

Aplicação de Nanopartículas Paramagnéticas como Reforço Mecânico em Nanocompósitos Elastoméricos Vulcanizados Funcionais

Leandra O. Salmazo; Iara A. O. Brito, Felipe S. Bellucci; Aldo E. Job; Marcos A. L. Nobre

Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF
Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT
Universidade Estadual Paulista – UNESP
Presidente Prudente – SP, Brasil
e-mail: lesalmazo@yahoo.com.br

RESUMO

Propriedades mecânicas e estruturais de nanocompósitos elastomérico vulcanizado natural foram caracterizados. Nanocompósitos funcionais de borracha vulcanizada BN/NZF na forma de filmes espessos (1,5 mm) e membranas (2 µm) foram preparados. Nanopartículas paramagnéticas de ferrita de níquel e zinco com estequiometria $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (NZF) foram sintetizadas pelo método Poliol Modificado. Pós monofásicos nanométricos foram preparados com distintos tamanhos médios de cristalito através do controle da temperatura e tempo de calcinação. Nanopartículas de ferrita NFZ com distintos tamanhos de cristalino foram adicionadas à composição borracha natural (BN) gerando distintos nanocompósitos. A caracterização estrutural e identificação das ligações químicas dos nanocompósitos foi realizada por difratometria de raios X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), respectivamente. A caracterização mecânica dos nanocompósitos foi realizada via extensômetro (EMIC). O efeito da incorporação das nanopartículas na borracha natural sobre as propriedades elásticas na região linear de alongação é discutido.

Palavras-chave: Ferrita, Nanopartículas, Borracha vulcanizada, Nanocompósitos, Microscopia óptica.

INTRODUÇÃO

O látex é um sistema coloidal polifásico com composição média envolvendo 35% de borracha natural (hidrocarboneto), cujo composto é o 2-metil-1,3-butadieno (C_5H_8), o monômero da borracha. Possui comportamento visco-elástico sendo obtido da árvore “*Hevea brasiliensis*” (seringueira) ⁽¹⁾. 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 ⁽²⁾ e produtos leves com alta resistência como balões, luvas cirúrgicas, preservativos ⁽³⁾ 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 e como matriz em nanocompósitos.

Materiais nanocompósitos constituem uma nova classe de materiais que envolvem a dispersão de materiais em escala de tamanho nanométrico em uma matriz. Nanocompósitos contendo nanopartículas metálicas de ouro e prata utilizada em estudos anteriores apresenta baixa toxicidade e proporcionam características elétricas e ópticas distintas nos biopolímeros, sem influenciar fortemente nas características mecânicas do material e ainda possibilitando a aplicação como um biomaterial. De particular interesse são os nanocompósitos constituídos de nanopartículas paramagnéticas em matriz de borracha natural. A ferrita Ni-Zn possui propriedades paramagnéticas e é uma das ferritas do tipo espinélio inverso mais estudadas científica e tecnologicamente, tal interesse é devido às suas aplicações na indústria eletroeletrônica como dispositivo magnético de alta resistividade. Esses materiais são relevantes devido a sua flexibilidade e capacidade de absorção na região de microondas. Tais materiais têm sido estudados na geração de dispositivos com potencial aplicação na rede sem fio comunicação, rede de área local, televisão por satélite e sistemas de aquecimento ^(4,5).

Este trabalho tem como objetivo realizar a caracterização estrutural e mecânica dos nanocompósitos constituído de nanopartículas paramagnéticas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF) em uma matriz de borracha natural.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese das Nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

A síntese química das nanopartículas paramagnéticas com estequiometria $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF) foi realizada utilizando o Método Poliol Modificado ⁽⁶⁾.

A pureza, peso molecular 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 1.

Tabela 1. Reagentes utilizados na síntese do precursor do óxido NZF.

Nome	Fórmula Química	Pureza	Peso Molecular	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

O Método Poliol Modificado é uma modificação do Método Poliol ^(7,8) consistindo na dissolução em ácido nítrico, HNO_3 (NUCLEAR) de todos os óxidos metálicos que fazem parte da estequiometria da ferrita.

Após a dissolução de todos reagentes de partida, foi adicionado ao sistema, etilenoglicol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (NUCLEAR). Um agitador magnético com aquecimento foi utilizado para elevar a temperatura próxima de 300 °C. Com o aumento gradual da temperatura ocorre 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 ^(9,10). O material obtido no béquer foi pré-calcinado e calcinado em um forno do tipo câmara INTI.

A pré-calцинаção foi realizada em duas etapas, sob atmosfera de N_2 com fluxo de 500 ml/min. Na primeira etapa, a partir da temperatura ambiente, a temperatura foi aumentada a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de

150 °C, a qual foi mantida constante durante 2 horas. Na seqüência, mantendo a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada a 300 °C, sendo mantida por 1 hora. Depois deste ciclo térmico, o resfriamento foi realizado a taxa natural mantendo-se o fluxo de nitrogênio. Durante este processo ocorre a volatilização do etilenoglicol e água restantes, bem como a pirólise de eventuais compostos orgânicos, obtendo-se o pó precursor sólido e frágil com coloração avermelhada. O pó precursor foi então desaglomerado em almofariz de ágata e passado por peneira de 325 mesh. A calcinação do pó precursor foi realizada em diferentes temperaturas variando de 350 a 650 °C durante 3 horas, com fluxo constante de ar de 7 l/min durante o aquecimento e resfriamento e taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Preparação dos nanocompósitos

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

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. Foram preparados filmes de 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 11 nm de tamanho cristalito em 1, 2, 3, 4, 5 e 10 phr, e também foram obtidos contendo nanopartículas

paramagnéticas calcinadas nas temperaturas de 350, 400, 500, 550 e 600°C, conferindo a elas diferentes tamanhos de cristalitos.

Caracterização Estrutural

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 ($\lambda = 1,54060$) 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 $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, de estrutura tipo espinélio inverso, foi indexado a ficha JCPDS - 08-0234.

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 com periférico de reflectância difusa. 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 $4000-570 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 2 cm^{-1} e 32 varreduras.

Ensaio mecânico

O ensaio mecânico dos nanocompósitos na forma de membrana (1,5 mm) foi realizado em um equipamento da marca EMIC modelo DL-2000 com célula de carga de capacidade máxima de 500 kg/F. A velocidade de ensaio é de 500 mm/minuto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difratometria de raios X do óxido $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$

Ferritas com estequiometria $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresentam configuração cúbica espinélio inverso, pertencente ao grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ e são materiais cerâmicos paramagnéticos.

A Figura 1a) mostra os difratogramas de raios X da ferrita calcinada em diferentes temperaturas durante 3 horas em atmosfera de fluxo de ar e a Figura 1b) mostra o tamanho de cristalito (D) e microdeformação (η) em função da temperatura de calcinação para o óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

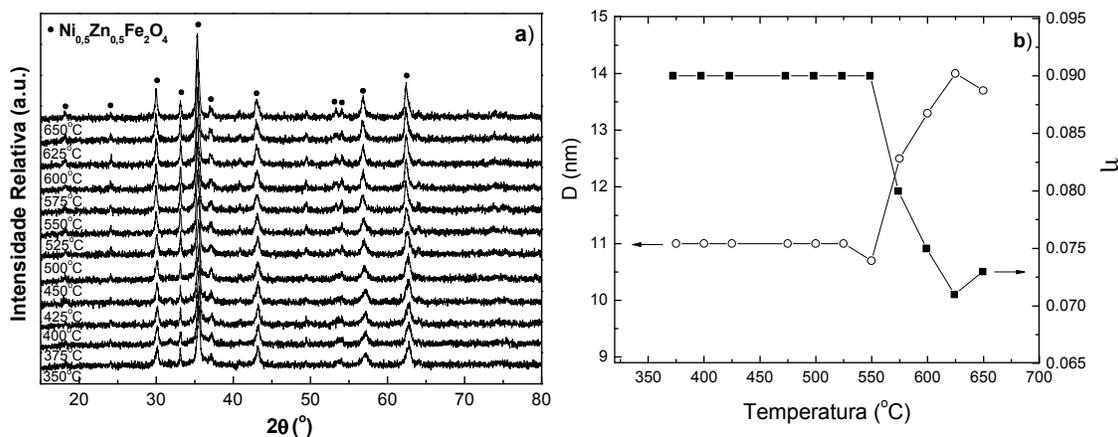


Figura 1.a) Difratogramas da fase $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada em diferentes temperaturas por 3 horas em atmosfera de fluxo de ar. **b)** Tamanho de cristalito (D) e microdeformação (η) em função da temperatura de calcinação para o óxido $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

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. A caracterização por difração de raios X da ferrita obtida pelo Método Poliol Modificado mostrou a formação do $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ monofásico e cristalino. Exibe simetria cúbica e parâmetro de rede igual a $8,404(5)$ Å.

Na região de 375 a 550°C a microdeformação e o tamanho de cristalito apresentam comportamento linear. A partir de 550°C a microdeformação diminui com o aumento da temperatura e o tamanho de cristalito aumento com a elevação da temperatura, evento compatível com o crescimento de partículas.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos

A Figura 2 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho da borracha natural sem adição de nanopartículas e dos nanocompósitos em forma de membrana (1,5 mm) contendo $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada em diferentes temperaturas e com diferentes concentrações.

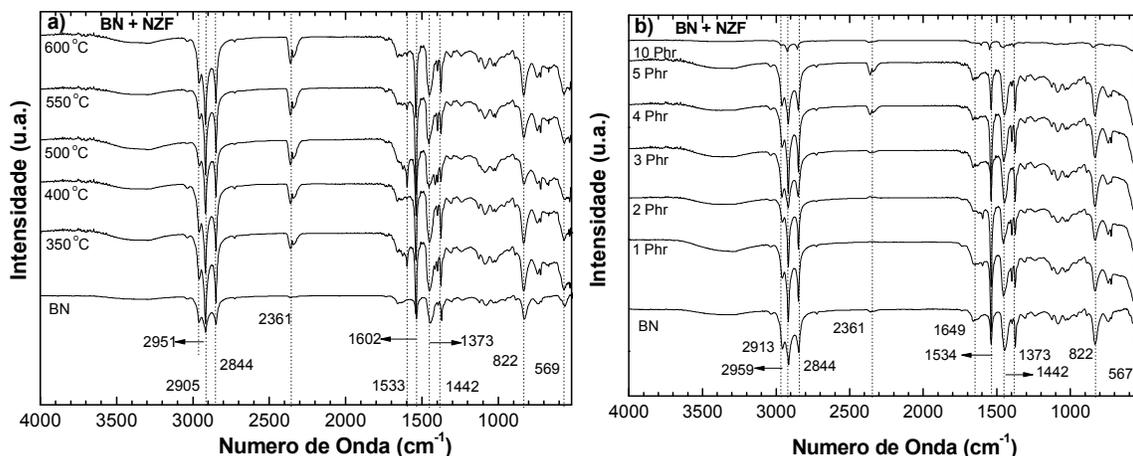


Figura 2. FTIR, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para os nanocompósitos na forma de membrana contendo nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (a) calcinados em diferentes temperaturas (350°C a 700°C) em atmosfera de ar. (b) diferentes concentrações de NZF_{450} .

A Tabela 2 lista as atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho da borracha natural vulcanizada sem adição de nanopartículas e dos nanocompósitos, na forma de membrana, com espessura de 1,5 mm.

É possível observar que com a adição das nanopartículas não houve alterações significativas nos espectros de infravermelho, sugerindo que houve um encapsulamento das nanopartículas a borracha natural. Em adição, as bandas características das nanopartículas não foram observadas nos espectros com variação de temperatura e concentração da fase estudada.

Tabela 2. Atribuições tentativas de bandas vibracionais da membrana contendo borracha natural sem adição de nanopartículas.

Banda de Absorção (cm ⁻¹)	Atribuição	Referências
569	ν (C-C)	(11)
745	(-NH ₂)	(12)
829	δ C = C – H	(13)
1018	=C-H	(13)
1082	ν (C–O) de éter	(14,15)
1124	C–H bending no plano ou ν (C–C) cis ou CH ₂ Wag	(12,16)
1237	–CH ₂ – twist	(12)
1307	–CH ₂ – twist	(12)
1370	δ_s –CH ₃	(16)
1448	δ –CH ₂ –	(13)
1539	Amida secundária ν (CN)+ δ (NH)	(12)
1661	Amida primária ν C=O em ligação H com Água	(12 Erro! Indicador não definido.)
2347	ν (C-C)	(17)
2729	ν –CH ₂ –C=(CH ₃)	(18)
2846	ν_s C-H no –CH ₂ –	(18 Erro! Indicador não definido.)
2916	ν_s C–H no CH ₃	(17 Erro! Indicador não definido., 18)
2966	ν_s C-H no CH ₃	(17 Erro! Indicador não definido.)
3046	ν_s (=C–H)	(18)
3387	ν_s (N-H)	(11)

Difratometria de raios X dos nanocompósitos

A Figura 3 mostra os difratogramas de raios X da borracha natural sem adição de nanopartículas e dos nanocompósitos contendo nanopartículas de Ni_{0,5}Zn_{0,5}F₂O₄ calcinados em diferentes temperaturas e com diferentes concentrações.

Na região de 2θ igual a 20° é possível observar um halo de difração com comportamento amorfo, característico da borracha natural. Os outros picos observados podem estar relacionados aos agentes vulcanizantes utilizados e as nanopartículas de NZF. Os difratogramas dos nanocompósitos contendo nanopartículas calcinadas em diferentes temperaturas e com diferentes concentrações de nanopartículas possuem comportamento similar.

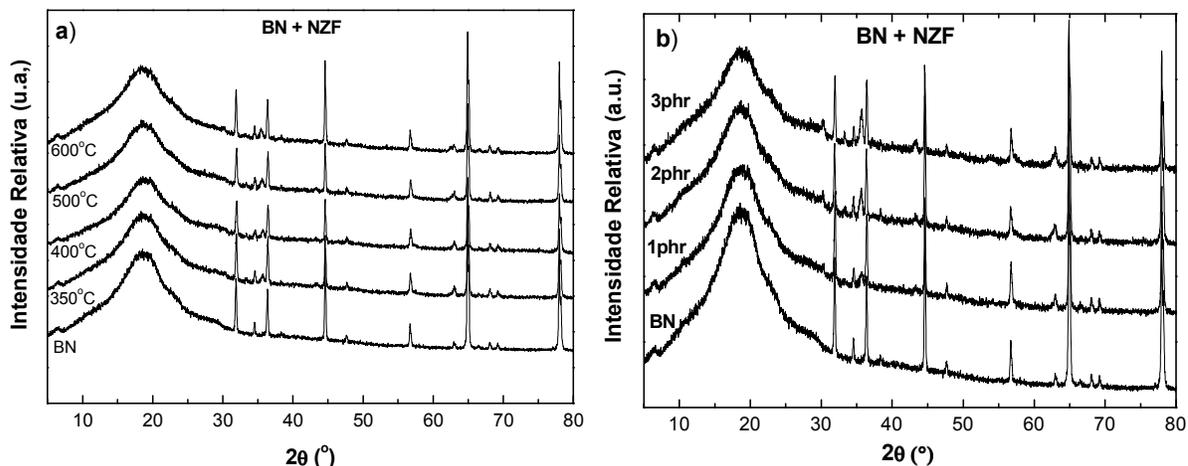


Figura 3. Difratograma da borracha natural vulcanizada, sem adição de nanopartículas, e contendo nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (a) calcinado em diversas temperaturas e (b) diferentes concentrações de nanopartículas.

Ensaio mecânicos dos nanocompósitos

A Figura 4 mostra a curva de tensão em função da deformação para a borracha natural e nanocompósitos com diferentes concentrações de nanopartículas paramagnéticas e em diversas temperaturas de calcinação.

Com a adição das nanopartículas há um aumento nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos quando comparados a borracha sem adição de nanopartículas. Na Fig 4a) não há um aumento significativo da deformação dos nanocompósitos com o aumento da concentração de nanopartículas. Já para os nanocompósitos com diferentes temperaturas de calcinação do NZF há um aumento da deformação com o aumento do tamanho das nanopartículas. O aumento da deformação para os nanocompósitos com diferentes concentrações e tamanho de nanopartículas (NZF calcinado em diferentes temperaturas) não seguem um comportamento linear.

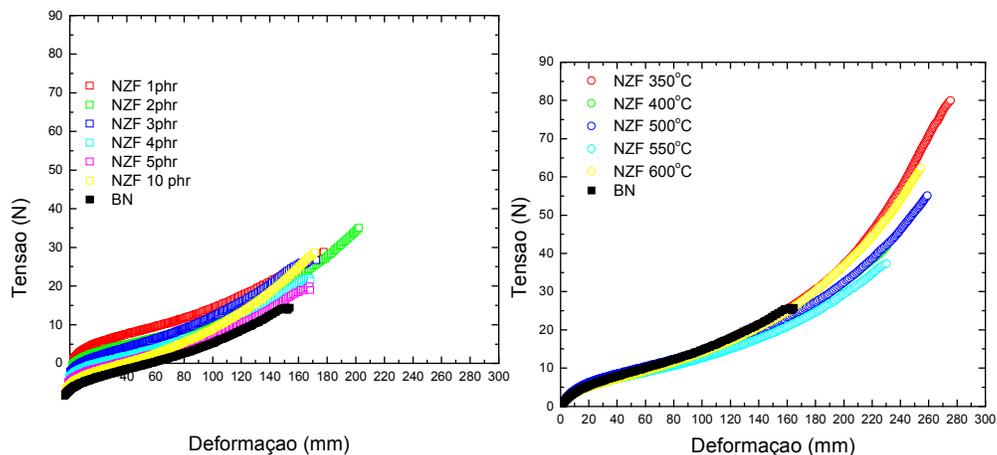


Figura 4. Curva de tensão em função da deformação para a borracha natural e nanocompósitos **a)** com diferentes concentrações de nanopartículas paramagnéticas e **b)** em diversas temperaturas de calcinação.

CONCLUSÕES

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 sem adição de nanopartículas em comparação com os dados obtidos para os nanocompósitos e também não é possível identificar as bandas características da ferrita NZF. Em concordância com tais resultados, não há diferença significativas na resolução e na posição dos halos de difração entre os difratogramas dos nanocompósitos

Com a adição das nanopartículas paramagnéticas é possível observar um aumento nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos contendo diferentes tamanhos e concentrações de nanopartículas.

AGRADEDIMENTOS

FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] FERREIRA, M.; MENDONÇA; R. J.; COUTINHO-NETTO, J.; MULATO, M.. Angiogenic Properties of Natural Rubber Latex Biomembranes and The Serum Fraction of *Hevea brasiliensis*. **Br. J. of Phys.**, v. 39, n. 3, p. 564-569, 2009.
- [2] 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. **Eur. Pol. J**, v. 44, p. 3493–3500, 2008.
- [3] DALL'ANTONIA, A. C., *et al*; Avaliação de Clones de Borracha Natural Crua por Ensaio Padrão e Análise Dinâmico-Mecânica. **Pol.: Ciênc. e Tec.**, vol. 16, n. 3, p. 239-245, 2006.
- [4] ANANTHARAMAN, M. R., *et al*. Dielectric properties of rubber ferrite composites containing mixed ferrites **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v.32, p.1801, 1999.
- [5] DEKA, S.; JOY, P.A. Characterization of nanosized NiZn ferrite powders synthesized by an autocombustion method. **Mat. Chem. and Phys.**, v. 100, p.98–101, 2006.
- [6] FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M.. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. **Mat. Res. Bull.**, v. 32-33, p. 29-34, (1989).
- [7] FIET, F.; LAGIER, J.P.; FIGLRZ, M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process, **J. Mat. Educ.**, v. 13, p. 79-94, 1991.
- [8] FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process, **Mat. Res. Bull.**, v. 32-33, p. 29-34, 1989.
- [9] NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Thermistor ceramic with negative temperature coefficient based on $Zn_7Sb_2O_{12}$: An inverse spinel-type phase. **App. Phys. Lett.**, v. 81, n. 3, p. 45, 2002.
- [10] NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. New evidence of grain boundary phenomenon in $Zn_7Sb_2O_{12}$ ceramic: an analysis by impedance spectroscopy. **Mat. Lett.**, v. 50, n. 5-6, p. 322, 2001.
- [11] AGOSTINI, D. L. S. **Caracterização dos constituintes do látex e da borracha natural que estimulam a angiogênese**. Dissertação de mestrado na área de ciência e tecnologia de materiais (UNESP – Presidente Prudente), 2009.
- [12] ISAHSON, K.. **Infrared Spectroscopy. Its Use in the Coating Industry**. Federation of Societies for Paint Technology, Philadelphia, 1969.

[13] PACKHAM, D. E.; EDGE, S.; COOK, J. W.; THOMPSON, A. S.. The thermal behaviour of natural rubber and chlorinated rubber blends. *J. Applied Polym. Sci.* v. 65, 1348-1379, 1997.

[14] 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. *J. Colloid Interf. Sci.* v. 221, p. 273-283, 2000.

[15] PUSKAS, J. E.; DAHMAN, Y.; MARGARITIS, A.. Novel Thyminefunctionalized Polystyrenes for applications in biotechnology. 2. Adsorption of model proteins. *Biomacrom.*, v. 5, p. 1412-1421, 2004.

[16] SUNDERS, R. A.; SMITH, D.C.. Infra-red spectra and structure of hevea and gutta elastomers. *J. App. Phys.* v. 20, p. 953-965, 1949.

[17] FUJITA, J., et all. Infrared spectra of metal chelate compounds. VI. A normal coordinate treatment of oxalato metal complexes. *J of Chem. Phys.* v. 36, n. 2, p. 324-330, 1961.

[18] ENDIN, J. R.; NOR, H. M.. Ozonolysis of natural rubber in chloroform solution part 1. A study by GPC and FTIR spectroscopy. *Pol.*, v. 41, p. 2359-2365, 2000.

Application of Paramagnetic Nanoparticles as Mechanical Strengthening in Nanocomposites Vulcanized Elastomers Functional

Abstract

Mechanical and structural properties of vulcanized natural elastomeric nanocomposites were characterized. Functional nanocomposites of vulcanized rubber BN/NZF in the form of thick films (1.5 mm) and membranes (2.00 μm) were prepared. Paramagnetic ferrite nanoparticles of nickel and zinc stoichiometry $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF) were synthesized by modified polyol method. Monophasic nanosized powders were prepared with different average crystallite sizes by controlling the temperature and time of calcination. NFZ ferrite nanoparticles with different crystalline sizes were added to the composition of natural rubber (BN) generating different nanocomposites. Structural characterization and identification of chemical bonds of nanocomposites was performed by X-ray diffraction and absorption spectroscopy in the infrared (FTIR), respectively. The mechanical characterization of nanocomposites was accomplished via extensometer (EMIC). The effect of the incorporation of nanoparticles in natural rubber on the elastic properties in the linear region of elongation is discussed.

Keywords: Ferrite, Nanoparticle, vulcanized rubber, nanocomposites, optical microscopy.