

Preparação De Nanocompósitos Funcionais A Partir De Pós Nanométricos Ferroelétricos Da Família Tetragonal Tungstênio Bronze E Elastômero Natural

F. S. Bellucci; W. S. F. Carmo, I. A. O. Brito, L. O. Salmazo; A. E. Job; M. A. L. Nobre

Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF

Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT

Universidade Estadual Paulista – UNESP

e-mail: felipe_bellucci@pos.fct.unesp.br

RESUMO

Em geral, os materiais óxidos ferroelétricos com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze exibem altos valores de permissividade dielétrica à temperatura ambiente. De particular interesse são os óxidos isentos de chumbo e de características nanométricas. Tais materiais podem modificar o comportamento dielétrico de nanocompósitos, mesmo com a adição de pequenas frações. Neste trabalho foram preparados nanocompósitos constituídos de nanopartículas ferroelétrica em uma matriz polimérica de borracha natural vulcanizada. O óxido ferroelétrico nanocristalino niobato de potássio estrôncio e estequiometria $KSr_2Nb_5O_{15}$ foi sintetizado pela rota química, método polirol modificado. Nanopartículas foram adicionados a borracha natural e demais componentes adequados à preparação de um nanocompósito vulcanizado. A caracterização estrutural foi realizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difratometria de raios X. Fatores como encapsulamento e homogeneidade na distribuição das nanopartículas foram investigados e discutidos.

Palavras-chave: Polímero Natural, Óxidos ferroelétricos, Nanopartículas, Nanocompósitos, Caracterização Estrutural.

INTRODUÇÃO

O látex é uma dispersão coloidal de uma substância polimérica em um meio aquoso, que apresenta comportamento visco-elástico, e é obtido da árvore “*Hevea brasiliensis*” (seringueira) através do processo de sangria e é essencialmente composto pelo monômero cis-1,4-isopreno. É constituído aproximadamente de 30-45% em massa de hidrocarbonetos (BN), os constituintes não borrachas somam 3-5% e a percentagem residual de água. Tais valores dependem de fatores climáticos como freqüência de sangria e tipo de solo. O polímero natural sintetizado pela espécie *Hevea* tem um peso molecular médio próximo a um milhão g/mol⁽¹⁾.

É de interesse científico e tecnológico determinar as propriedades dos materiais quando aplicado um campo elétrico ou magnético externo. Uma classe de materiais que respondem a estimulas de campos elétricos externos são os materiais ferroelétricos. Tais materiais apresentam momento de dipolo elétrico permanente originado por uma assimetria em sua cela unitária. Equipamentos eletrônicos utilizam componentes constituídos de materiais ferroelétricos. Tal propriedade permite ao material reter informações e transformá-las em pulsos elétricos e vice-versa. Os sistemas ferroelétricos baseados na estrutura tipo perovskita como o titanato de bário (BaTiO_3), zirconato de chumbo (PbZnO_3) e titanato de chumbo (PbTiO_3) são os mais utilizados atualmente. Nos últimos anos, niobatos com estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) como o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{KBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ têm despertado interesse como materiais ferroelétricos, principalmente pela alta anisotropia da estrutura cristalina oriunda da complexidade da fase cristalina e por serem isentos de chumbo^(2, 3).

O campo de nanocompósitos envolve o estudo de materiais multifásicos em que pelo menos uma das fases constituintes tem uma dimensão inferior a 100 nm. A promessa do nanocompósitos reside na sua multifuncionalidade, a possibilidade de realizar únicas combinações de propriedades inatingível com materiais tradicionais. Atualmente desenvolvem-se pesquisas para aperfeiçoar o controle sobre a dispersão dos componentes nanométricos e compreensão do papel das interfaces entre estruturas quimicamente diferentes. A incorporação de nanopartículas de uma fase

piezoelétrica, piroelétrica ou ferroelétrica em uma matriz, por exemplo, polimérica, faz com que o nanocompósito passe a apresentar as propriedades elétricas das nanopartículas ⁽⁴⁾. Algumas aplicações elétricas podem ser restringidas devido ao aquecimento causado pela grande perda dielétrica em campos elétricos de alta magnitude ou em algumas frequências específicas para campos elétricos alternados. Nanocompósitos magnéticos em que as espécies magnéticas são dispersas dentro de matrizes magnéticas ou não-magnéticas apresentam muitas aplicações tecnológicas como nas áreas de gravação magnética, magneto-resistências gigantes e refrigeração magnética ⁽⁵⁾.

Este trabalho tem como principal objetivo, dentre as áreas de pesquisa que utilizam o látex, a fabricação de nanocompósitos funcionais conformados na forma de membranas e filmes finos com nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) sintetizadas pelo Método Poliol Modificado. Com a fabricação destes filmes finos de borracha natural pode se combinar uma ou mais propriedades desejáveis das fases.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ via método poliol modificado

A fórmula química, pureza, peso molecular e a origem dos reagentes de partida empregados na síntese do óxido ferroelétrico $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) via Método Poliol Modificado ⁽⁶⁾ encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes utilizados na síntese do precursor da fase cerâmica $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

Nome	Fórmula Química	Pureza	Peso Molecular	Origem
Ácido Nítrico	HNO_3	P.A.	63,0 g/mol	NUCLEAR
Carbonato de Estrôncio	SrCO_3	P.A.	147,6 g/mol	VETEC
Carbonato de Potássio	K_2CO_3	P.A.	138,2 g/mol	VETEC
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	P.A.	62,1 g/mol	NUCLEAR
Sal Complexo de Níbio	$\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	P.A.	477,8 g/mol	CBMM - Araxá

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. Após a dissolução de todos reagentes de partida, foi adicionado ao sistema cerca de 100 mL de etilenoglicol. Com o aumento gradual da temperatura houve a liberação de um gás de cor amarela, devido à decomposição do grupo NO_3 , similar ao processo que se desenvolve em síntese via Método Pechini. Foi realizada uma pré-calcinação sob atmosfera de O_2 com fluxo de 500 mL/min. A temperatura foi aumentada a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 150°C , com patamar de 2 h e aquecido até 300°C , com patamar de 1 h para a eliminação parcial dos elementos não pertencente a estequiometria da fase.

O pó precursor foi então desaglomerado em almofariz de ágata e forçado a passar por peneira de 325 mesh com abertura de $45\ \mu\text{m}$ e calcinado em um forno tipo câmara (volume de 3 litros) da marca INTI. A calcinações do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foi realizada em 450°C com patamar de dez horas (600 min) em 300°C para a eliminação de resíduos orgânicos e duas horas (120 min) na temperatura final de calcinação. Durante o aquecimento foi utilizando uma taxa de variação de temperatura de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo de nitrogênio de 150 mL/min para evitar que houvesse oxidação da amostra com formação de segunda fase.

Látex e borracha natural

O látex utilizado foi extraído de seringueiras *Hevea brasiliensis*, clone RRIM 600, a variedade mais comum na região do Planalto do Estado de São Paulo, por apresentar maior produtividade de borracha seca e homogeneidade na composição do látex. Este clone foi desenvolvido pelo *Rubber Research Institute of Malaysia* – RRIM. A coleta foi realizada pelo método de sangria em meio espiral, no qual é feito um corte no tronco da árvore de aproximadamente 1,5 mm de profundidade e ângulo de 30° para baixo em relação a horizontal utilizando um instrumento (faca jebongue) projetado 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. Neste trabalho foi utilizada a borracha natural seca proveniente do látex denominada “Crepe Claro Brasileiro – CCB”.

A Figura 1 mostra a fotografia de uma amostra de borracha seca utilizada para preparação dos nanocompósitos.



Figura 1. Fotografia de uma amostra de borracha seca (Crepe Claro Brasileiro) utilizada para preparação dos nanocompósitos.

Os nanocompósitos utilizados nesse trabalho foram obtidos a partir da mistura mecânica dos componentes e agentes vulcanizantes. Os componentes são listados na Tabela 2.

Tabela 2. Materiais utilizados na preparação dos nanocompósitos.

Nome	Fórmula Química	Pureza	Peso Molecular	Origem
Borracha Natural	$(C_5H_8)_n$		n.68,12	Crepe
Nanopartículas				
Niobato de potássio estrôncio	$KSr_2Nb_5O_{15}$		918,89	Síntese Química
Sistema de vulcanização				
A base de enxofre				

A preparação dos nanocompósitos iniciou-se com a mistura por 20 minutos em misturador de câmara aberta do sistema de ativação com 1phr de nanopartículas (0,9%p) e 100phr de borracha natural seca (90,09%p). Tal mistura foi armazenada em temperatura ambiente e sem exposição a luz durante 24 horas. Após a etapa de armazenamento, o sistema de vulcanização foi misturado da mesma forma a amostra ativada. A amostra com sistema de vulcanização foi conformado na forma de membranas com 1,5 mm e na forma de filme fino com 200 μ m de espessura em uma prensa com sistema de aquecimento em temperatura de 150°C. A temperatura de

vulcanização utilizada é a indicada para borracha natural. Foram preparadas amostras com nanopartículas ferroelétricas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (BN/KSN) com diferentes concentrações entre 1 phr e 5 phr com intervalo de 1 phr de nanopartículas de KSN calcinadas a 450°C .

A Figura 2 mostra as imagens dos filmes (a e b) e membranas (c e d) de BN e BN/KSN com 1 phr de nanopartículas, respectivamente. As imagens das amostras com demais concentrações não foram incluídas por serem semelhantes visualmente.

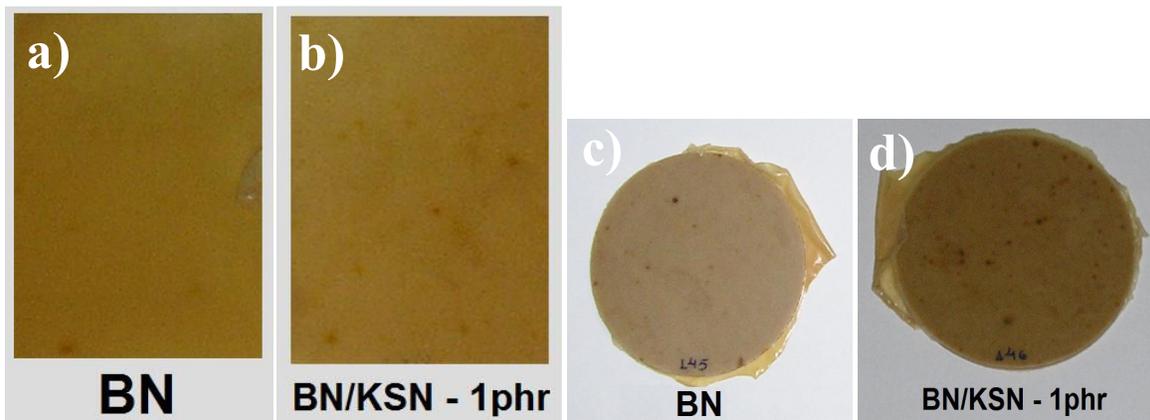


Figura 2. Imagem dos filmes finos (a e b) e membranas (c e d) de BN e BN/KSN com 1 phr de nanopartículas

Espectroscopia por absorção na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) consiste em incidir um feixe monocromático coerente e colimado de radiação eletromagnética na amostra a ser analisada ⁽⁷⁾. Monitora-se então a intensidade e o comprimento de onda da luz que atravessa a amostra ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo-se um espectro de absorção ou transmissão, característico do material. A absorção de energia em determinados comprimentos de onda caracteriza o material, uma vez que esta absorção está relacionada ao tipo de ligação química existente no material.

Os filmes e as membranas contendo borracha natural e nanopartículas foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

(FTIR) em um espectrofotômetro da marca Bruker modelo Vector 22, na região entre 4000-500 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e 128 scans.

Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada na identificação e monitoramento da estrutura dos nanocompósitos. Nesta técnica, um feixe de radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 5 pm e 1 nm (raios X), monocromático, incide em um ângulo θ conhecido, sobre a estrutura cristalina da matéria ⁽⁸⁾. Durante a interação radiação-estrutura ocorre uma série de interferências construtivas e destrutivas entre as ondas difratadas que transportam as informações estruturais. As interferências construtivas ocorrem em função da periodicidade atômica local ao longo da rede cristalina, a qual define os planos atômicos. As reflexões em direções específicas são melhores descritas matematicamente pela Lei de Bragg, Equação (A).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{A})$$

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 2θ o ângulo de Bragg.

A caracterização por difração de raios X dos nanocompósitos foi realizada em um difratômetro de raios X da marca Shimadzu modelo XRD-6000 com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) com variação angular de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com taxa de variação ou “passo” de $0,02^\circ$.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho no intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} dos nanocompósitos conformados na forma de membrana

contendo nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ com diferentes concentrações de nanopartículas de KSN calcinado a 450°C .

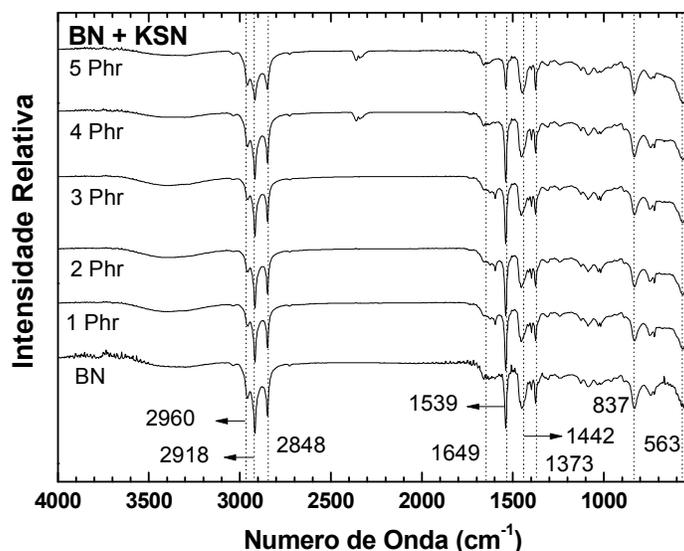


Figura 3. FTIR, entre 4000 a 500 cm^{-1} , para os nanocompósitos contendo diferentes concentrações de nanopartículas da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinadas a 450°C .

A Tabela 2 lista as atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos, na forma de membrana, contendo nanopartículas ferroelétricas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ^(9, 10).

Tabela 2. Atribuições tentativas de bandas vibracionais para os nanocompósitos BN/KSN.

Banda de Absorção (cm^{-1})	Atribuição
480 a 550	S-S
822	δ C = C - H
1396	δ s -CH ₃
1442	δ -CH ₂ -
1534	Amida secundária $\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH})$
1649	Amida primária ν C=O em ligação H com Água
2361	ν (C-O)
2866	ν s C-H no -CH ₂ -
2913	ν s C-H no CH ₃
2960	ν s C-H no CH ₃

De acordo com as Fig. 3 todos os espectros mostrados apresentam as características da estrutura cis-1,4-poli-isopreno. Logo é identificada a presença de dois

grandes grupos características do poli(isopreno) sendo a primeira ao redor de 3000 cm^{-1} e a segunda ao redor de 1500 cm^{-1} . Comparando a posição dos principais picos da borracha natural seca sem vulcanização ⁽¹¹⁾, com a posição dos picos dos nanocompósitos observa-se diferença de aproximadamente 4 cm^{-1} ocasionada pelo processo de vulcanização da borracha que altera a mobilidade da cadeia polimérica e pela inserção de nanopartículas, que por possuírem atividade de superfície, alteram a distribuição espacial de cargas na cadeia polimérica. Devido a vulcanização da borracha natural ocorrem alterações no grau de reticulamento e entrelaçamento das cadeias. Tais alterações de cargas alteram propriedades elétricas e dielétricas do sistema como determinado por El-Nashar e *et. al.* ⁽¹²⁾.

A Figura 4 mostra os difratogramas de raios X dos nanocompósitos conformados na forma de membrana contendo nanopartículas niobatos ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) com diferentes concentrações de nanopartículas.

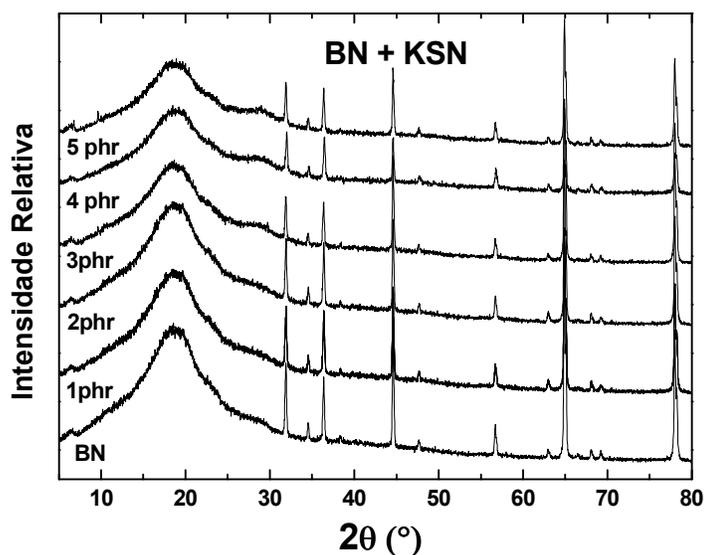


Figura 4. Difratograma da borracha natural vulcanizada e dos nanocompósitos contendo nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ em diferentes concentrações.

De acordo com a Fig. 4 para todas as amostras investigadas identifica-se a formação de halo para 2θ entre 10 e 30° atribuído as cadeias poliméricas da borracha natural. Esta halo possui baixa resolução do pico indicando o caráter amorfo característico da borracha natural. Com o aumento da concentração de nanopartículas

ocorre um alargamento desta linha de difração possivelmente associada à redução da mobilidade intercadeias e interdomínios proporcionado pela presença das nanopartículas. Como não existem alterações significativas da evolução das linhas de difração dos difratogramas para concentrações de até 5phr de nanopartículas pode-se concluir que não foi atingido o limite de percolação estando em concordância com trabalhos científicos que utilizam até 100 phr e 120 phr de nanopartículas e que também não atingiram o limite de percolação, ver M. R. Anantharamana e *et. al.* ⁽¹³⁾.

CONCLUSÕES

Foi desenvolvido e aplicado um método de preparação para os nanocompósitos funcionais adequando através de misturador de câmara aberta. Um sistema de vulcanização apropriado para borracha natural e nanopartículas óxidos foi utilizado. Através de ensaios de reologia foi possível determinar o tempo ótimo de vulcanização para os nanocompósitos e identificar o nível de influência das nanopartículas neste parâmetro do nanocompósito. Através dos ensaios de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e da técnica de difração de raios X podem-se caracterizar estruturalmente os nanocompósitos e seus componentes. Foram identificadas por ambas as técnicas as principais características da borracha natural e das nanopartículas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – POSMAT/UNESP, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processo 09/00523-8) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) – X. N. Chen, Pelton R, Ruckenstein E. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*. v. 43, n.12, p. 2598-2605, (2005).

- (2) – J. Li, C. H. Wen, S. Gauza, R. Lu, S. T. Wu. *J. Display Technology*, v.1, Issue 1, p.51, (2005).
- (3) – T. K. Bose, B. Campbel, S. Yagihara, J. Thoen. *Phys. Rev. A*, v.36, p.5767, (1987).
- (4) – [1] A. J. Crosby, J. Y. Lee. *Polymer Reviews*, v. 47, p. 217-229, (2007).
- (5) – K. A. Malini, E.M. Mohammed, S. Sindhu, P. Joy, et al. *Journal of Material Science*, v. 36, n. 23, p. 5551-5557, (2001).
- (6) – F. Fievet, J. P. Lagier, M. Figlarz. *J. Mater. Educ.*, v.13, p.79-94, (1999).
- (7) – S. Lanfredi. Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – SP, Universidade Federal de São Carlos. f.210, (1993).
- (8) – E. W. Nuffield. *New York: John Wiley & Sons*, p.147, (1986).
- (9) – D. E. Packham, S. Edge , J. W. Cook, A. S. Thompson. *J. Applied Polym. Sci.* v.65, p.1348-1379, (1997).
- (10) – S. W. Cornell, J. L. Koenig. *Macromolecules*, v.2, p.546, (1969).
- (11) – A. C. Dall’Antonia, M. A. Martins, R. M. B. Moreno, L. H. C. Mattoso, P. S. Gonçalves, A. E. Job. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, nº 1, p. 63-71, 2009.
- (12) – D. E. El-Nashar S. H. Mansour E. Girgis. *J. Mater. Sci.* v.41, p.5359–5364, (2006).
- (13) – E. M. A. Jamal, P. A. Joy, P. Kurian, M. R. Anantharamana. *Science and Engineering B*, v.156, p.24–31, (2009).

PREPARATION OF NANOCOMPOSITES FUNCTIONAL FROM FAMILY NANOMETRIC POWDERS FERROELECTRIC TETRAGONAL TUNGSTEN BRONZE AND NATURAL ELASTOMER

ABSTRACT

In general, the ferroelectric material oxides with tetragonal tungsten bronze structure exhibit high values of dielectric permittivity at room temperature. Of particular interest are free of lead oxides and nano-features. Such materials can modify the dielectric behavior of nanocomposites, even with the addition of small fractions. In this work were prepared nanocomposites consisting of ferroelectric nanoparticles in a polymeric matrix of vulcanized natural rubber. The nanocrystalline oxide ferroelectric potassium niobate and strontium $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ stoichiometry was synthesized by chemical route, modified polyol method. Nanoparticles were added to natural rubber and other components suitable for preparing a nanocomposite cured. The structural characterization was realized by absorption spectroscopy in the infrared and X-ray diffraction. Factors such as encapsulation and uniformity in the distribution of nanoparticles were investigated and discussed.

Key-Words: Ferroelectrics, $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, Nanoparticles, Natural Rubber, Nanocomposites and Structural Characterization.