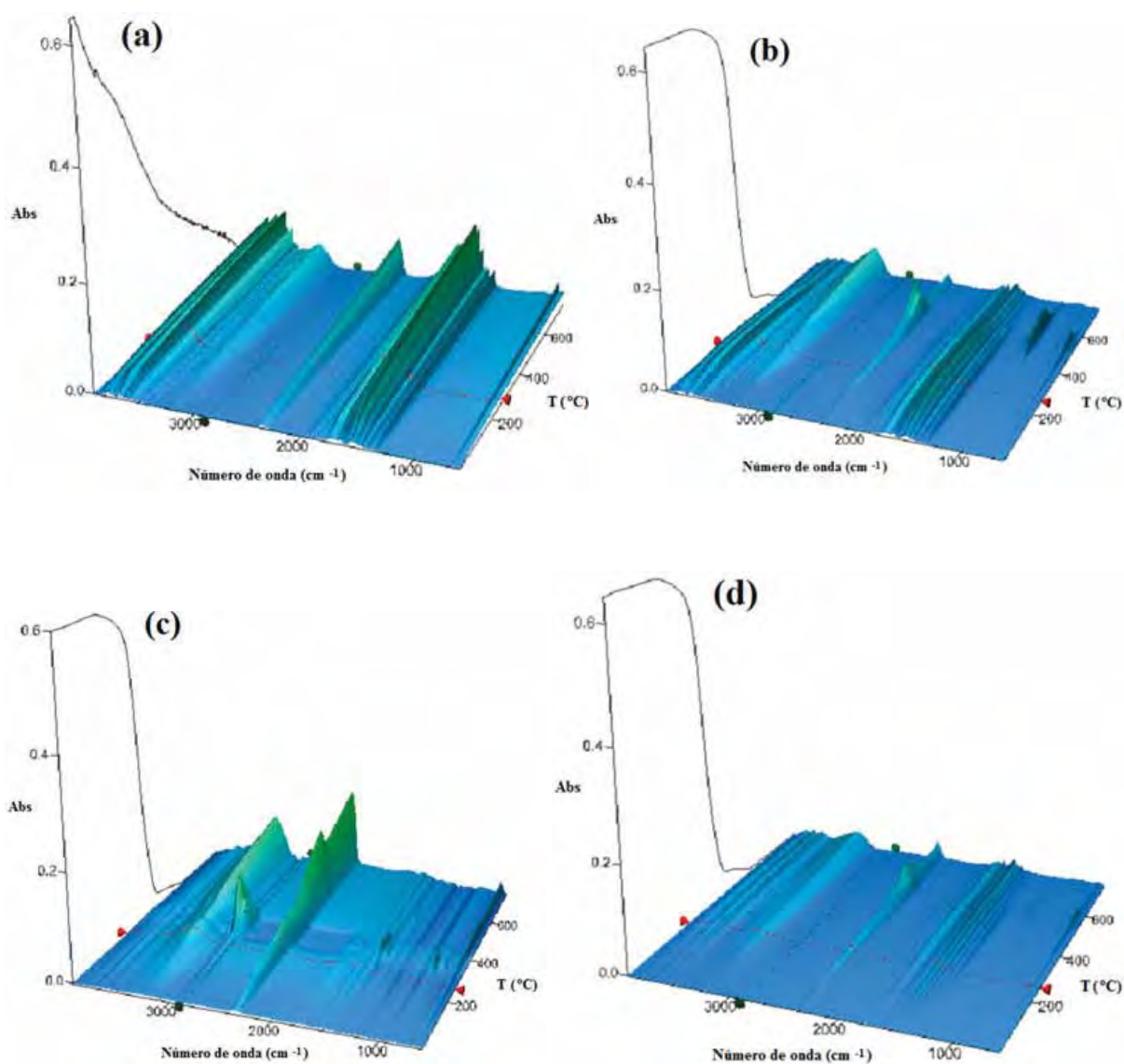


Figura 5.35. Imagens 3D geradas pelo TG/FT-IR acoplados do pó precursor do (a) NZF (b) borracha natural, nanocompósitos contendo (c) 1phr e (d) 2phr.

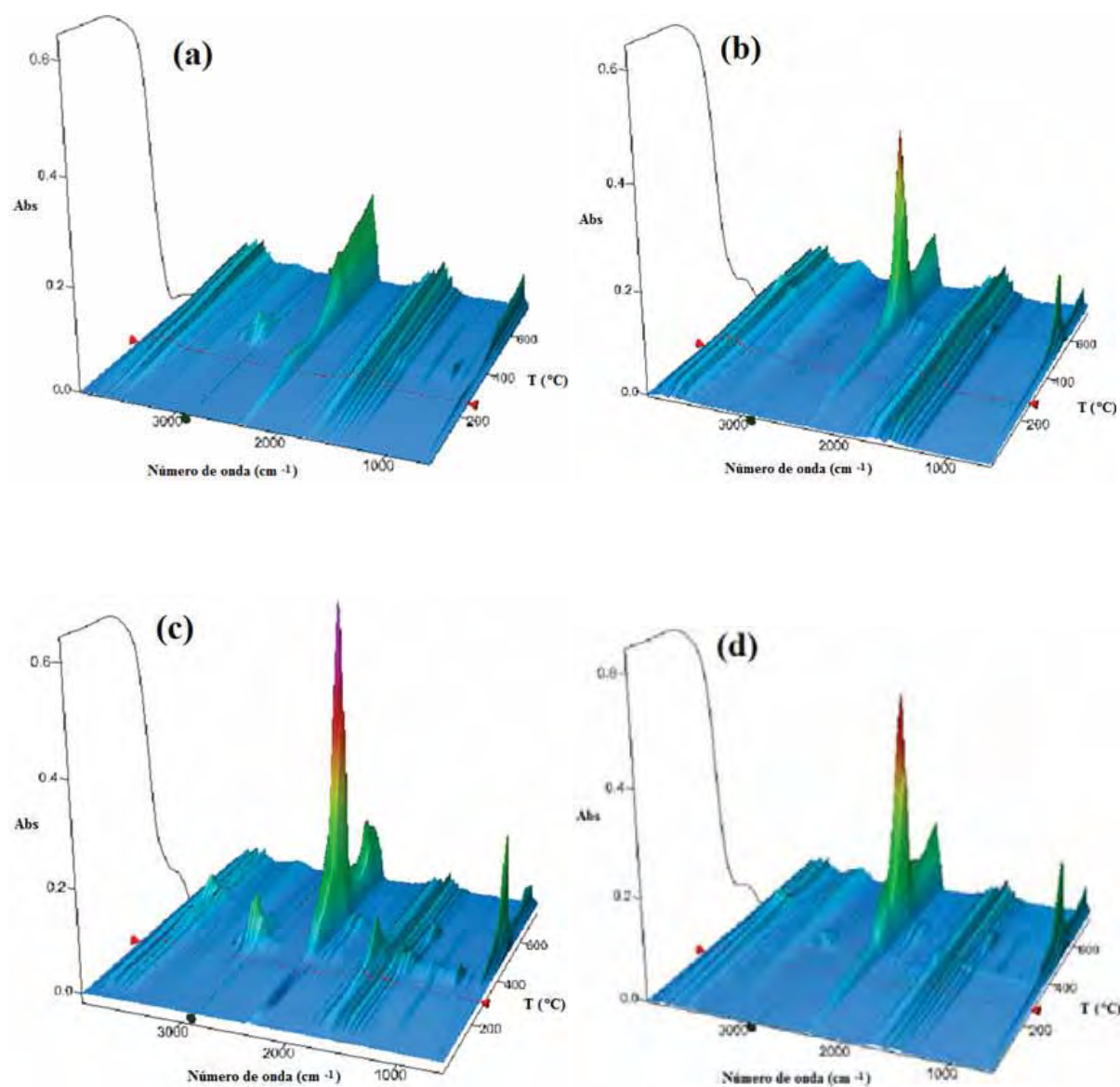


Figura 5.36. Imagens 3D geradas pelo TG/FT-IR acoplados dos nanocompósitos contendo (e) 3phr (f) 4phr (g) 5phr e (h) 10 phr.

A Figura 5.37 mostra o espectro de FTIR do pó precursor das nanopartículas de NZF, borracha natural e nanocompósitos, dos gases liberados durante a análise de TG, obtidos nas temperaturas de 535 e 360°C. Tais temperaturas foram selecionadas por apresentar uma maior perda em massa, de acordo com a Figura 5.33(b). De acordo com as Figuras 5.37 (a) e (b), as bandas nos espectros registradas em 535 e 360°C para borracha natural vulcanizada e nanocompósitos são características da degradação da borracha natural vulcanizada. No caso das nanopartículas de NZF as bandas presentes são atribuídas a componentes orgânicos remanescentes do processo de síntese química. As bandas observadas para os diferentes materiais se encurtam ou alongam-se, deslocando-se no espectro. A região de 3900 e 3500 cm^{-1} são característica de vapor de água. Em torno de 1700 cm^{-1} é possível observar o estiramento de C=O simétrico do grupo carbonila. Em 1530 cm^{-1} , ocorre o alongamento da ligação associada à amida secundária (C-N) e a deformação angular de (N-H). Em 2350 cm^{-1} é possível observar um pico de elevada intensidade para as nanopartículas de NZF, borracha natural vulcanizada e nanocompósitos, a qual é atribuída ao CO_2 . As bandas nos espectros de FTIR registrados em 535 e 360°C estão relacionados com a degradação estrutural dos componentes orgânicos na borracha natural, nanocompósitos e nanopartículas de NZF.

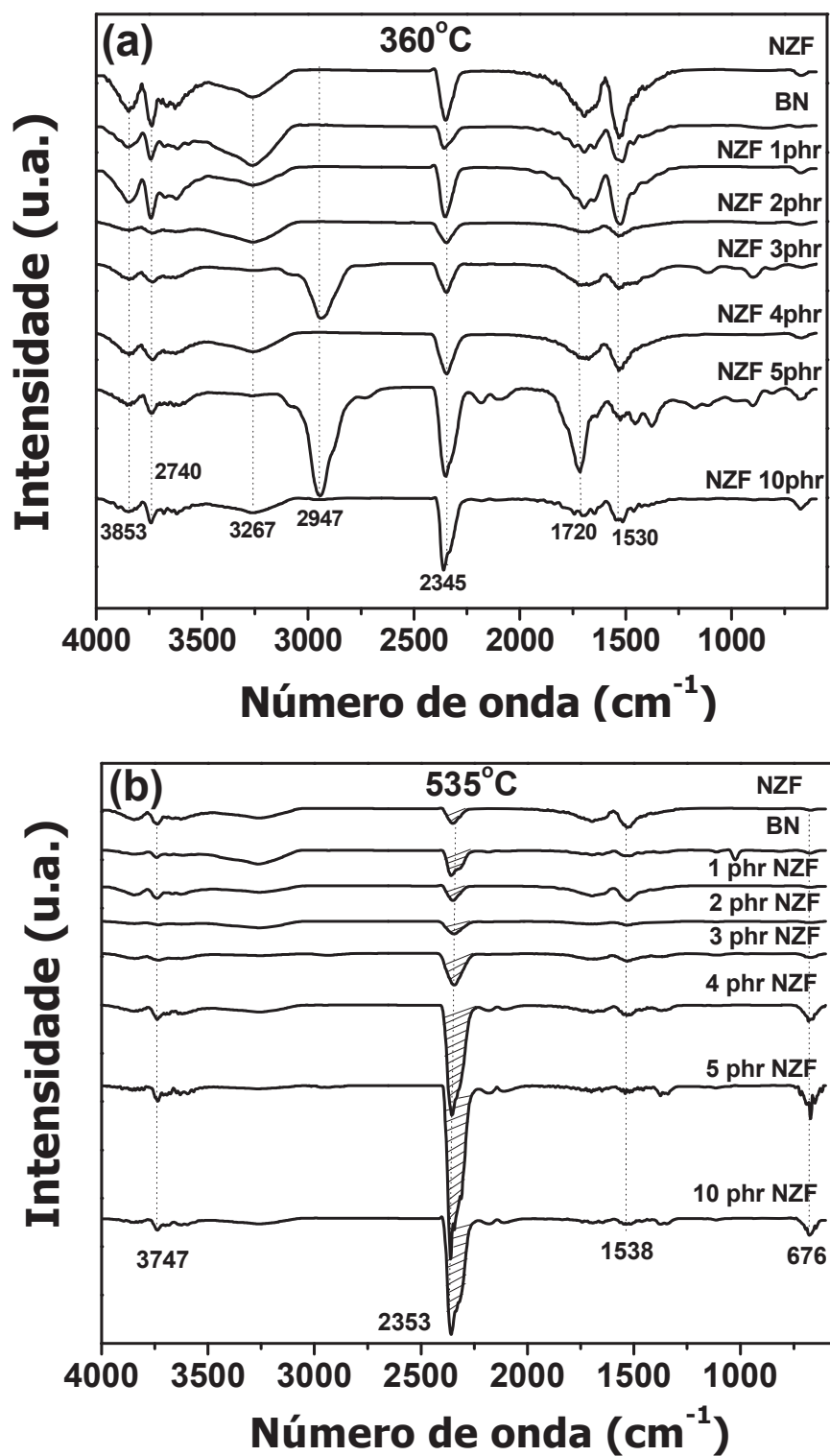


Figura 5.37. Espectros obtidos através dos gases gerados na análise TG do pó precursor das nanopartículas de NZF, borracha natural vulcanizada e nanocompósitos contendo de 1 a 10 phr nas temperaturas de **(a)** 360°C e **(b)** 535°C.

A Tabela 5.6 lista os valores da área da banda em 2350 cm^{-1} , atribuída a presença de CO_2 nas amostras, mostrada na Figura 5.37, para as nanopartículas de NZF, borracha natural vulcanizada e nanocompósitos contendo de 1 a 10 phr de nanopartículas. A parte achurada na Figura 5.37(b) é a representação da área calculada.

Tabela 5.6 Área de pico da região de 2350cm^{-1} para a BN, NZF e nanocompósitos.

Amostra	Área do pico
BN	0,610
1 phr NZF	17,23
2 phr NZF	38,97
3 phr NZF	65,88
4 phr NZF	106,7
5 phr NZF	154,2
10 phr NZF	224,1

Com o aumento da quantidade de nanopartículas ocorre um aumento na área de pico referente à presença de CO e CO_2 nas amostras. O maior valor de área de pico é observado para o nanocompósito contendo 10 phr de nanopartículas. A elevada magnitude observada pode ser atribuída à grande quantidade de nanopartículas, a qual é capaz de adsorver, em maior proporção, gases do tipo CO, CO_2 , carbonatos (CO_3) ou CO- O_2 .

5.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A temperatura de transição vítrea (T_g) está associada à região amorfa dos polímeros. A transição representa a temperatura em que a mobilidade das cadeias moleculares, devido à rotação de grupos laterais em torno de ligações primárias, se torna restrita pela coesão intermolecular. Abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g , desaparece a mobilidade das cadeias macromoleculares e o material torna-se mais rígido ^[164]. Tal temperatura tem sido identificada através da técnica de calorimetria exploratória diferencial, a qual é acompanhada de uma mudança no fluxo de calor.

Na Figura 5.38 é mostrada as curvas de DSC da borracha natural vulcanizada e do pó precursor da fase NZF. A T_g obtida para a borracha natural vulcanizada sem a adição de nanopartículas foi observada através de um pico de característica endotérmica em torno de -60°C . Em 370°C identifica-se um pico de característica exotérmica, que pode ser atribuído a pirólise da fração orgânica com evolução de CO , CO_2 e H_2O ^[163]. Tal comportamento também é observado na curva TG e DTG da borracha natural vulcanizada (Figura 5.32(a)).

De acordo com a Figura 5.38(b), é possível observar um pico endotérmico próximo de 60°C , que pode ser atribuído à eliminação de grupos O-H adsorvidos no precursor de NZF. No intervalo de 150 a 500°C ocorre a perda de moléculas de água coordenada ao metal, bem como a eliminação de grupo CO e CO_2 . Entre 360°C e 600°C ocorre a eliminação de CO adsorvido ^[165]. O precursor das nanopartículas de ferrita não possui temperatura de transição vítrea, que pode ser confirmado pela curva de DSC.

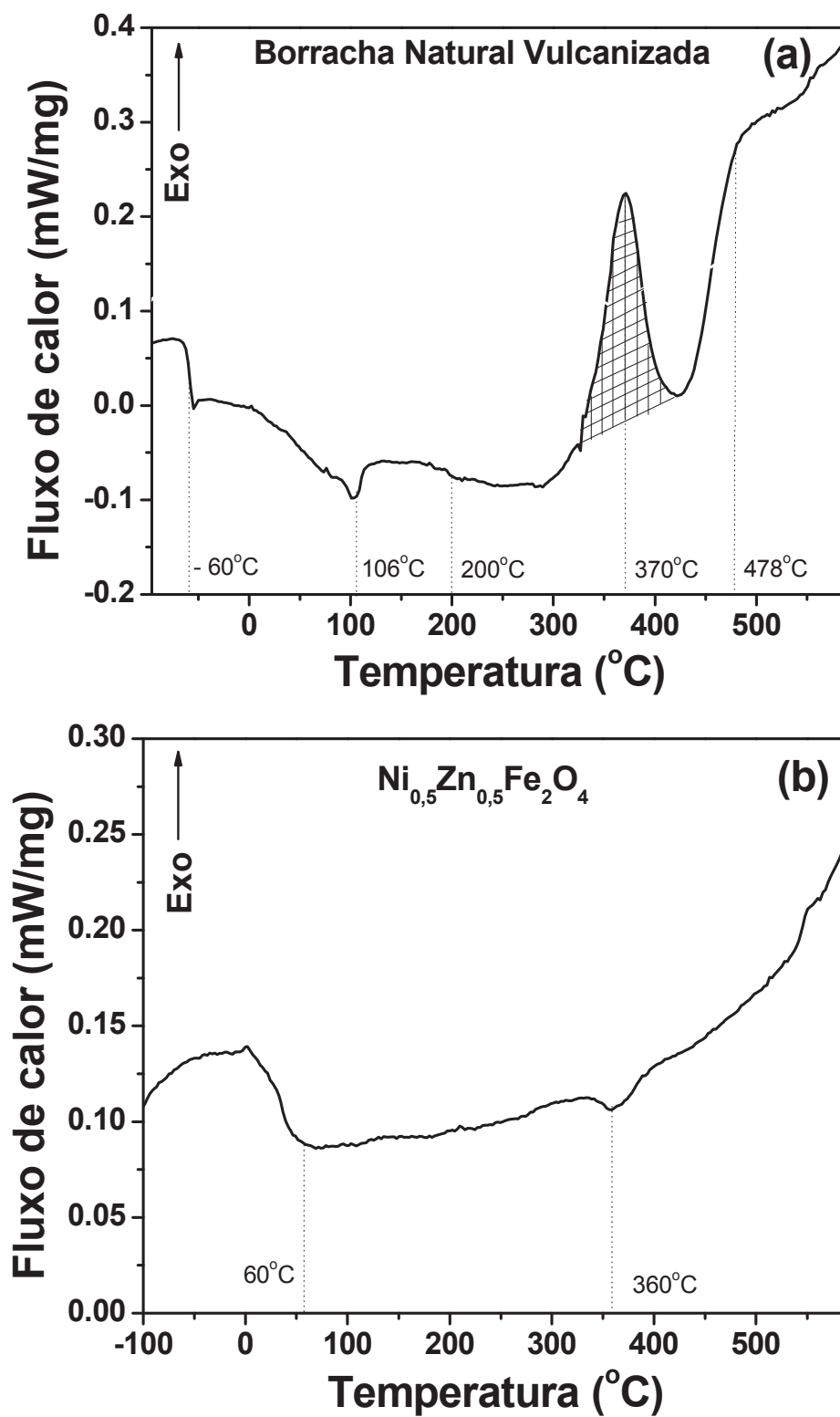


Figura 5.38. Curvas DSC da (a) borracha natural vulcanizada e do (b) pó precursor da fase NZF.

A Figura 5.39 mostra as curvas de DSC da borracha natural vulcanizada e dos nanocompósitos contendo diferentes concentrações (phr) de nanopartículas de NZF no intervalo de temperatura de -100 a 600°C. Os valores de T_g (Temperatura de Transição Vítrea) podem ser obtidas através do ponto de inflexão da curva de DSC as quais apresentam temperatura em cerca de -58°C para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos. Não há diferenças significativas entre os valores de T_g dos diferentes nanocompósitos, a qual possui valores abaixo da temperatura ambiente, sendo este comportamento relevante em diversas aplicações tecnológicas [163]. Um pequeno pico endotérmico, em torno de 106°C pode ser observado, o qual pode estar relacionado à evaporação da água nas amostras investigadas e também subprodutos presentes no látex. Em torno de 200°C é observado um pico exotérmico, o qual pode ser atribuído a cisão da borracha natural. Um pico exotérmico de elevada intensidade é observado em 370°C, responsável pela degradação das cadeias poliméricas do isopreno, como também identificado na Figura 5.33(b). A partir de 478°C ocorre a decomposição térmica dos resíduos mais estáveis da borracha natural vulcanizada, como compostos de carbono.

A Tabela 5.7 mostra a temperatura, característica e caráter dos eventos térmicos observados para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos através da análise de DSC.

Tabela 5.7. Temperatura, característica e caráter dos eventos térmicos observados através da técnica de DSC.

Temperatura (°C)	Característica	Caráter	Atribuição
-58	inflexão	endotérmico	T_g
-106	pico	endotérmico	liberação de H_2O
200	pico	exotérmico	cisão da BN
370	pico	exotérmico	degradação das cadeias poliméricas do isopreno

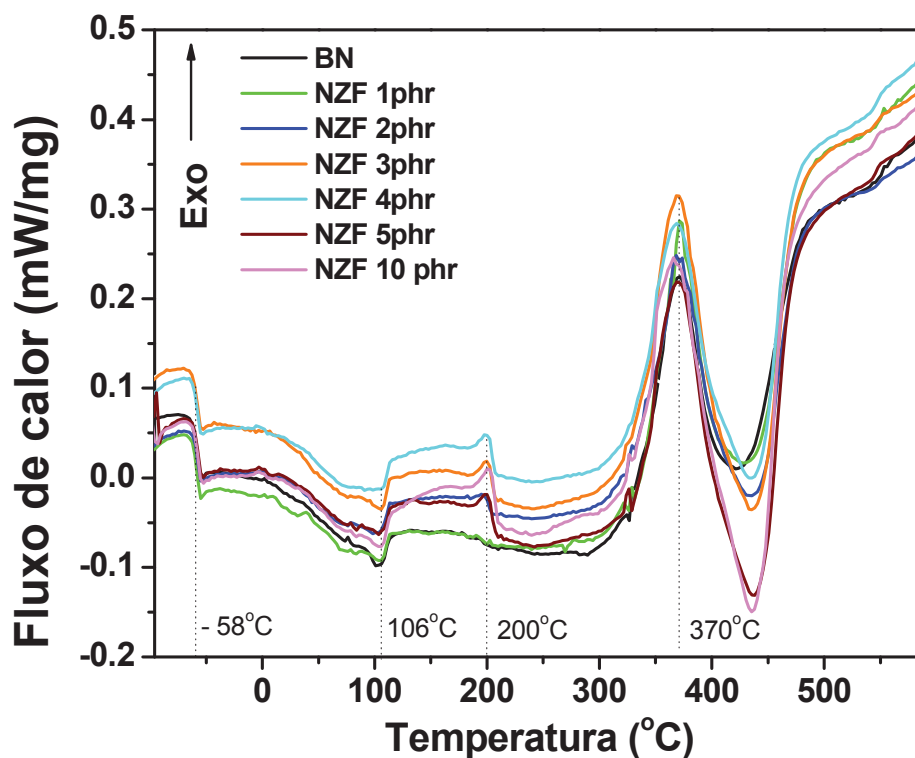


Figura 5.39. Curvas DSC da borracha natural e nanocompósitos (1 a 10phr) no intervalo de -100 a 600°C.

A Figura 5.40 mostra as curvas de DSC da borracha natural vulcanizada e nanocompósitos contendo diferentes concentrações (phr) de nanopartículas de NZF em diferentes intervalos de temperatura. Na Figura 5.40(a) é possível observar a evolução das temperaturas T_g da borracha natural e nanocompósitos, as quais ocorrem em torno de -58°C. Na Figura 5.40(b) em torno de 106°C ocorre um pico endotérmico presente em todas as amostras, o qual pode estar relacionado à evaporação da água e também subprodutos presentes na borracha natural (crepe).

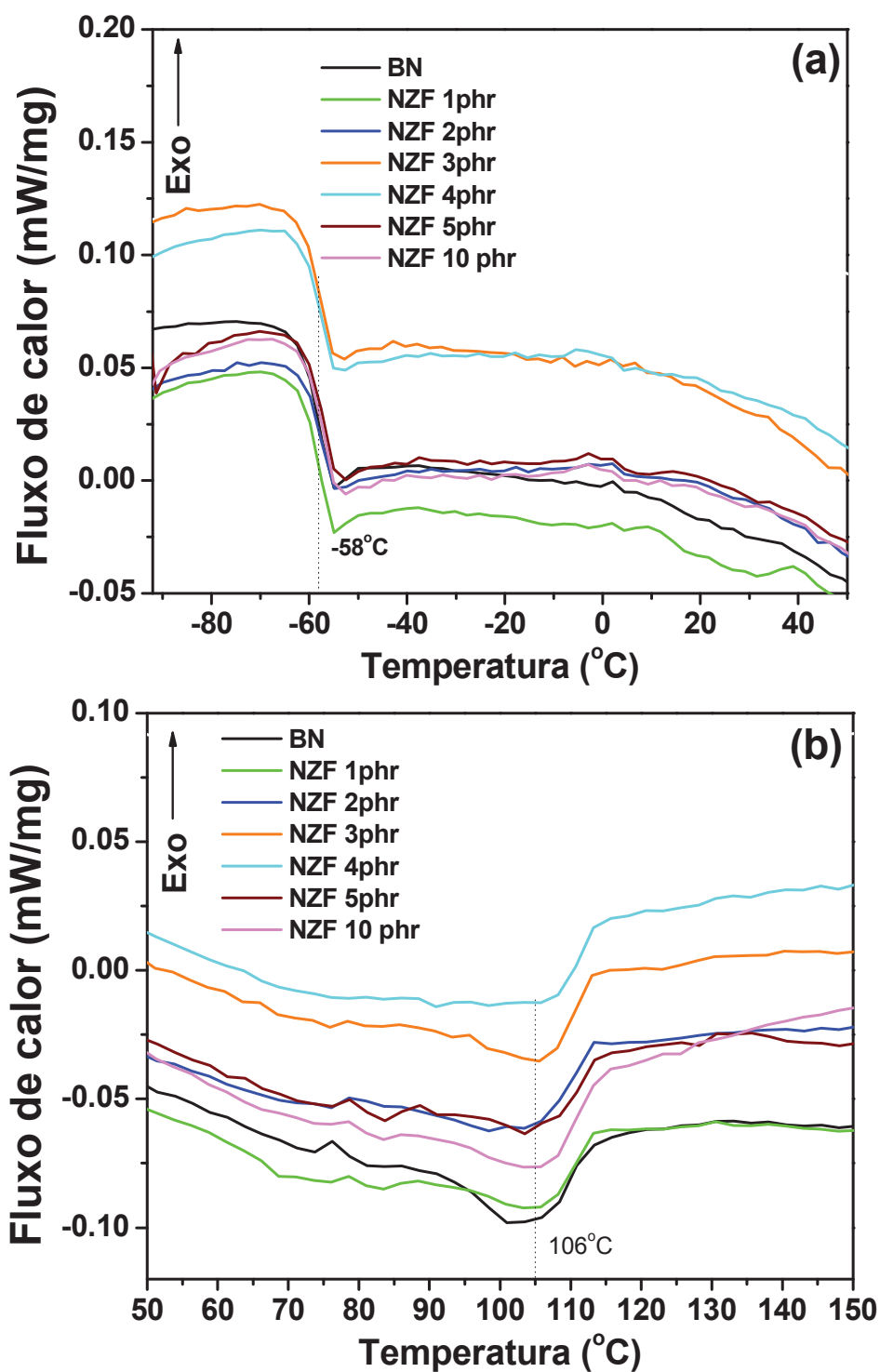


Figura 5.40. Curvas DSC da borracha natural vulcanizada e nanocompósitos (1 a 10 phr) (a) no intervalo de -100 a 50°C e (b) no intervalo de 50 a 150°C.

A Tabela 5.8 lista os valores da T_g obtidos através do ponto de inflexão das curvas de DSC.

Tabela 5.8 Temperatura de transição vítrea (T_g) obtidos através do ponto de inflexão para a borracha natural e nanocompósitos.

Amostra	T_g (°C)
BN	- 57,1 $\pm$ 3
1 phr NZF	- 56,7 $\pm$ 3
2 phr NZF	- 56,8 $\pm$ 3
3 phr NZF	- 57,0 $\pm$ 3
4 phr NZF	- 57,0 $\pm$ 3
5 phr NZF	- 56,6 $\pm$ 3
10 phr NZF	- 56,6 $\pm$ 3

A temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser utilizada para avaliar a interação entre a matriz e as nanopartículas em nanocompósitos, onde pode ser observado uma diminuição na T_g dos nanocompósitos, quando comparadas à borracha natural. Neste caso, o aumento da T_g pode ser atribuído ao aumento da região interfacial gerada entre a matriz e a fase dispersa, proporcionando uma boa interação ^[98].

5.4.3 Análise dinâmico mecânica (DMA)

O efeito da temperatura e da concentração de nanopartículas em nanocompósitos em termos de módulo de armazenamento (E') são mostrados na Figura 5.41.

As propriedades dinâmico-mecânicas da borracha natural vulcanizada (BN) e dos nanocompósitos, em termos de E' e $\tan \delta$, mostraram diferenças entre a BN e os diferentes nanocompósitos. A borracha natural vulcanizada possui um menor nível de oscilações devido ao menos nível de cristalinidade. A temperatura e magnitude das oscilações é função da população e distribuição do aumento da cristalinidade. Tal efeito é confirmado com os dados de DRX dos nanocompósitos (Figura 5.24), onde é possível observar a evolução do grau de cristalinidade com o aumento da carga de nanopartículas de NZF. Em geral, a incorporação de nanopartículas pode aumentar o módulo de armazenamento (E') do polímero ^[166]. A magnitude de E' da borracha natural é cerca de 1,7 GPa a - 100°C, a qual aumenta de forma significativa até 4,6 GPa quando 4phr de nanopartículas de NZF são adicionadas na matriz de BN. O aumento da cristalinidade dos nanocompósitos e também o fato de adicionar-se carga (nanopartículas de NZF) à borracha natural, promove um aumento da rigidez dos materiais estudados. Tal comportamento evidencia algum efeito de reforço indireto na adição das nanopartículas de NZF incorporadas a borracha natural. No caso dos nanocompósitos contendo 5 e 10 phr identifica-se um comportamento anômalo ^[167].

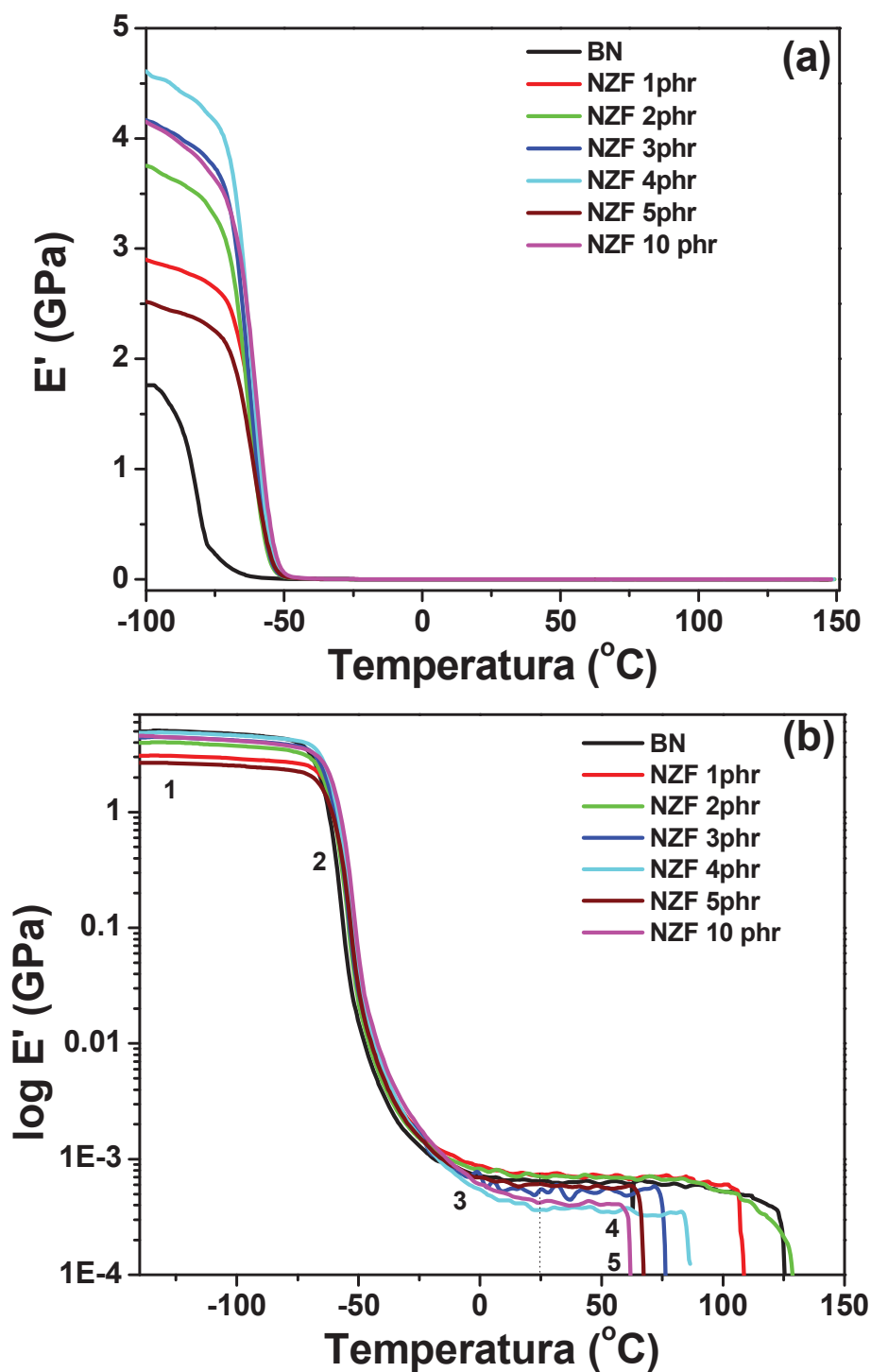


Figura 5.41. (a) Módulo de armazenamento (E') no intervalo de -100 a 150 $^{\circ}\text{C}$ (b) Logaritmo de (E') em função da temperatura no intervalo de -100 a 150 $^{\circ}\text{C}$. 1) Região vítrea, 2) Região de transição, 3) Região do comportamento borrachoso (plateau), 4) Região de fluxo borrachoso (líquido viscoelástico) e 5) Região de fluxo de fluidos.

De acordo com a Figura 5.41(b) a borracha natural e nanocompósitos apresentam comportamento semelhante ao das curvas A e B da Figura 4.21. Tal comportamento é característico de polímeros amorfos. A temperatura em que a curva toca o eixo das abscissas diminui com o aumento da concentração de nanopartículas. Para o nanocompósito de maior contendo 10 phr de NZF a temperatura observada é a de menor magnitude. Tal fenômeno esperado, pois quanto maior o grau de cristalinidade do polímero, menor o grau de emaranhamento entre as cadeia ^[122].

A Tabela 5.9 mostra os valores de módulo de armazenamento a temperatura ambiente (25°C), obtidas a partir da Figura 5.41(a).

Tabela 5.9. Valores de E' obtidos à temperatura ambiente (25°C) para a borracha natural e nanocompósitos.

Amostra	E' (GPa)
BN	0,645
1 phr NZF	0,740
2 phr NZF	0,705
3 phr NZF	0,550
4 phr NZF	0,365
5 phr NZF	0,610
10 phr NZF	0,425

De acordo com a Tabela 5.9, os nanocompósitos contendo 1 e 2 phr de nanopartículas apresentam valores de E' maiores que a borracha natural e o demais nanocompósitos apresentem valores inferiores à borracha natural em temperatura ambiente. Tal fenômeno mostra uma evolução não linear de E' com a adição de nanopartículas à borracha natural.

A Figura 5.42 mostra a $\tan \delta$ em função da temperatura para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos contendo diferentes concentrações de nanopartículas.

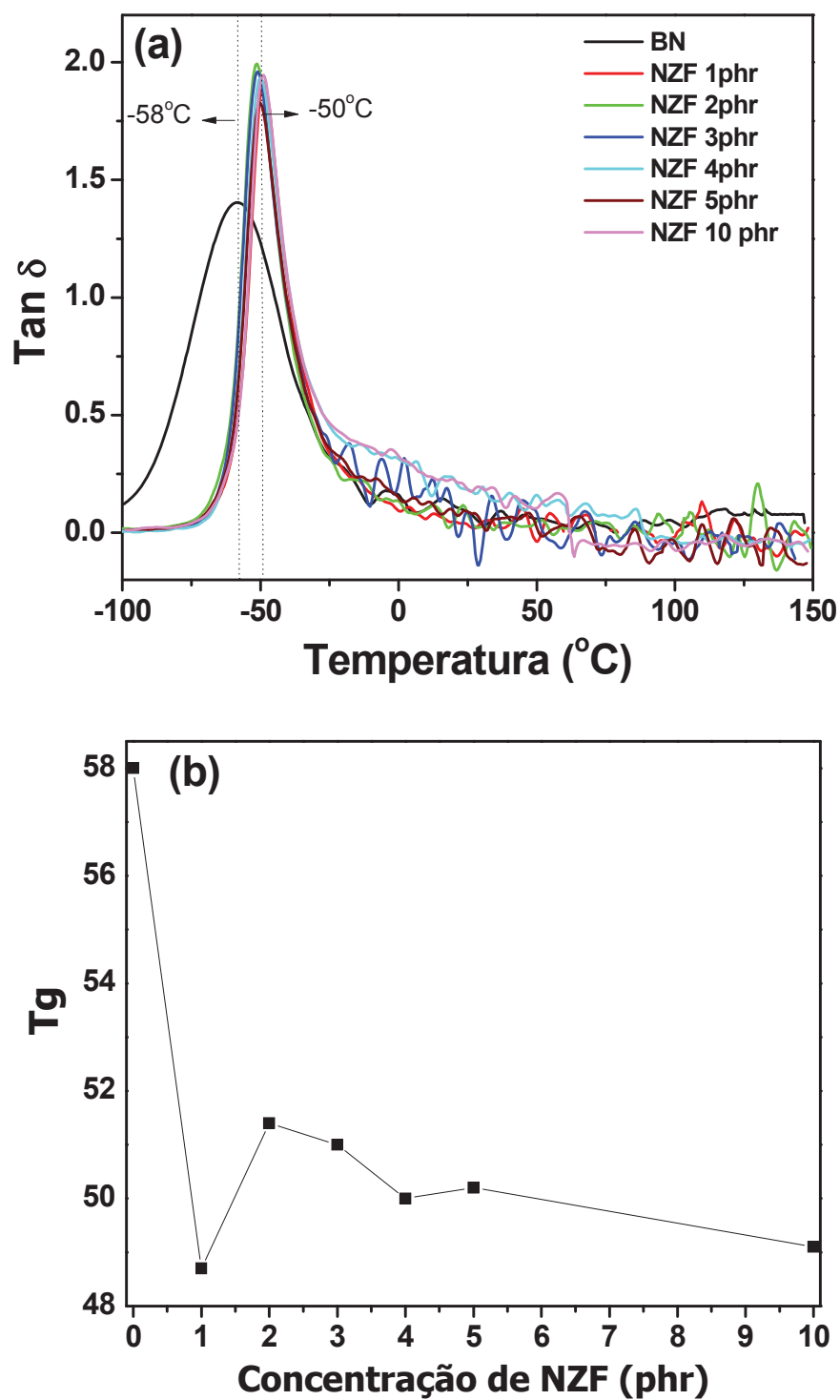


Figura 5.42. (a) $\tan \delta$ obtida para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos em função da temperatura (b) T_g da borracha natural e nanocompósitos em função da concentração de nanopartículas (phr).

A partir da curva de $\tan \delta$ é possível determinar o valor de T_g , correspondente à transição vítrea da borracha natural vulcanizada e nanocompósitos. A temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser tomada no pico da $\tan \delta$. A T_g da BN ocorre em torno de -58°C , enquanto que a do nanocompósito é de -50°C . O aumento da T_g nos nanocompósitos é em grande parte devido à diminuição da mobilidade da cadeia molecular da borracha natural vulcanizada com a adição das nanopartículas de NZF, ou seja, o NZF não é só fisicamente misturado com BN (crepe), mas interage com as cadeias moleculares da BN ^[168].

A Tabela 5.10 lista as temperaturas T_g obtidas através das técnicas de DSC e DMA. É possível observar uma diferença entre os valores obtidos para as diferentes técnicas. A técnica de DMA é, na maioria dos casos, mais sensível para o estudo de transições vítreas do que o DSC convencional ^[169].

Tabela 5.10. Temperatura T_g obtida através das técnicas de DSC e DMA.

Amostra	T_g ($^\circ\text{C}$) DSC	T_g ($^\circ\text{C}$) DMA
BN	- 57,1	-58,00
1 phr NZF	- 56,7	-48,70
2 phr NZF	- 56,8	-51,18
3 phr NZF	- 57,0	-51,00
4 phr NZF	- 57,0	-49,90
5 phr NZF	- 56,6	-50,08
10 phr NZF	- 56,6	-49,00

A Figura 5.43 mostra o logaritmo da $\tan \delta$ em função da temperatura para os nanocompósitos contendo diferentes concentrações de nanopartículas. O pico de amortecimento, relacionado à T_g (pico α) é observado ao redor de -50°C . Outros dois picos são observados, os quais são denominados de β e γ , respectivamente. Tal fenômeno também pode ser observado na análise de DSC, onde ocorre em torno de -58°C , onde é definida a temperatura de transição vítrea (T_g).

O pico β está posicionado em torno de -80°C , o qual está associado a movimentos locais na cadeia (de grupos laterais, por exemplo). Na região do pico γ , em torno de -90°C , os segmentos de cadeia estão congelados, enquanto o movimento de grupos laterais se torna possível devido aos defeitos de empacotamento ou configuração nos estados vítreo e cristalino. O pico γ pode estar relacionado aos seguintes tipos de movimentos: movimentos de grupos laterais na fase amorfa e cristalina, rotação de grupos finais, defeitos cristalinos, movimentos na cadeia principal de grupos ou segmentos curtos e separação de fase de impurezas ou diluentes ^[122].

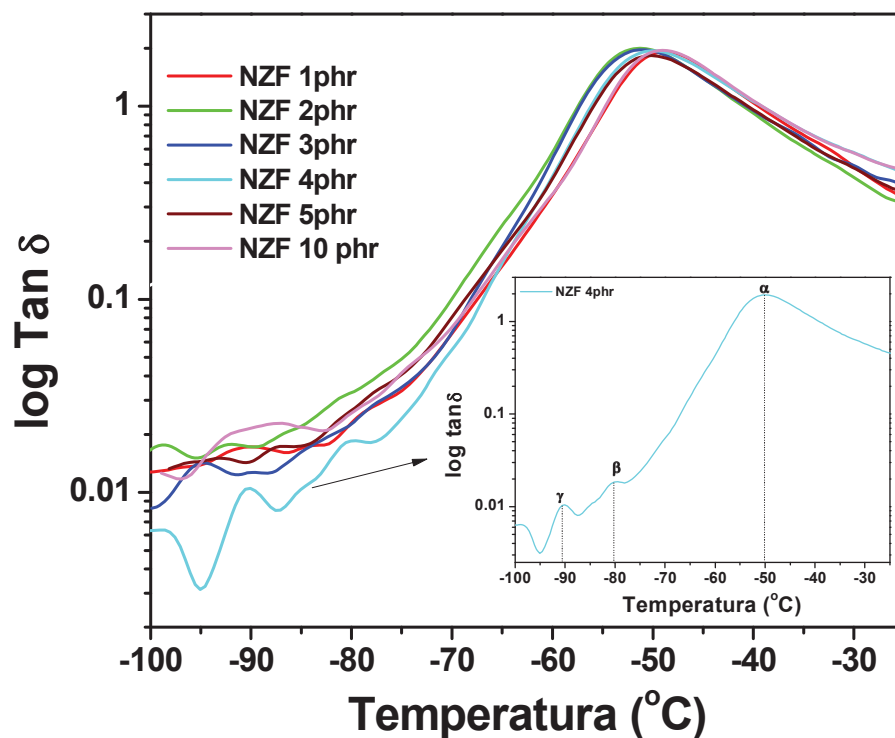


Figura 5.43. Logarítmo da $\tan \delta$ obtidos para os nanocompósitos no intervalo de -100 a -25°C.

A Tabela 5.11 mostra temperatura de pico α , β e γ para os nanocompósitos contendo diferentes concentrações de nanopartículas de NZF.

Tabela 5.11. Temperatura α , β , γ para os nanocompósitos.

Amostra	$T_{\text{pico } \alpha} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{pico } \beta} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{pico } \gamma} (^{\circ}\text{C})$
1 phr NZF	- 49,32	-84,03	90,81
2 phr NZF	-52,00	-92,1	-98,75
3 phr NZF	-52,13	-89,64	-95,25
4 phr NZF	-50,97	-80,37	-90,34
5 phr NZF	-50,42	-87,35	-93,14
10 phr NZF	-49,20	-	-90,17

5.4.4 Estudo do comportamento magnético dos nanocompósitos

As curvas de histerese, obtidas a temperatura ambiente, da borracha natural vulcanizada e nanocompósitos são mostradas na Figura 5.44(a) e 5.44(b), respectivamente. A borracha natural vulcanizada apresenta comportamento semelhante às nanopartículas de NZF, porém os parâmetros magnéticos obtidos (μ_i , H_c , M_s e M_R) possuem magnitude muito pequena quando comparados às nanopartículas de NZF e nanocompósitos.

De acordo com a Figura 5.44(a), a borracha natural vulcanizada não apresenta a histerese magnética fechada, como observado no primeiro quadrante do gráfico. Tal fenômeno ocorre, pois quando o campo magnético é aplicado a borracha natural vulcanizada não ocorre o completo alinhamento dos momentos magnéticos e em consequência o material não apresenta uma magnetização de saturação. Em contrapartida, todos os nanocompósitos estudados apresentam a histerese magnética fechada, como observado no primeiro quadrante da Figura 5.44(b). De acordo com a Fig. 5.44 (b), a adição das nanopartículas à borracha natural promove aos nanocompósitos características paramagnéticas, indicando que a característica paramagnética das nanopartículas são mantidas nos nanocompósitos. Os parâmetros da curva de histerese como a magnetização de saturação (M_s), campo de coercivo (H_C), magnetização remanescente (M_R) e permeabilidade inicial (μ_i) são listados na Tabela 5.12.

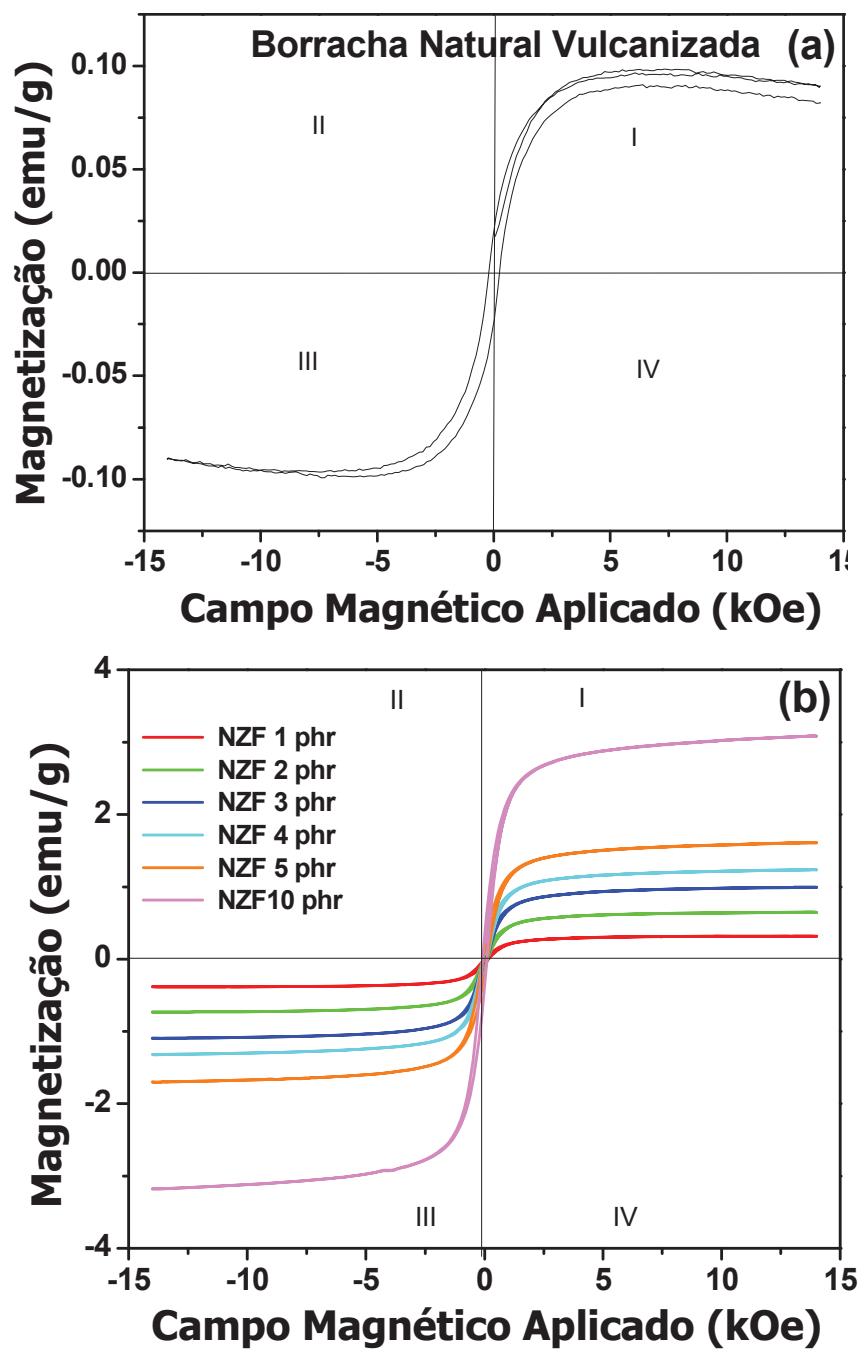


Figura 5.44. Curva de histerese magnética, obtidas à temperatura ambiente, da (a) borracha natural vulcanizada e (b) dos nanocompósitos contendo diferentes concentrações (phr) de NZF.

Tabela 5.12. Parâmetros magnéticos dos nanocompósitos e borracha natural vulcanizada.

Phr de NZF	μ_i	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_R (emu/g)
0	$4,435 \times 10^{-5}$	- 227,1	0,090	0,022
1	$2,600 \times 10^{-4}$	4,440	0,320	-0,014
2	$5,300 \times 10^{-4}$	-57,76	0,648	0,011
3	$8,132 \times 10^{-4}$	-66,65	0,990	0,031
4	$1,010 \times 10^{-3}$	-84,42	1,230	0,073
5	$1,290 \times 10^{-3}$	-84,42	1,600	0,085
10	$2,450 \times 10^{-3}$	-102,2	3,080	0,220

Uma das equações de misturas simples avaliada para simular os dados de magnetização de saturação do nanocompósitos ($M_{s(nanocompósito)}$) foi:

$$M_{s(nanocompósito)} = X_{(ferrita)} \times M_{s(ferrita)} + X_{BN} \times M_{sBN} \quad (5.2)$$

onde $X_{(ferrita)}$ e X_{BN} é a concentração de ferrita e borracha natural vulcanizada no nanocompósitos e $M_{s(ferrita)}$ e M_{sBN} é a magnetização de saturação da ferrita e da borracha natural vulcanizada, respectivamente.

De acordo com os resultados obtidos, a magnetização de saturação teórica dos nanocompósitos pode ser calculada usando uma equação de mistura simples do tipo ^[170]:

$$M_{s(nanocomposito)} = \left(\frac{M_2}{M_1} \right) \times M_{s(ferrita)} \quad (5.3)$$

onde $M_{s(nanocomposito)}$ é a magnetização de saturação do nanocomposito, $M_s (ferrita)$ é magnetização de saturação das nanopartículas de ferrita, M_1 é a massa total de uma determinada amostra de nanocomposito (nanopartículas + agentes vulcanizantes + borracha natural) e M_2 é a massa de nanopartículas de ferrita nesta amostra.

A Figura 5.45 mostra um gráfico de comparação entre os dados teóricos obtidos para os nanocompositos contendo de 1 a 10 phr de nanopartículas, comparado com o valor experimental, calculado através das equações 5.2 e 5.3.

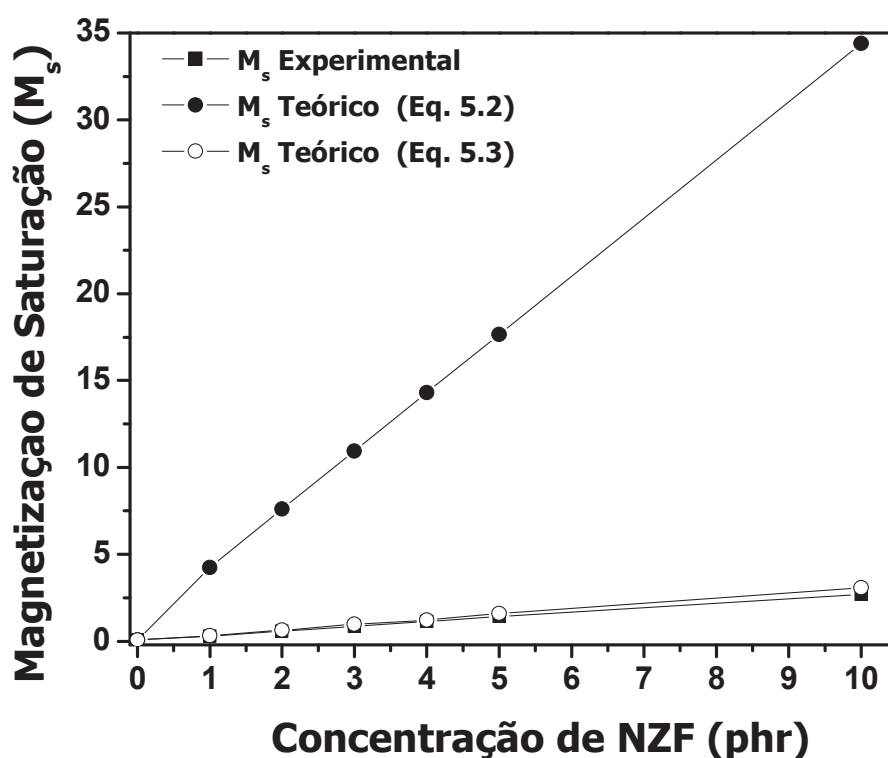


Figura 5.45. Comparação entre os dados experimentais e simulação teórica através das equações 5.2 e 5.3 para os nanocompositos com diferentes concentrações de nanopartículas.

A diferença entre os valores teóricos (Eq. 5.3) e experimentais é em média de cerca de 8%, indicando uma boa concordância com o valor experimental. Os valores obtidos indicam uma interação de pequena magnitude das nanopartículas paramagnéticas com a matriz elastomérica ^[171]. A Eq. 5.2 utilizada para o cálculo de M_s não conduz a resultados satisfatórios, pois os valores obtidos possui uma diferença significativa dos valores experimentais.

5.4.5 Análise do comportamento elétrico e dielétrico dos nanocompósitos

As Figuras 5.46(a) e (b) mostram os diagramas de impedância, normalizados pelo fator geométrico, da borracha natural e nanocompósito à temperatura ambiente com aplicação pressão (0,3 kgF/m) e com pressão mínima, respectivamente. Pode-se verificar, no diagrama de impedância, tanto para a borracha natural quanto para os nanocompósitos, uma reta deslocada da origem que desenvolve um ângulo próximo de 90° com eixo da impedância real (Z'). Também, pode-se identificar uma maior magnitude nos valores de impedância imaginária (Z'') para as medidas realizadas com aplicação de pressão.

De acordo com as Figs. 5.46(a) e (b), o comportamento observado para os nanocompósitos e borracha natural é de material puramente capacitivo. A impedância de um capacitor representado no diagrama de Nyquist, ver Tabela 4.4, gera uma reta paralela ao eixo negativo da impedância. Tal comportamento era esperado, pois os materiais isolantes apresentam os elétrons de valência rigidamente ligados aos seus átomos, então, pode-se dizer que os portadores de carga elétrica não têm facilidade de movimento. As cargas são conservadas na região onde surgem. A ausência de portadores de carga livres característico dos materiais isolantes, como a borracha, faz deste material um clássico dielétrico e para o qual a orientação de dipolos só gera um campo elétrico adicional.

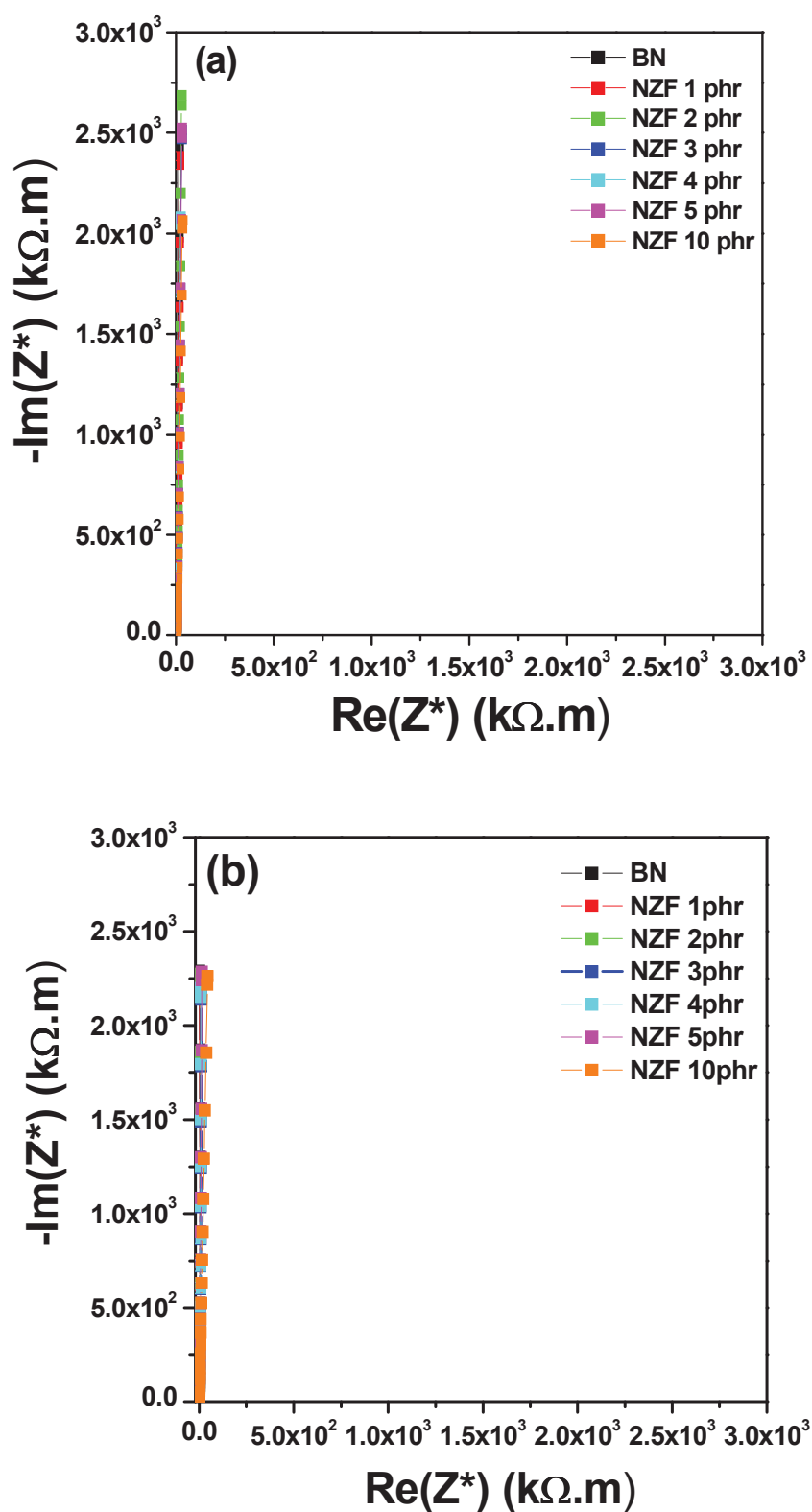


Figura 5.46. Diagrama de impedância da borracha natural e nanocompósitos à temperatura ambiente. (a) com aplicação de um torque de 0,3kgF/m e (b) sem aplicação de torque.

A Figura 5.47 mostra a permissividade real (ϵ') em função da frequência, à temperatura ambiente, para a borracha nat ural e nanocompósitos.

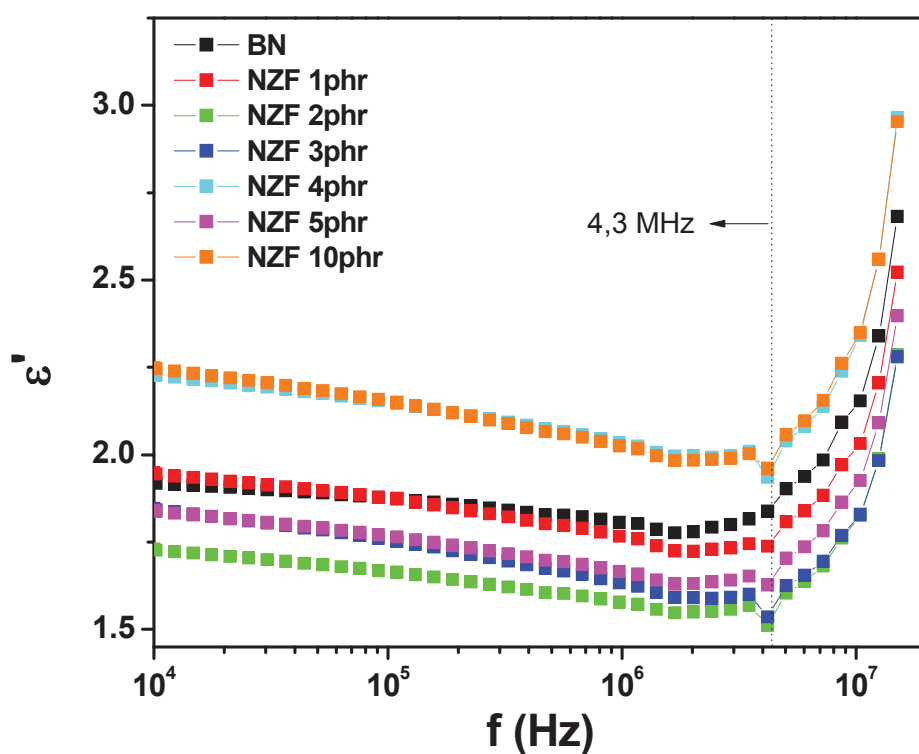


Figura 5.47. Permissividade real (ϵ') em função do logaritmo da frequência para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos.

O aumento da permissividade em baixas frequências pode ocorrer devido a dois mecanismos, sendo eles: (i) o acúmulo de carga nas interfaces do material e a (ii) mobilidade dos segmentos moleculares^[172,173]. Tal fenômeno não pode ser observado nos materiais analisados.

A partir de 4 MHz passa a ocorrer fenômenos de dispersão em todas as amostras analisadas. A dispersão em altas frequências pode ser atribuída a baixa condutividade na camada superficial dos grãos de ferrita ^[159]. O aumento da quantidade de material condutor na matriz polimérica tem grande influência nas propriedades dielétricas dos nanocompósitos poliméricos. Nos nanocompósitos contendo 4 e 10 phr de nanopartículas é possível observar um aumento da permissividade dielétrica real ϵ' , quando compara com a borracha natural e os demais nanocompósitos.

A Figura 5.48 mostra a permissividade imaginária (ϵ'') em função da frequência, à temperatura ambiente, para a borracha natural e nanocompósitos. A permissividade real e imaginária são influenciadas pelo conteúdo de partícula e frequência. Em geral, ϵ' e ϵ'' aumentam à medida que aumenta o conteúdo de carga no nanocompósito. Para regiões de alta frequências é possível observar um fenômeno de relaxação que no caso de ϵ' é dificilmente notado, mas para ϵ'' é claramente distinto e exibe um máximo em torno de 4 MHz ^[174].

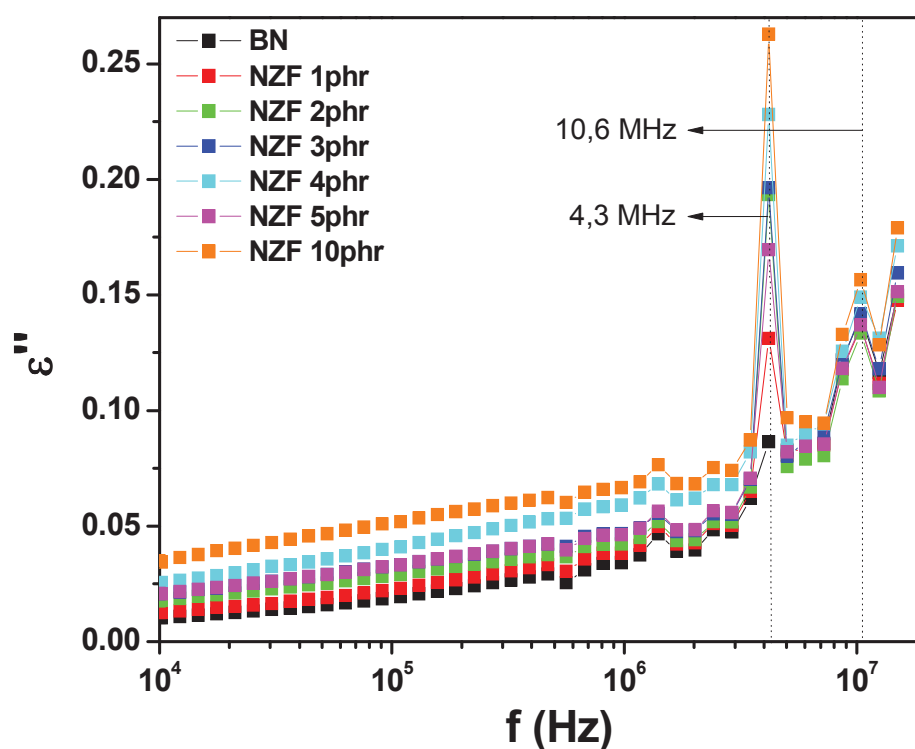


Figura 5.48. (a) Permissividade imaginária (ϵ'') em função do logaritmo da frequência para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos.

De acordo com a Fig. 5.48, abaixo de 3 MHz o fenômeno observado é devido a fenômenos de condutividade. É possível observar dois processos de relaxação, os quais podem ser atribuídos a α -relaxação em torno de 10,6 MHz (o pico de alta frequência) e ao processo de modo normal em torno de 4,3 MHz (alta temperatura, o pico de baixa frequência). O pico referente à α -relaxação está relacionado à dinâmica de transição vítrea de homopolímeros (relaxamento principal). É possível observar a presença de um segundo pico em menor frequência ao lado do pico de relaxação principal, atribuído ao modo normal de relaxação [175, 176].

O processo de relaxação normal é considerado um processo dielétrico lento, observado em torno de 4,3 MHz, está relacionado à flutuação e orientação do vetor polarização “end-to-end” da cadeia, considerando que o relaxamento principal resulta do movimento segmentar. Tal relaxação é cooperativa e envolve toda a cadeia polimérica [177,175].

A Figura 5.49 mostra a tangente das perdas ($\tan \delta$) da borracha natural vulcanizada e nanocompósitos em função da frequência.

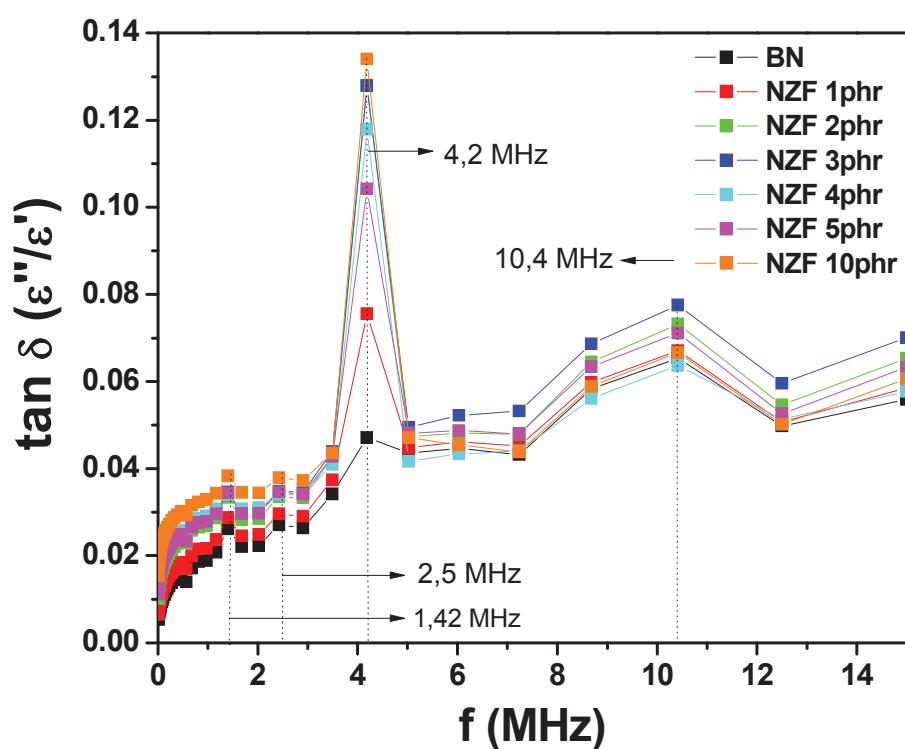


Figura 5.49. Tangente das perdas ($\tan \delta$) em função da frequência de medida para a borracha natural e nanocompósitos.

O picos identificados na Fig. 5.49 estão localizados em intervalos de frequência semelhantes aos da Fig. 5.48, os quais estão relacionados com o processos de perda dielétrica da borracha natural vulcanizada e nanocompósitos. O pico em torno de 4,3 MHz pode ser atribuído ao modo normal de relaxação, onde as cadeias poliméricas possuem componentes de dipolos alinhados em paralelo em torno de cadeia, apresentam a α (ou principal) relaxação, a qual pode estar associada à transição vítrea, ao movimento segmentar e a relaxações secundárias em polímeros. É considerada como local e pode abranger apenas algumas unidades de repetição.

A Figura 5.50 mostra uma evolução complexa da permissividade real (ϵ'') em função da permissividade imaginária (ϵ'), à temperatura ambiente, para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos. As curvas obtidas para os diferentes materiais estudados possuem comportamento semelhante, com pequena diferença no grau de inclinação da reta em regiões de pequena dispersão (altas frequência). A borracha natural e nanocompósitos, contendo de 1, 2, 3 e 5 phr, apresentam uma pequena variação da permissividade imaginária (ϵ') até 4 MHz. Para os nanocompósitos contendo 4 e 10 phr esse fenômeno acontece até cerca de 1,7 MHz. Para frequências inferiores a borracha natural e nanocompósitos apresentam comportamento dispersivo.

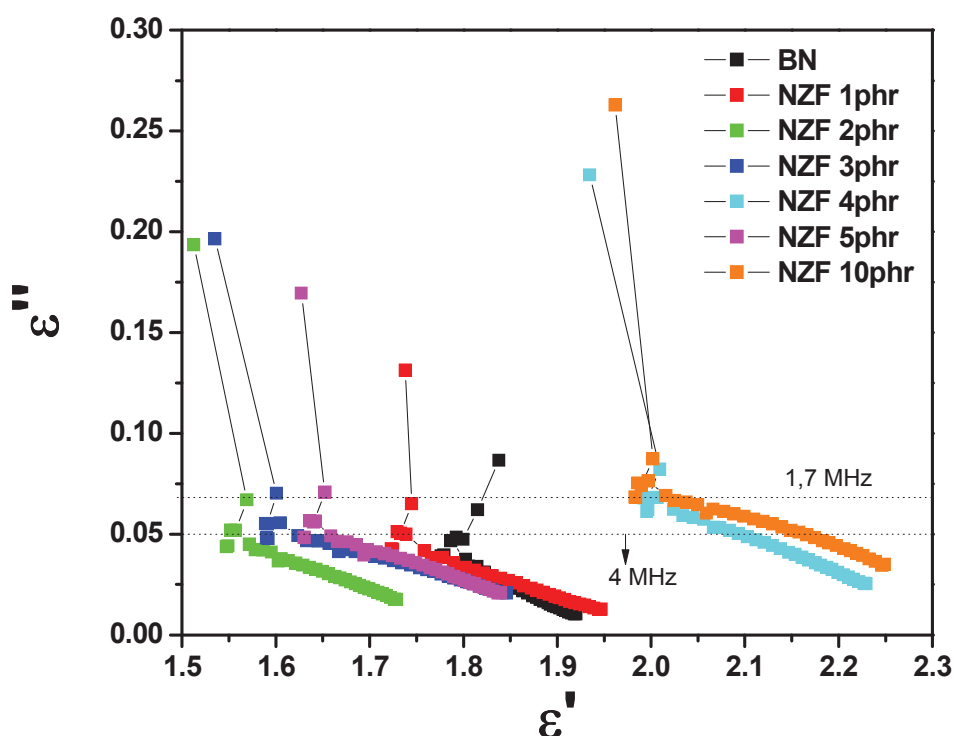


Figura 5.50. (a) Permissividade real (ϵ') em função da permissividade imaginária (ϵ'') para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos.

A Figura 5.51 mostra a evolução da componente imaginária do módulo elétrico para a borracha natural e nanocompósitos, em função da frequência de medida, calculada pela equação (4.38). No intervalo de frequência investigado, observa-se que a curva da componente imaginária do módulo elétrico apresenta comportamento semelhante para a borracha natural vulcanizada e nanocompósitos. A função elétrica $M''(\omega)$ está associada a fatores de dissipação de energia. Portanto, quando um campo elétrico alternado é aplicado a um material polimérico, a carga elétrica em íons ou em moléculas e segmentos poliméricos polares tende a orientar-se. Tal orientação envolve deslocamentos em meio viscoso e também movimentos cooperativos com moléculas circundantes. É difícil separar a contribuição iônica e a contribuição dipolar do processo total de dissipação de energia durante o movimento de carga ^[178].

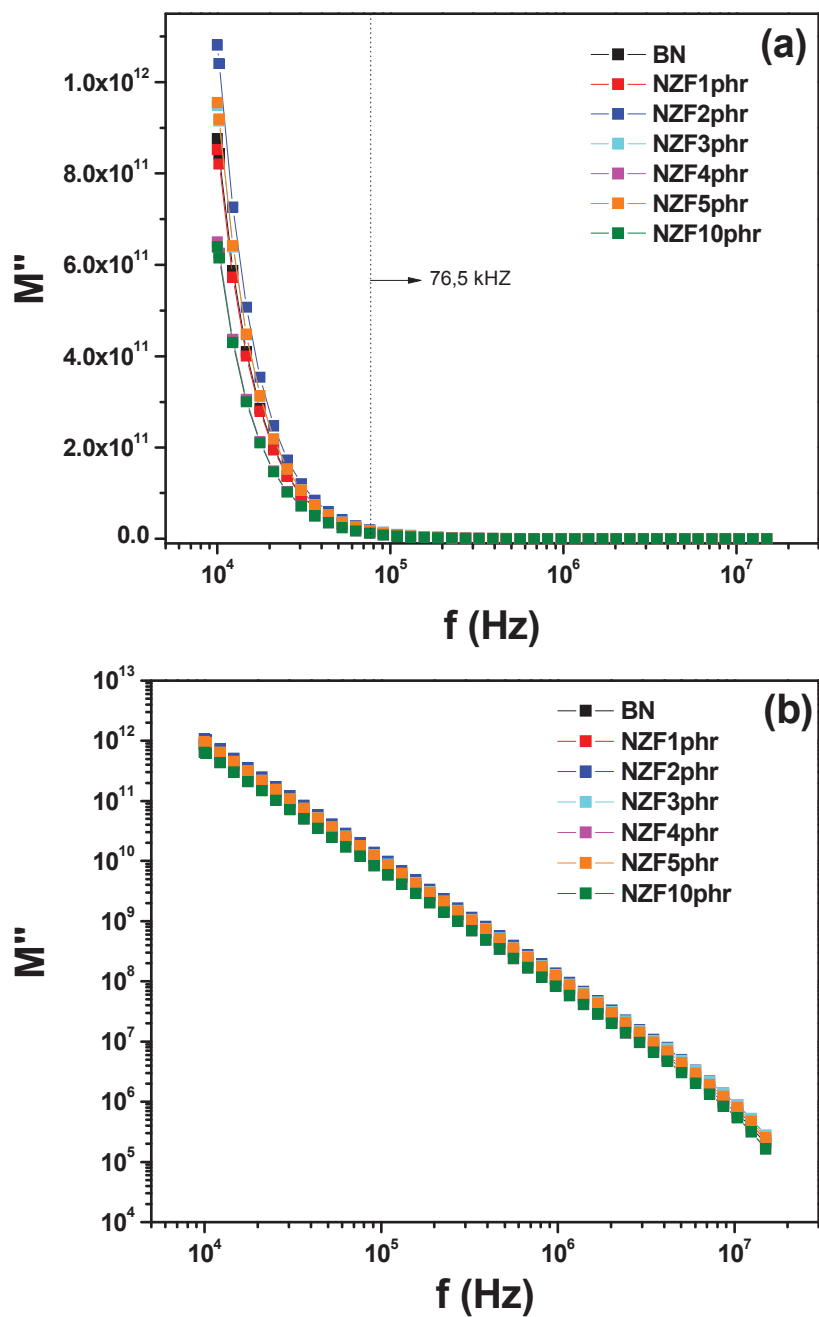


Figura 5.51. (a) Componente imaginária do módulo elétrico em função do logaritmo da frequência. (b) Logaritmo da componente imaginária do módulo elétrico em função do logaritmo da frequência.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO

O Método Poliol Modificado mostrou-se eficaz para a preparação das nanopartículas do óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, pois foi possível obter partículas monofásicas, cristalinas e em escala nanométrica.

Utilizando o método de mistura em misturador de câmara aberta dos materiais no estado sólido e posterior prensagem a quente foi possível obter nanocompósitos na forma de filmes (2 μm de espessura) e membranas (1,5 mm de espessura).

Através dos ensaios de espectroscopia de absorção na região do infravermelho pode-se observar que não há diferenças significativas nas bandas características da borracha natural vulcanizada sem adição de nanopartículas em comparação com os dados obtidos para os nanocompósitos. Tal fenômeno é observado devido ao fenômeno de encapsulamento ou a elevada quantidade de borracha natural presente nos nanocompósitos, quando comparados à nanopartículas, a qual possui concentração máxima de 10 phr.

Os difratogramas de raios X dos nanocompósitos apresentam um halo de difração característico de material amorfo, no caso borracha natural, e também linhas de difração características das nanopartículas. A adição das nanopartículas de NZF promove um aumento do grau de cristalinidade da borracha natural vulcanizada.

O estudo térmico das amostras mostra que a borracha natural sofre uma pequena alteração na estabilidade térmica com adição das nanopartículas. O aumento do grau de cristalinidade nos nanocompósitos promove alterações no comportamento térmico e mecânico quando comparado a borracha natural vulcanizada.

A análise de comportamento magnético mostra que as nanopartículas de NZF possuem comportamento paramagnético. Tal comportamento também é observado nos nanocompósitos desenvolvidos. Uma equação de misturas pode ser aplicada para validação do parâmetro magnético M_s .

O comportamento elétrico e dielétrico dos nanocompósitos e borracha natural vulcanizada, preparados neste trabalho, podem ser considerados como sendo capacitivo. Fenômenos de polarização observados são aqueles associados a segmentos poliméricos polares envolvendo fenômenos de relaxação normal e de α -relaxação.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DOAN, T. T. L.; GAO, S.-L.; MÄDER E.. Jute/Polypropylene Composites I. Effect of Matrix Modification. **Compites Science and Technology**, v. 66, p. 952-963, 2006.
- [2] VENDRUSCOLO, M. A. **Estudo do comportamento de materiais compósitos fibrosos para aplicação como reforço de base de fundações superficiais**. 2003. 248f. Tese (Pós-Graduação em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2003.
- [3] MOTOMATSU, M.; TAKAHASHI, T.; NIE, H-Y.; MIZUTANI W.; TOKUMOTO, H. Microstructure study of acrylic polymer-silica nanocomposite surface by scanning force microscopy, **Polymer**, v. 38, p. 177-182, 1997.
- [4] FRISCH, H. L.; MARK E. J. Nanocomposites prepared by threading polymer chains through zeolites, mesoporous silica, or silica nanotubes. **Chemical Materials**, v. 8, p. 1735-1738, 1996.
- [5] MENEGHETTI, P.; QUTUBUDDI, S. Synthesis, thermal properties, and applications of polymer-clay nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 442, p. 74-77, 2006.
- [6] ARAÚJO, E. M.; MELO T. J. A.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D.; BARBOSA, Renata. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6. Parte 1: comportamento mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, n.1, p.38-45, 2006.
- [7] Disponível em: <http://www.iapar.br>. Acesso em 13 de novembro de 2010.
- [8] GONZÁLEZ, J. C.; VALENTÍN J. L.; ARROYO M.; SAALWÄCHTER, K.; LOPEZ-MANCHADO, M. A. Natural rubber/clay nanocomposites: Influence of poly(ethylene glycol) on the silicate dispersion and local chain order of rubber network. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 3493–3500, 2008.
- [9] DALL'ANTONIA, A. C.; MARTINS, M. A.; MORENO, R. M. B.; MATTOSO, L. H. C.; JOB, A. E.; FERREIRA, F. C.; GONÇALVES, P. S. Avaliação de Clones de Borracha Natural Crua por Ensaio Padrão e Análise Dinâmico-Mecânica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 239-245, 2006.
- [10] AGOSTINI, D. L. S.. **Caracterização dos constituintes do látex e da borracha natural que estimulam a angiogênese**. 2009. 101f. Dissertação (Mestrado em ciência e tecnologia de materiais), Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2009.
- [11] CARRAHER, C. E. **Polymer chemistry: an introduction**, 4th ed., p.348, 1996.

-
- [12] ASHBY, M. F. **Engenharia de Materiais**. v. 2. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.
- [13] BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [14] MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**, 2ed. Editora Edgard Blucher, 1999.
- [15] CALLISTER, W. D.. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ed. LTC, São Paulo, 2002.
- [16] FOITZIK, R. C.; KAYNAK, A; PEFFER, F. M. Application of soluble poly(3-alkylpyrrole) polymers on textiles. **Synthetic Metals**, v. 156, p. 637–642, 2006.
- [17] Disponível em: http://www.grantadesign.com/education/sciencenote.htm#_top. Acesso em 27 de fevereiro de 2011.
- [18] ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- [19] Disponível em: http://www.grantadesign.com/education/sciencenote.htm#_top. Acesso em: 25 de novembro de 2010.
- [20] Disponível em: <http://www.allsealsinc.com/allseals/Orings/or13.htm>. Acesso em: 25 de novembro de 2010.
- [21] WITITSUWANNAKUL, R.; RUKSEREE, K.; KANOKWIROON, K.; WITITSUWANNAKUL, D. A rubber particle protein specific for Hevea latex lectin binding involved in latex coagulation. **Phytochemistry**, v. 69, p. 1111–1118, 2008.
- [22] RIPPEL, M. M.; BRAGANÇA, F. C. Borracha natural e nanocompósitos com argila. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 818-826, 2009.
- [23] HASMA, H. Lipids associated with rubber particles and their possible role in mechanical stability of latex concentrates. **Journal of Natural Rubber Research**, v. 62, p. 105-114, 1991.
- [24] COCKBAIN, E. G.; PHILPOTT, M. W. Colloidal Properties of Latex. In: The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances. **Maclaren**, p. 73-95, 1963.
- [25] KONGKAEW, C.; LOYKULNANT, S.; CHAIKUMPOLLERT, O.; SUCHIVA, K. Creaming of Skim Natural Rubber Latex with Chitosan Derivatives. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 2, p. 1022-1031, 2009.

-
- [26] RIPPEL, M. M. **Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural**. 2005. 351f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Físico-Química) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química- UNICAMP – Campinas – SP, 2005.
- [27] MONTEVERDE, M. S.. **Comportamento de clones de seringueira quanto ao ataque de *tenuipalpus heveae baker* (acari: tenuipalpidae) e potencial de *euseius citrifolius denmark & muma* (acari: phytoseiidae) como seu predador**. 2006. 87f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.
- [28] GRISON, E. C.; HOINACKI, E.; MELLO, J. B. Curso de tecnologia da borracha. **Associação Brasileira de Química**, 263p, 1984.
- [29] BATEMAN, L.; MOORE, C. G.; PORTER, B.; SAVILLE, B. **“Vulcanization”**, in: The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances, cap.15, Bateman L. (ed.), Maclaren and Sons Ltd., London, 1963.
- [30] COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. Aspectos Históricos da Vulcanização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.
- [31]] DATTA, R. N. (Flexsys BV) - Rubber Curing Systems, ISBN 1-85957-326-6.
- [32] Disponível em: www.cenne.com.br. Acesso em: 27 de novembro de 2010.
- [33] Disponível em: [www.ee.pucrs.br/.../Ciência%20dos%20Materiais%20EP%20\(Eng.../Materiais%20poliméricos%20-%20Noções.ppt](http://www.ee.pucrs.br/.../Ciência%20dos%20Materiais%20EP%20(Eng.../Materiais%20poliméricos%20-%20Noções.ppt). Acesso em 13 de novembro de 2010.
- [34] BRANDUP, J.; IMMERGUT, E. H.. **Polymer Handbook**, 2ed. John Wiley & Sons, New York, 1966.
- [35] FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao magnetismo dos materiais**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.
- [36] BRITO, V. L. O. Ferritas Ni-Zn: Breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica. **Cerâmica**, v. 52, n. 221-231, 2006.
- [37] Disponível em: http://minerva.ufpel.edu.br/~egcneves/disciplinas/mte/caderno_mte/circ_mag_n.pdf. Acesso em 3 de março de 2011.

-
- [38] BUENO, A. R. **Síntese e caracterização da ferrita de Ni-Zn dopada com íons metálicos para aplicações em absorvedores de radiações eletromagnéticas**. 2003. 164f. Tese (Engenharia Metalúrgica e de Materiais), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2003.
- [39] OTHMER, K. **Magnetic Materials**, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., Interscience, v 12 pp737-771 1983.
- [40] BELEÑO, B. R. **Preparation And Characterization of Polyaniline-Based Magnetic Nanocomposites for EMI Shielding Applications**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Mecânica). Universidade de Porto Rico, Campus de Mayagüez, 2007.
- [41] DEKA, S.; JOY, P.A. Characterization of nanosized NiZn ferrite powders. synthesized by an autocombustion method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 100, p. 98–101, 2006.
- [42] PAULO, E. G.; PINHO, M. S.; LIMA, R. C.; GREGORI, M. L.; OGASAWARA, T. Compósitos de ferrita de Ni-Zn com policloropreno para utilização como materiais absorvedores de radar para a banda S. **Cerâmica**, v. 50, p. 161-165, 2004.
- [43] BEZERRA, M. J. O. S.; LIMA, U. R.; SILVA, E. M.; NASAR, R. S.; NASAR, M. C.; REZENDE, M. C. **Síntese de ferritas via método dos citratos precursores em diferentes atmosferas**. In: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2006.
- [44] GILLOT, B.; JEMMALI, F. Dependence of electrical-Properties in iron cobalt, iron zinc ferrites near stoichiometry on firing temperature and atmosphere. **Physical State Solid**, v.76, n.2, p.601-608, 1983.
- [45] YOUSIF, A. A.; ELZAIN, M. E.; SUTHERLAND, H. H.; Abdalla, M. H.; MANSOUR, S. F. A. Mossbauer and x ray diffraction investigation of Li-Ti ferrites. **Journal Physics Condensed Materials**, v.6, n.29, p.5717-5724, (1994).
- [46] BHISE, B. V.; DONGARE, M. B.; PATIL, S. A.; SAWANT, S. R.; MATER, J. X-ray infrared and magnetization studies on Mn substituted Ni-Zn ferrites. **Materials Science. Letters**, v.10, p.922, 1991.
- [47] Disponível em: <http://ciencia.hsw.uol.com.br/imas4.htm>. Acesso em 13 de outubro de 2010.
- [48] WALLACE, J. L. Broadband Magnetic Microwave Absorbers: Fundamental Limitations, **IEEE Transactions on Magnetic**, v. 29, n. 6, p 4209-4214, 1993.

-
- [49] M. R. Anantharaman, K. Malini, S. Sindhu, et al. **Tailoring magnetic and dielectrics properties of rubber ferrite composites containing mixed ferrites.** *Bulletin of Material Science*, v. 24, n. 6, p. 623-631, (2001).
- [50] YIN, G.; LIAO, S. Permeability and Permittivity Spectra of Co Substituted Ni Ferrites. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 27, n. 6, p. 5459-5461, 1991.
- [51] MUSAL, M.; BUSH, G. G. Validation of Mixture Equations for Dielectric Composites. **Journal Applied Physics**, v. 63, n. 8, p. 3768-3770, 1998.
- [52] SAMPATH, S. K.; KANHERE, D. G.; PANDEY, R. Electronic structure of spinel oxides: zinc aluminate and zinc gallate. **Journal Physics: Condensed Materials**, v. 11, p. 3635-3644, 1999.
- [53] WEST, A. R. **Solid State Chemistry and its applications.** John Wiley & Sons Ltd, 1995.
- [54] COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn-Sm. **Cerâmica**, v. 49, p. 168-173, 2003.
- [55] RANE, K. S.; VERENKAR, V. M. S.; SAWANT, P. Y. Hydrazine method of synthesis of c - Fe_2O_3 useful in ferrites preparation. Part IV preparation and characterization of magnesium ferrite, MgFe_2O_4 from c - Fe_2O_3 obtained from hydrazinated iron oxyhydroxides and iron(II) carboxylato-hydrazinates. **Journal Material Science - Materials Electronic**, v. 10, p. 133-140, 1999.
- [56] PAULO, E. G. **Síntese e caracterização de ferrita de níquel e zinco nanocristalina por combustão, para aplicação em compósito elastomérico absorvedor de microondas.** 2006. 103f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2006.
- [57] ALBUQUERQUE, A. S.; ARDISON, J. D.; MACEDO W. A. A. Nanosized powders of NiZn ferrite: Synthesis, structure, and magnetism. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n 9, p. 4352-4357, 2000.
- [58] PYUN, S. I.; BAEK, J. T. Microstructural Dependence of Permeability and Permeability Spectra in Ni-Zn Ferrites. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 64, n. 4, p. 602-605, 1985.
- [59] ABO, A. M.; ATA, E.; NIMR, M. K. Conduction mechanism of $\text{BaCO}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 202, p. 397-404, 1999.
- [60] ABDULLAH, M. H.; YUOSOFF, A. N. Complex impedance and synthesis properties of an Mg-Zn ferrite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 233, p. 129-135, 1996.

-
- [61] EL-SAADAWY, M. Dc conductivity for hexaferrites of the $\text{Zn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Ba}_1\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ system. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 219, p. 69-72, 2000.
- [62] EL HITI, M. A.; EL ATA, A. M. Semiconductivity in $\text{Ba}_2\text{Ni}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ y type hexaferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 195, p. 667-678, 1999.
- [63] ALBUQUERQUE, A. S.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A. A. A study of nanocrystalline NiZn-ferrite- SiO_2 synthesized by sol-gel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 192, p. 277-280, 1999.
- [64] ANILKUMAR, P. S. Low temperature synthesis of $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder and its characterization. **Materials Letters**, v. 27, p. 293-296, 1996.
- [65] DIAS, A.; MOREIRA, R. L. Chemical, mechanical and dielectric properties after sintering of hydrothermal nickel-zinc ferrites. **Materials Letters**, v. 39, p. 69-76, 1999.
- [66] XUAN, Y.; LI, Q.; YANG, G. Synthesis and magnetic properties of Mn-Zn ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 312, p. 464-469, 2007.
- [67] COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização. **Cerâmica**, v. 49, p. 133-140, 2003.
- [68] FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer sizes by the Polyol Process. **Journal Materials Education**, v.13, p. 79-94, (1999).
- [69] VIVEKANANGHAN, S.; VENKATESWARLU, M.; SATYANARAYANA, N. Effect of ethylene glycol on polyacrylic acid based combustion process for the synthesis of nano-cristalline nickel ferrite (NiFe_2O_4). **Materials Letters**, v. 58, p. 2717-2720, 2004.
- [70] XU, Y.; HUANG, G.; LONG H. Synthesis of lanthanum aluminate via the ethylenediaminetetraacetic acid gel route. **Ceramics International**, v. 29, p. 837-840, 2003.
- [71] PENG, R.; XIA, C.; FU, Q.; MENG, G.; PENG, D. Sintering and Electrical Properties of Powders $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$ Prepared by Glycine-Nitrate Process. **Materials Letters**, v. 56, p. 1043-1047, 2002.

-
- [72] SUN, Y.; YIN, Y.; MAYERS, B. T.; HERRICKS, T.; XIA, Y. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO_3 with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly (vinyl pyrrolidone), **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 11, p. 4736-4745, 2002.
- [73] FELDMAN C. Polyol - Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials, **Solid State Science**, v. 7, p. 868-873, 2005.
- [74] VIVEKANANGHAN, S.; VENKATESWARLU, M.; SATYANARAYANA, N. Effect of Ethylene Glycol on Polyacrylic Acid based Combustion Process for the Synthesis of Nano-cristalline Nickel Ferrite (NiFe_2O_4), **Materials Letters**, v. 58, p. 2717-2720, 2004.
- [75] XU, Y.; HUANG, G.; LONG, H. Synthesis of Lanthanum Aluminate via the Ethylenediaminetetraacetic Acid Gel Route, **Ceramics International**, v. 29, p. 837-840, 2003.
- [76] CAMILLO, E. C.; CONSTANTINO, C. J. L.; TERUYA, M. Y. Dependence of the Electrical Conductivity and Elastomeric Properties on Sample Preparation of Blends of Polyaniline and Natural Rubber. **Journal of applied Polymer Science**, v. 97, n. 4, p. 1498-1503, 2005.
- [77] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.
- [78] VENDRUSCOLO, M. A. **Estudo do comportamento de materiais compósitos fibrosos para aplicação como reforço de base de fundações superficiais**. 2003. 224f. Tese (Doutorado em engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- [79] LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; MALTA, O. M. L.; SILVA S. M. L. Efeito do tipo e do teor de argila na estabilidade térmica de compósitos de PET. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.5.3, p. 05-11, 2010.
- [80] PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.. Guimarães. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 136-140, 2006.
- [81] SHI, G.; ZHANG, M. Q.; RONG, M. Z. Sliding wear behavior of epoxi containing nano- Al_2O_3 . particles with different pretreatments. **Wear**, v. 256, n.11-12, p.1072-1081, 2004.
- [82] COSTA, A. D.. **Estudo do comportamento mecânico in vitro de dois compósitos restauradores odontológicos contendo nanopartículas**. 2007. 131f. Dissertação

(Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

- [83] GUPTA, S. C.; AGRAWAL, C.; KUMAR, M.V. Design of a Single Layer Broadband Microwave Absorber Using Cobalt-Substituted Barium Hexagonal Ferrite. **IEEE Microwave Theory and Techniques Society**, p. 317-320, 1992.
- [84] PINHO, M. S.; LIMA, R. C.; SOARES, B. G.; NUNES, R. C. R. Avaliação do Desempenho de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética por Guia de Ondas, **Polímeros**, v. 9, n. 4, p. 23-26, 1999.
- [85] QIU, J.; ZHANG, Q.; MU, G. Effect of Aluminum Substitution on Microwave Absorption Properties of Barium Hexaferrite, **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 103905-1-103905-5, 2005.
- [86] ESTEVES, A. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.
- [87] ORIAKHI, C. O. Polymer Nanocomposition Approach to Advanced Materials. **Journal Chemical Education**, v. 77, n. 9, p. 1138-1146, 2000.
- [88] SANCHEZ, C.; JULIÁN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Journal Materials Chemistry**. v. 15, p. 3559-3592, 2005.
- [89] SANCHEZ, C.; SOLLER-ILLIA, G. J. D. A. A.; RIBOT, F.; LALOT, T.; MAYER, C. R.; CABUIL, V. Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from funcional nanobuilding blocks. **Chemistry Materials**, v. 13, n. 10, p. 3061-3083, 2001.
- [90] CROSBY, A. J.; LEE, J. Y. Polymer nanocomposites: the "nano" effect on mechanical properties. **Polymer Reviews**, v. 47, p. 217-229, 2007.
- [91] CASTRO, C.; RAMOS, J.; MILLÁN, A.; GONZÁLEZ-CALBET, J.; PALACIO, F. Production of magnetis nanoparticles in imine polymer matrixes. **Chemical Materials**, v. 12, n. 12, p. 3681-3688, 2000.
- [92] PEIXOTO, S. M. R. **Síntese e caracterização de nanocompósitos funcionais**. 2008. 156f. Dissertação (Mestrado em Ensino de Física e Química) - Universidade de Aveiro, Departamento de Química, Portugal, 2008.
- [93] PIERRI, J. J.; MAESTRELLI, S. C.; PALLONE, E. M. J. A.; TOMASI, R. Dispersão de nanopartículas de ZrO_2 visando produção de nanocompósitos de ZrO_2 em matriz de Al_2O_3 . **Cerâmica**, v. 51, p. 08-12, 2005.

-
- [94] ANANTHARAMAN, M. R.; MALINI, K.; SINDHU, S. Tailoring magnetic and dielectrics properties of rubber ferrite composites containing mixed ferrites. **Bulletin of Material Science**, v. 24, n. 6, p. 623-631, 2001.
- [95] MALINI, K. A.; MOHAMMED, E. M.; SINDHU, S.; JOY, P. Magnetic and processability studies on rubber ferrite composite based on natural rubber and mixed ferrite. **Journal of Material Science**, v. 36, n. 23, p. 5551-5557, 2001.
- [96] SIMÕES, A. N.; VIEIRA, D. A.; SILVA, M. C.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Obtenção de Ferritas Ni-Zn por reação de combustão e método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.4.2, p. 26-31, 2009.
- [97] JOHNSON, M. T.; VISSER, E. G. A coherent model for complex permeability in polycrystalline ferrites. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 26, n. 5, p. 1987- 1989, 1990.
- [98] MOHAMAD, N.; MUCHTAR, A.; GHAZALI, M. J.; DAHLAN, H. M.; AZHARI, C.H. Epoxidised natural rubber - alumina nanoparticle composites (enran): effect of filler loading on the tensile properties. **Solid State Science and Technology**, v. 17, n. 2, p.133-143, 2009.
- [99] MOHAMAD, N.; MUCHTAR, A.; GHAZALI, M. J.; HJ. MOHD, D.; AZHARI, C. H. The Effect of Filler on Epoxidised Natural Rubber-Alumina Nanoparticles Composites. **European Journal of Scientific Research**, v. 24, n..4, pp.538-547, (2008).
- [100] FIEVET, F.; LAGIER, J. P; FIGLARZ, M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. **Materials Research Bulletin**, v. 32-33, p. 29-34, 1989.
- [101] NOBRE, M. A. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A, Synthesis and sintering of ultra fine NaNbO_3 powder by use of polymeric precursors. **Materials. Letters**, v. 28, n. 1-3, p. 215-220, 1996.
- [102] BELLUCCI, F. S.. **Caracterização dielétrica de partículas nanométricas e nanoestruturadas de óxido de niobato da família tetragonal tungstênio bronze com estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$** . Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, (2009).
- [103] SALMAZO, L. O.; LIMA, A. R. F.; BELLUCCI, F. S.; GOUVÊA, D.; LANFREDI. S.; NOBRE, M. A. L. **Análise estrutural e de crescimento de cristalito de ferrita com estequiometria $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizada via método polioli modificado**. 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 12p, 2008.

-
- [104] CARDOSO, A. L. H.; CARDOSO, A.; GALEMBECK, F. Obtenção e caracterização de látex copolímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 32-36, 1992.
- [105] MACOSKO, C. W. **Rheology Principles, Measurements and Applications**. Wiley-VCH, New York, 1994.
- [106] CHEREMISINOFF, N. P. **An Introduction to Polymer Rheology and Processing**. CRC Press, Boca Raton, 1993.
- [107] GUERRA, B. B.; C. FURTADO, R. G.; COUTINHO, F. B. Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, n.4, p.289-294, 2004.
- [108] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley & Sons, 1974.
- [109] ROJAC, T.; KOSEC, M.; SEGEDIN, P.; MALIC, B.; HOLC, J. The Formation of a Carbonate Complex During the Mechanochemical Treatment of a $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ Mixture. **Solid State Ionics**, v.177, p.2987–2995, 2006.
- [110] NAKAMOTO, K. **Infrared spectra of organic and coordination compounds**. New York: John Wiley & Sons, 3^o ed., 1977.
- [111] MACHADO, G.; DENARDINA, E. L. G.; KINAST, E. J.; GONÇALVES, M. C.; LUCA, M. A.; TEIXEIRA, S. R.; SAMIOSA, D. Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. **European Polymer Journal**, v.41, p.129-138, 2005.
- [112] MAIA, A. O. G. **Sinterização de Nanopartículas de NiO por Gelatina Comestível**. 2005. 105f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, UFC, Fortaleza, 2005.
- [113] Jade 8 Plus, XRD Pattern Processing, Identification, **Materials Data, Inc.**, Copyright^(C) 1995-2007.
- [114] NICOLA, G. L. **Análise de superfícies fresadas por diferentes estratégias em aço ASI H13 endurecido**. 2008. Dissertação (Mestrado em Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, 2008.
- [115] CAVAROLO, Jr S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. ArtLiber, p. 31, São Paulo, Brasil, 2003.

-
- [116] BUTT, H. J. Electrostatic interaction in atomic force microscopy. **Biophys. Journal Biophysical Society**, v. 60, p. 777-785, 1991.
- [117] REIMER, L. **Transmission Electron Microscopy**. 4. ed., Berlin, Springer Verlag, 1997.
- [118] SILVA, R. P. **Estudos das propriedades de nanocompósitos de PVC em função das variáveis de processamento por injeção**. 2009. 77f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2009.
- [119] NOBRE, M. A. L. **Notas de Aula, Disciplina: Métodos Térmicos de Análise**. Progra de Pós-Graduação em Química IBILCE/UNESP, 2010.
- [120] ESCÓCIO, V. A.; MARTINS, A. F. M.; VISCONTE, L. Y.; NUNES, R. C. R. Efeito do Envelhecimento nas Propriedades Mecânicas e Dinâmico-Mecânicas de Composições de Borracha Natural com Mica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 13-16, 2004.
- [121] SILVA, P. A. **Nanocompósitos de borrachas termoplásticas do tipo poli(estireno-b-butadieno-b-estireno)-SBS e poli (estireno-butadieno) – SSBR**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- [122] LISBÃO, A. S. **Estrutura e propriedades dos polímeros** – São Carlos: EdUFSCar, 2002.
- [123] Disponível em: <http://www.usm.edu/savinresearchgroup/courses/psc720/dma.pdf>. Acesso em 26 de Fevereiro de 2011.
- [124] MARINS, S. S. **Síntese de ferrita de manganês e zinco por moagem quimicamente assistida e calcinação**. 171f. 2005. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- [125] HAYASHI, Y.; PUZENKO, A.; BALIN, I.; RYABOV, Y. E.; FELDMAN, Y. Relaxation dynamics in glycerol-water mixtures. 2. Mesoscopic feature in water rich mixtures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p.9174-9177, 2005.
- [126] PETROVSKY, V.; MANOHAR, A.; DOGAN, F. Dielectric constant of particles determined by impedance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v.100, n.014102, 2006.
- [127] NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Dielectric Properties of $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ Ceramics at High Temperature. **Materials Letters**, v.47, p.362-366, 2001.
- [128] NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Impedance Spectroscopy Analysis of High-Temperature Phase Transitions in Sodium Lithium Niobate Ceramic. **Journal of Physics. Condensed Matter**, v.12, n.15, p.7833-7841, 2000.

-
- [129] BOUKAMP, B. A. **Equivalent circuit—EQUIVCRT Program-Users Manual**. *University of Twente – Holand*, v.3, p.97, 1989.
- [130] COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics. **Journal of Chemical Physics**, v.4, p.341, 1941.
- [131] DEBYE, P. Polar Molecules. **Chemical Catalogue Company**, New York, 1929.
- [132] ABRANTES, J. C. C.; LABRINCHA, J. A.; FRADE, J. R. Representations of impedance spectra of ceramics part I. Simulated study cases. **Materials Research Bulletin**, v.35, p.955-964, 2000.
- [133] Agilent Technologies Co. Ltd. **Impedance Measurement Handbook**. 126p, (2006).
- [134] REIS, A. V.; GUILHERME, M. R.; CAVALCANTI, O. A.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Synthesis and characterization of pH-responsive hydrogels based on chemically modified Arabic gum polysaccharide. **Polymer**, v.47, p.2023–2029, 2006.
- [135] HAYASHI, Y.; PUZENKO, A.; BALIN, I.; RYABOV, Y. E.; FELDMAN, Y. Relaxation dynamics in glycerol-water mixtures. 2. Mesoscopic feature in water rich mixtures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p.9174-9177, 2005.
- [136] ABRANTES, J. C. C.; LABRINCHA, J. A.; FRADE, J. R. Representations of impedance spectra of ceramics part I. Simulated study cases. **Materials Research Bulletin**, v.35, p.955-964, 2000.
- [137] REIS, A. V.; GUILHERME, M. R.; CAVALCANTI, O. A.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Synthesis and characterization of pH-responsive hydrogels based on chemically modified Arabic gum polysaccharide. **Polymer**, v.47, p.2023–2029, 2006.
- [138] DAMEZ, J. L.; CLERJON, S.; ABOUELKARAM, S.; LEPETIT, J. Dielectric behavior of beef meat in the 1–1500 kHz range: Simulation with the Fricke/Cole–Cole model. **Meat Science**, v.77, p.512–519, 2007.
- [139] CHANDRA BOSE, A.; BALAYA P.; THANGADURAI, P.; RAMASAMY, S. Grain size effect on the universality of AC conductivity in SnO₂. **Journal Physics Chemistry Solids**, v.64, p.659–663, 2003.
- [140] NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Impedance spectroscopy analysis of high-temperature phase transitions in sodium lithium Niobate ceramics. **Journal Physics: Condensed Materials**, v.12, p.7833–7841, 2000.

-
- [141] CRUZ, A. M.; RODRIGUES, A. C. M. Espectroscopia de impedância e microestrutura de vitrocerâmicas $\text{Li}_{1+x}[\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3]$ condutoras por íons lítio. **Cerâmica**, v.53, p.180-186, 2007.
- [142] AOKI, M.; CHIANG, Y. M.; KOSACKI, I.; LEE, L. J. R.; TULLER, H.; LIU Y. Solute Segregation and Grain-Boundary Impedance in High-purity stabilized Zirconia. **Journal American Ceramic Society**, v.79, n.5, p.1169 – 1180, 1996.
- [143] EL-SAYED, A. M. Influence of zinc content on some properties of Ni–Zn ferrites. **Ceramic International**, v. 28, p. 363, 2002.
- [144] WALDRON, R. D. Infrared spectra of ferrites. **Physical Review**, v. 99, n. 6, p. 1727-1735, 1955.
- [145] HEMEDA, O. M.; EL-ATI, A. B. D. Spectral studies of $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ at different soaking time, **Materials Letters**, v. 51, n. 1, p. 42-47, 2001.
- [146] HEMEDA, O. M. IR spectral studies of $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrites, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 281, n. 1, p. 36-41, 2004.
- [147] MAZEN, S. A.; ABDALLAH, M. H.; SABRAH, B. A. The Effect of Titanium on some physical-properties of CuFe_2O_4 . **Physical State. Solid. A**, v. 134, n. 1, p. 263-271, 1992.
- [148] KASAPOGLU, N.; BIRSOZ, B.; BAYKAL, A.; KOSEOGLU, Y.; TOPRAY, M.S. Synthesis and magnetic properties of octahedral ferrite $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. **Central European Journal of Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 270, 2007.
- [149] ALBUQUERQUE, A. S.; ARDISSON, J. D; MACEDO, W. A. A.; ALVES, M. C. M. Nanosized powders of NiZn ferrite: Synthesis, structure, and magnetism. **Journal of Applied Physics**, n. 9, v. 87, p. 4352-4357, 2000.
- [150] DEKA, S.; JOY, P.A. Characterization of nanosized NiZn ferrite powders synthesized by an autocombustion method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 100, p. 98–101, 2006.
- [151] NAM, J. H.; KIM, W. K.; PARK, S. J.; YEO, D. H.; KIM, H. T. Nanostructure and paramagnetic behaviour of NiZn ferrite spherical particles. **Physical Status Solid (a)**, n. 8, v. 201, p. 1846–1850, 2004.
- [152] ISAHSON, K. **Infrared Spectroscopy. Its Use in the Coating Industry**. Federation of Societies for Paint Technology, Philadelphia, 1969.

-
- [153] PACKHAM, D. E.; EDGE, S.; COOK, J. W.; THOMPSON, A. S. The thermal behaviour of natural rubber and chlorinated rubber blends. **Journal Applied Polymer Science**, v. 65, 1348-1379, 1997.
- [154] SERVAGENT-NOINVILLE, S.; REVAULT, M.; QUIQUAMPOIX, H.; BARON, M. H. Conformational changes of bovine serum albumin induced by adsorption on different clay surfaces: FTIR analysis. **Journal Colloid Interface Science**, v. 221, p. 273-283, 2000.
- [155] PUSKAS, J. E.; DAHMAN, Y.; MARGARITIS, A. Novel Thyminefunctionalized Polystyrenes for applications in biotechnology. 2. Adsorption of model proteins. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 1412-1421, 2004.
- [156] SUNDERS, R. A.; SMITH, D. C. Infra-red spectra and structure of hevea and gutta elastomers. **Journal Applied Physics**. v. 20, p. 953-965, 1949.
- [157] FUJITA J. Infrared spectra of metal chelate compounds. VI. A normal coordinate treatment of oxalato metal complexes. **Journal of Chemical Physics**. v. 36, n. 2, p. 324-330, 1961.
- [158] ENDIN, J. R.; NOR, H. M. Ozonolysis of natural rubber in chloroform solution part 1. A study by GPC and FTIR spectroscopy. **Polymer**, v. 41, p. 2359-2365, 2000.
- [159] MOHAMMED, E. M.; MALINI, K. A.; KURIAN, P.; ANANTHARAMAN, M. R. Modification of dielectric and mechanical properties of rubber ferrite composites containing manganese zinc ferrite. **Materials Research Bulletin**, v.37, p.753-768, 2002.
- [160] RAO, V.; JOHNS, J. Thermal Behavior Of Chitosan/Natural Rubber Latex Blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 3, p. 801–806, 2008.
- [161] MATHEW, A. P.; PAKRISAMY, S.; THOMAS, S. **Polymer Degraded Stable**, v. 72, 2001.
- [162] LI, S. D.; YU, H. P.; ZHU, C. S.; LI, P. S. Study on thermal degradation of sol and gel of natural rubber. **Journal Applied Polymer Science**, v. 75, p. , 1339-1344, 2000.
- [163] MARTINSA, M. A.; MORENO, R. M. B.; MAHANC, C. M. M.; BRICHTAC, J. L.; GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C. Thermooxidative study of raw natural rubber from Brazilian IAC 300 series clones. **Thermochimica Acta**, v. 474, p.62–66, 2008.

-
- [164] MANO, E. B. **Polímeros Como Materiais de Engenharia**. Edgard Blucher, 1991.
- [165] SARANGI, P. P.; VADERA, S. R.; PATRA M. K.; GHOSH. N. N. Synthesis and characterization of pure single phase Ni–Zn ferrite nanopowders by oxalate based precursor method. **Powder Technology**, v. 203, p. 348–353, 2010.
- [166] ZHU, A.; CAI A.; ZHOU, W.; SHE, Z. Effect of flexibility of grafted polymer on the morphology and property of nanosilica/PVC composites. **Applied Surface. Science**, v. 254 p. 3745–3752, 2008.
- [167] JAMAL, E. M. A.; JOY, P. A.; KURIAN, P; ANANTHARAMAN, M. R. On the magnetic, mechanical and rheological properties of rubber–nickel nanocomposites. **Polymer Bulletin**. v. 64, p. 907–923, 2010.
- [168] CHEN, Y.; PENG, Z.; KONG, L. X.; HUANG, M. F.; LI, P. W. Natural Rubber nanocomposite Reinforced With Nano Silica. **Polymer Engineering And Science**, p. 1674 – 1677, 2008.
- [169] DALL’ANTONIA, A. C.; MARTINS, M. A.; MORENO, R. M. B.; MATTOSO, L. H. C.; JOB, A. E.; FERREIRA, F. C.; GONÇALVES, P. S. Avaliação de clones de borracha natural crua por ensaios padrão e análise dinâmico-mecânica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 239-245, 2006.
- [170] MUHAMMAD, E.; JAMAL, A.; MOHANAN, P.; JOY, P. A; KURIAN, P.; ANANTHARAMAN, M. R. Effect of nickel nanofillers on the dielectric and magnetic properties of composites based on rubber in the X-band. **Applied Physics A**, v. 97, p. 157–165, 2009.
- [171] SUNNY, V.; KURIAN, P.; MOHANAN, P.; JOY, P. A.; ANANTHARAMAN, M. R. A flexible microwave absorber based on nickel ferrite nanocomposite. **Journal of Alloys and Compounds**, v.489, p.297-303, 2010.
- [172] 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. 375–384, 2002.
- [173] SILVA, M. J. **Preparação e Caracterização Elétrica do Compósito de Poliuretano/Negro de Fumo**. Universidade Estadual Paulista (UNESP). Departamento de Física e Química. Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. (2009).
- [174] ORRIT-PRAT, J.; MUJAL-ROSAS, R.; RAHHALI, A.; MARIN-GENESCA, M.; X., COLOM-FAJULA, J.; PUNSETI, B. Dielectric and mechanical characterization of PVC composites with ground tire rubber. **Journal of Composite Materials**. p. 1-12, 2010.

-
- [175] SCHONHALS, A. Dielectric spectroscopy on the dynamics of amorphous polymeric systems. Bundeanstalt Fur materialsforschung – prufung fachgruppe. **Novocontrol application note dielectrics**, v. 12205.
- [176] KYRITSIS, A.; PISSIS, P.; KONSTA, A.; MAI, S.M.; BOOTH, C. Molecular Dynamics in Homo, Diblock and Triblock Polymers Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 7, n. 4, 2000.
- [177] SCHONHALS, A.; SCHLOSSER, E. Relationship between Segmental and Chain Dynamics in Polymer Melts as Studied by Dielectric Spectroscopy. **Physica Scripta**, v. 49, p. 233-236, 1993.
- [178] NUCCI, A. M.. **Estudo das propriedades dielétricas de sistema epóxi-anidrido**. 2005. 88f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química, 2005.

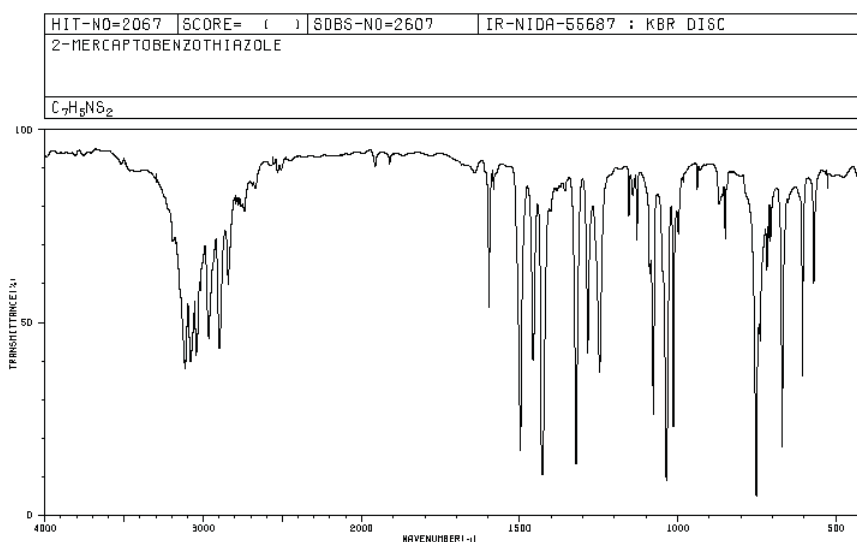
ANEXO A

Tabela. T_{pico}, deslocamento do pico (%) e temperatura inicial e final da perda de massa do pico de maior intensidade da curva DTG.

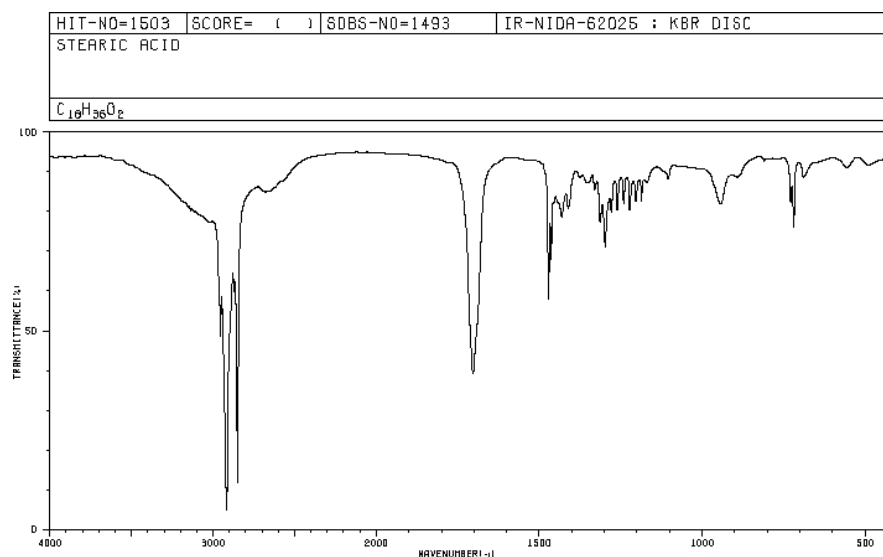
Amostra	T_{pico} (DTG) (°C)	Deslocamento pico DTG (%)	T_{inicial}	T_{final}
BN	370,0	5,752	185,3	591,6
NZF 1phr	368,6	-	194,2	580,5
NZF 2phr	373,0	3,731	196,4	577,6
NZF 3phr	373,0	3,731	196,4	589,4
NZF 4phr	364,1	18,65	200,8	585,0
NZF 5phr	360,0	18,21	194,2	576,1
NZF 10phr	364,1	18,95	169,7	620,3

ANEXO B

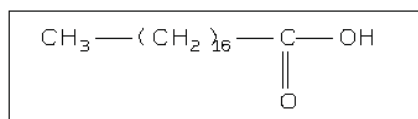
Espetro de FTIR do Mercaptobenzotiazol e Ácido Esteárico retirado do banco de dados
Spectral Database for Organic Compounds SDBS



3115	36	2898	50	1429	10	1077	25	752	4
3081	38	2842	57	1322	12	1047	50	740	43
3044	39	2828	70	1285	41	1035	8	718	50
3019	55	2761	77	1248	35	1014	21	707	59
2965	43	1537	52	1155	74	998	70	671	17
2955	52	1498	15	1129	68	870	77	606	35
2899	41	1458	38	1089	60	850	58	670	58



2954	47	1454	68	1298	68	1104	84
2917	4	1431	77	1279	77	943	79
2872	56	1412	77	1261	77	729	79
2850	11	1366	64	1241	79	720	72
2872	81	1351	84	1223	77	690	86
1705	37	1331	61	1204	79	684	65
1471	55	1314	74	1186	79		



Fichas JCPDS do $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

08-0234	Quality:	(Ni, Zn) Fe ₂ O ₄
CAS Number:		Nickel Zinc Iron Oxide
Molecular Weight: 234.39		Ref: Kedesky, Katz, Ceramic Age, 62, 29 (1953)
Volume(CD): 592.49		
Dx: 5.300	Dm:	
Sys: Cubic		
Lattice: Face-centered		
S.G.: Fd3m (227)		
Cell Parameters:		
a 8.399	b	c
α	β	γ
SS/FOM: F16=11(0.080, 19)		
I/Icor:		
Rad: FeK α		
Lambda: 1.9373		
Filter:		
d-sp: other		

2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
18.277	14	1	1	1	53.377	10	4	2	2	78.921	2	4	4	4
30.105	45	2	2	0	56.896	25	5	1	1	82.009	1	7	1	1
33.165	4				62.491	35	4	4	0	86.711	4	6	4	2
35.408	100	3	1	1	65.858	2b	5	3	1	89.617	12	7	3	1
37.072	6	2	2	2	70.967	2	6	2	0	94.496	6	8	0	0
43.037	25	4	0	0	73.995	8	5	3	3					

Ficha JCPDS do Mercaptobentiazol (MBT), Enxofre (S₈) e Óxido de Zinco (ZnO)

08-0769 (Deleted)	C7 H5 N S2
CAS Number: 149-30-4	2-Mercaptobenzothiazole
Molecular Weight: 167.24	Ref: Armour Research Foundation, Anal. Chem., 21, 757 (1949)
Volume(CD): 720.42	
Dx: 1.542 Dm: 1.420	
Sys: Monoclinic	
S.G.:	
Cell Parameters:	
a 15.90 b 5.99 c 8.00	
α β 109.0 γ	
SS/FOM: F30=2(0.072,182)	
I/Cor:	
Rad:	
Lambda:	
Filter:	
d-sp:	

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
11.619	100	0	0	1	27.769	70	0	1	2	41.543	16	6	0	1
13.591	40	2	0	1	28.401	85	3	1	1	44.415	16	6	1	3
15.898	25	1	1	0	29.919	10	0	2	0	45.715	25	6	2	1
18.665	45	1	1	1	31.761	50	5	1	1	46.737	10	5	1	2
20.073	40	2	1	1	32.914	10	2	2	1	47.727	25	5	0	4
20.835	40	1	1	1	34.756	10	5	1	2	49.583	18	4	0	3
22.376	60	1	0	2	35.758	20	6	0	0	51.626	30	0	3	2
22.962	60	3	1	0	37.152	30	6	1	1	52.584	10	8	1	3
23.516	95	0	0	2	37.473	25	3	1	3	53.989	10	8	0	1
24.231	75	3	0	1	38.506	10	4	2	0	55.042	10	3	2	3
26.667	25	1	1	2	40.912	20	4	2	2					

85-0799	Quality: C	S8
CAS Number:		Sulfur
Molecular Weight: 256.48		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 3324.11		Ref: Warren, B.E., Burwell, J.T., J. Chem. Phys., 3, 6 (1935)
Dx: 2.050	Dm:	
Sys: Orthorhombic		
Lattice: Face-centered		
S.G.: Fddd (70)		
Cell Parameters:		
a 10.48	b 12.92	c 24.550
α	β	γ
I/Cor: 2.13		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 027840		

2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
11.445	92	1	1	1	42.073	14	3	3	7	53.728	64	1	3	13
14.420	2	0	0	4	42.592	202	0	6	2	53.728	64	1	7	5
15.342	119	1	1	3	42.592	202	3	1	9	54.152	5	0	2	14
15.488	61	0	2	2	42.993	27	2	2	10	54.912	30	2	6	8
18.395	3	2	0	2	43.298	8	4	2	6	54.912	30	6	2	2
21.115	7	1	1	5	43.880	20	5	1	1	55.026	23	1	5	11
21.822	85	2	2	0	44.191	7	2	4	8	55.190	15	2	0	14
22.595	83	1	3	1	44.191	7	0	0	12	55.291	26	5	3	7
23.006	999*	2	2	2	44.358	5	1	5	7	55.561	79	3	5	9
24.839	39	1	3	3	44.490	3	4	4	0	55.745	53	5	1	9
25.753	380	0	2	6	44.984	15	3	5	3	55.745	53	3	1	13
26.254	35	2	2	4	45.131	16	4	4	2	55.979	10	2	4	12
26.661	203	3	1	1	45.131	16	5	1	3	56.466	56	3	7	1
27.638	360	2	0	6	45.485	47	4	0	8	56.559	54	6	2	4
27.638	360	1	1	7	45.485	47	2	6	0	56.559	54	5	5	1
28.607	208	3	1	3	46.134	24	2	6	2	57.152	54	2	2	14
28.838	98	1	3	5	46.610	3	1	3	11	57.338	32	6	0	6
29.075	10	0	0	8	47.010	22	4	4	4	57.338	32	4	6	4
31.268	213	0	4	4	47.484	12	3	5	5	57.542	31	3	7	3
32.176	4	3	1	5	47.659	79	5	1	5	57.696	20	5	5	3
33.196	11	3	3	1	47.659	79	0	6	6	58.904	10	4	4	10
33.368	23	2	4	2	48.898	2	3	1	11	59.103	6	0	8	4
34.031	117	1	3	7	49.310	6	1	5	9	59.223	1	6	2	6
34.810	30	3	3	3	49.509	11	1	1	13	59.602	10	5	3	9
35.755	84	2	4	4	49.596	9	5	3	3	59.602	10	3	3	13
35.954	48	1	5	1	49.749	12	2	4	10	59.738	12	2	6	10
36.950	128	3	1	7	49.849	32	2	2	12	59.980	17	4	6	6
37.287	23	4	0	4	50.022	17	4	4	6	60.269	34	0	0	16
37.739	48	4	2	2	50.292	3	1	7	1	60.402	19	2	8	2
37.857	53	3	3	5	51.057	124	3	5	7	60.871	6	3	5	11
39.226	85	0	2	10	51.224	68	5	1	7	61.019	7	5	1	11
39.899	6	4	2	4	51.456	12	1	7	3	61.226	4	1	3	15
40.029	6	1	3	9	51.927	65	5	3	5	61.226	4	1	7	9
40.338	14	1	5	5	52.905	96	6	0	2	61.399	17	1	5	13
40.515	26	0	4	8	52.905	96	0	4	12	61.947	15	2	8	4
40.515	26	2	0	10	53.002	65	4	2	10	62.518	2	7	1	1
41.941	19	1	1	11	53.002	65	3	3	11	62.834	30	6	2	8

80-0075	Quality: C	ZnO
CAS Number:		Zinc Oxide
Molecular Weight: 81.38		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 47.77		Ref: Garcia-Martinez, O et al., Solid State Ionics, 63, 442 (1993)
Dx: 5.658	Dm:	
Sys: Hexagonal		
Lattice: Primitive		
S.G.: P6 ₃ mc (186)		
Cell Parameters:		
a 3.253	b	c 5.209
α	β	γ
I/Corr: 5.43		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 067849		

2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
31.728	578	1	0	0	62.803	276	1	0	3	76.860	38	2	0	2
34.400	442	0	0	2	66.283	44	2	0	0	81.315	19	1	0	4
36.212	999 *	1	0	1	67.866	243	1	1	2	89.500	74	2	0	3
47.494	229	1	0	2	68.992	114	2	0	1					
56.519	324	1	1	0	72.516	19	0	0	4					

Fixed Slit Intensity

2 θ °

ANEXO C

Frequências lineares e angulares utilizadas para obtenção dos dados das nanopartículas

Ponto	Frequência Linear (Hz)	Frequência angular (ω) (Hz)
1	3E6	1.88496E7
2	2.5E6	1.5708E7
3	2.0833E6	1.30898E7
4	1.7361E6	1.09082E7
5	1.4468E6	9.09051E6
6	1.2056E6	7.57501E6
7	1.0047E6	6.31272E6
8	837240	5.26053E6
9	697700	4.38378E6
10	581420	3.65317E6
11	484520	3.04433E6
12	403760	2.5369E6
13	336470	2.1141E6
14	280390	1.76174E6
15	233660	1.46813E6
16	194720	1.22346E6
17	162260	1.01951E6
18	135220	849612.31724
19	112680	707989.32041
20	93903	590009.9499
21	78252	491671.81666
22	65210	409726.51388
23	54342	341440.85596
24	45285	284534.04664
25	37737	237108.56394
26	31448	197593.61154
27	26206	164657.15416
28	21839	137218.48392
29	18199	114347.68941
30	15166	95290.78837
31	12638	79406.89591
32	10532	66174.50766
33	8776.5	55144.37585
34	7313.7	45953.33238
35	6094.8	38294.75781
36	5079	31912.29818
37	4232.5	26593.58181
38	3527.1	22161.4229
39	2939.2	18467.53825
40	2449.4	15390.03409
41	2041.1	12824.60953
42	1700.9	10687.06989
43	1417.5	8906.41517

44	1181.2	7421.69848
45	984.34	6184.79063
46	820.28	5153.97124
47	683.57	4294.99698
48	569.64	3579.15368
49	474.7	2982.62807
50	395.58	2485.50244
51	329.65	2071.25204
52	274.71	1726.05384
53	228.93	1438.40961
54	190.77	1198.64326
55	158.98	998.9008
56	132.48	832.39639
57	110.4	693.66366
58	92	578.05305
59	76.667	481.71297
60	63.889	401.42643
61	44.367	278.76608
62	36.973	232.30821
63	30.811	193.59122
64	25.676	161.32707
65	21.396	134.43503
66	17.83	112.02919
67	14.859	93.36185
68	12.382	77.7984
69	10.318	64.82991
70	8.5987	54.02723
71	7.1656	45.02279
72	5.9713	37.51878
73	4.9761	31.26576