

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Sandra Protter Gouvea
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus
Loures Mourão, Viviane Soares

1a edição

1a impressão (2013): tiragem 50

Todos os direitos reservados.
A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).
CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação

Anais do VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

© Embrapa 2013

OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TITANATO DE BÁRIO E CARACTERIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL PARA DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS

Luane Barbara Rissi^{1,2}; Elaine Cristina Paris²; Rogério Manoel Biagi Moreno²; Paulo de Souza Gonçalves³; Luiz Henrique Capparelli Mattoso²; Maria Alice Martins^{2*}

¹ Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, luane.rissi@gmail.com;

² Embrapa Instrumentação, (CNPDIA/LNNA), São Carlos - SP, elaine.paris@embrapa.br, rogeriobmoreno@gmail.com, luiz.mattoso@embrapa.br, *maria-alice.martins@embrapa.br.

³ Instituto Agrônomo (IAC)/Embrapa, Campinas, SP, paulog@iac.sp.gov.br.

Projeto Componente: PC4 Plano de Ação: PA5

Resumo

A incorporação de nanopartículas em matrizes poliméricas origina nanocompósitos que são materiais híbridos que apresentam melhorias nas propriedades mecânicas, ópticas e magnéticas. Nosso projeto tem como objetivo o desenvolvimento de nanocompósitos de borracha natural com nanopartículas de titanato de bário (BaTiO₃). Neste trabalho será apresentada a caracterização do látex e da borracha natural através dos ensaios de conteúdo de borracha seca, sólidos totais no látex, extrato acetônico, porcentagem de nitrogênio e cinzas, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e ressonância magnética nuclear; e a obtenção das nanopartículas de BaTiO₃ para obtenção dos nanocompósitos.

Palavras-chave: Borracha natural, BaTiO₃, precursores poliméricos.

Publicações relacionadas

RISSI, L. B.; PARIS, E. C.; MARTINS, M. A.; MORENO, R. M. B.; MATTOSO, L. H. C. Caracterização de nanocompósitos com borracha natural e nanopartículas piezoelétricas. In: IV JORNADA CIENTÍFICA - EMBRAPA SÃO CARLOS, 2012, São Carlos. IV Jornada Científica Embrapa - São Carlos, 2012.

Introdução

Nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas e tem o objetivo de combinar propriedades que não é exibida por qualquer material isolado e também, incorporar as melhores características de cada um dos materiais componentes. (CALLISTER JR., 2008)

Neste trabalho, visando o desenvolvimento de nanocompósitos de borracha natural com nanopartículas de titanato de bário (BaTiO₃) foi realizada a caracterização do látex e da borracha natural do clone RRIM 600 através dos ensaios de conteúdo de borracha seca (DRC), sólidos totais no látex (ST), extrato acetônico (EA), porcentagem de nitrogênio (%N) e cinzas, termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ressonância magnética nuclear (RMN); e o estudo para método de obtenção das nanopartículas de BaTiO₃.

Materiais e métodos

Caracterização da Borracha Natural: Os ensaios de DRC, % de Cinzas, % de N, % de Extrato Acetônico, % Sólidos Totais, seguindo as normas NBR 11597 - ABNT. (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1997). Os ensaios de TG/DTG foram feitos no Q500 da TA Instruments, em atmosfera inerte (nitrogênio) a 10 °C/min, da temperatura ambiente até 700 °C. E os de DSC foram realizados no Q100, a 10 °C, de -90 °C a 150 °C. Os ensaios de RMN foram realizados em um Varian Inova 400 com campo de 9.4 T. Os espectros de RMN no estado sólido foram obtidos utilizando a técnica de um pulso, pulso de /2, tempo de aquisição de 200 ms, e tempo de repetição de 2 s.

Obtenção do BaTiO₃ – Método Precursores Poliméricos: Para a obtenção de cerca de 3,0g de BaTiO₃, foram utilizados 3,67g de Ti(OC₃H₇) e 22,31g de C₆H₈O₇. Essa solução permaneceu em

agitação e aquecimento por 4 dias. Após a solubilização, foram adicionados 3,15g de BaCl₂ e NH₄OH para controlar o pH (7,0), sob agitação e aquecimento até solubilização total. Posteriormente, houve a adição de 13,35 mL de etilenoglicol e em seguida a solução fora pré-calcinada na Mufla por 2hs à 600°C. Foram avaliadas rotas com e sem a adição de etilenoglicol. As cinzas residuais foram trituradas em um almofariz até obtenção de um pó fino. Amostras do pó foram colocadas na Mufla a 700°C, 800°C e 900°C por 2hs. Para a caracterização do BaTiO₃, foram realizadas análises de difração de raios x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG).

Resultados e discussão

A determinação das propriedades tecnológicas da borracha é de grande importância, pois estão relacionadas com o desempenho e a qualidade da mesma. O DRC é um indicador da quantidade de borracha seca contida no látex, o valor obtido foi 29 ± 3 e a de sólidos totais de $32,2 \pm 0,7$. A % de cinzas corresponde às substâncias inorgânicas não decompostas à 550°C, sendo que os excessos de cinzas reduzem as propriedades dinâmicas do vulcanizado e as propriedades de envelhecimento, Tab. 1. A % de N fornece uma estimativa da quantidade de proteínas presente na borracha seca, de modo que uma elevada quantidade de substâncias nitrogenadas ocasionará em propriedades de resistência insatisfatórias. Já a % EA consiste em substâncias não-borrachas, onde os lipídios são os principais componentes e o excesso pode prejudicar as propriedades da borracha vulcanizada (MORENO, 2002), Tab. 1. A avaliação das propriedades tecnológicas da borracha é de grande importância para a indústria e devem estar dentro dos valores estabelecidos pela norma ABNT. Deste modo, como pode ser observado na Tab. 1, todas as análises apresentaram valores dentro da norma indicando se tratar de uma borracha de boa qualidade.

Tab.1: Propriedades tecnológicas da borracha.

%	Valor obtido:	Norma (máx.)
Cinzas	$0,1 \pm 0,01$	0,5
Nitrogênio	$0,65 \pm 0,03$	0,6
E A	$2,83 \pm 0,14$	3,5

As curvas de TG/DTG, Fig.1, mostram que a decomposição da borracha ocorreu em uma única

etapa. Observamos também que a amostra é termicamente estável até cerca de 300 °C. O processo de decomposição da borracha a partir de aproximadamente 300 °C à 450 °C. O pico na curva de DTG, em aproximadamente 365 °C, indica a temperatura na qual a massa está variando mais rapidamente (CANEVAROLO, 2003) A temperatura de transição vítrea (Tg) determinada pela técnica de DSC foi de -66,3 °C.

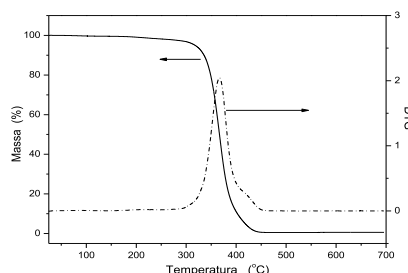


Fig. 1: Curvas de TG/DTG da borracha natural

No espectro de RMN ¹³C da borracha natural, Fig. 3, podemos observar os cinco sinais correspondentes aos carbonos das unidades isoméricas cis: C-1 (32,59ppm), cis C-2 (135,13 ppm), cis C-3 (125,47 ppm), cis C-4 (26,87 ppm) e cis C-5 (23,56 ppm) (MORENO, 2002).

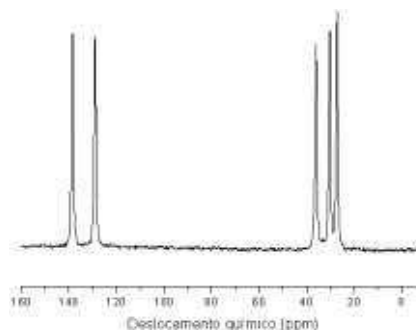


Fig.3: Espectro de RMN ¹³C da borracha natural.

A obtenção do BaTiO₃ foi feita através do método de precursores poliméricos no qual é baseado na complexação de cátions pelo ácido cítrico (Fig. 4a). A polimerização ocorre por intermédio de uma reação de esterificação entre o citrato do íon metálico e etilenoglicol (Fig. 4b), de modo a obter-se um poliéster com íons metálicos homogeneamente distribuídos (PARIS, 2000)

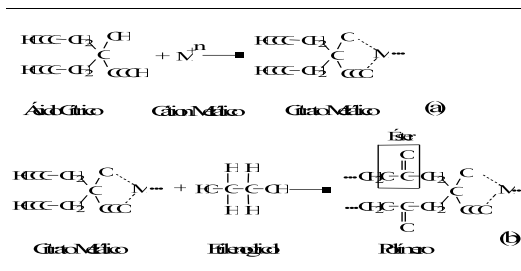


Fig.4: Método de precursores poliméricos (PARIS, 2000).

A técnica de DRX utiliza o espalhamento de raios X em estruturas organizadas, permitindo determinar sua estrutura cristalina (CANEVAROLO, 2003). A evolução do processo de cristalização com a temperatura de calcinação pode ser observada na Fig. 5. Nesta figura verifica-se que com o aumento de temperatura de 600 para 900°C houve uma diminuição das fases intermediárias, sendo que a 900 °C os picos referentes à fase BaTiO₃ tetragonal estão bem definidos.

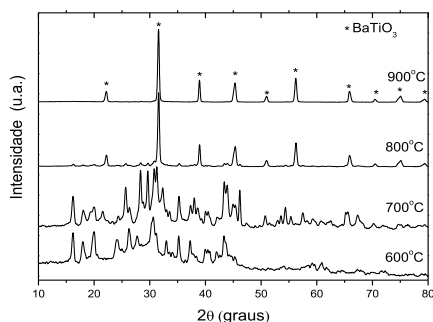


Fig.5: Difratomogramas de raios-X do BaTiO₃

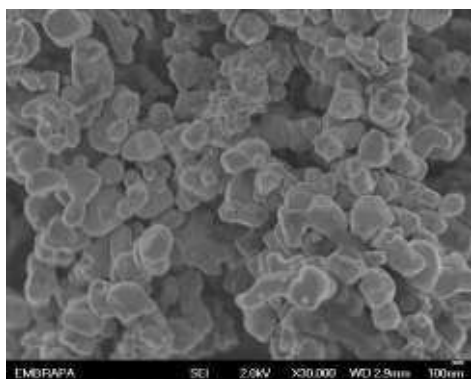


Fig.6: Micrografia obtida por MEV/FEG das nanopartículas de BaTiO₃ (calcinado a 900°C).

A Fig. 6 apresenta uma imagem obtida por MEV/FEG da amostra calcinada a 900°C, em que pode ser observado o agregado de nanopartículas de BaTiO₃, que variam 71 à 390 nm.

Conclusões

A avaliação da borracha natural do clone RRIM 600 mostrou que esta borracha é de boa qualidade, tem estrutura química cis e estabilidade térmica até cerca de 300 °C. Os resultados da caracterização das nanopartículas de BaTiO₃ mostraram que o processo de obtenção deve ser realizado com a calcinação a 900 °C.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa, CNPq, Finep e Capes.

Referências

CALLISTER JR., W. D. Ciência e Engenharia de Materiais uma introdução. 1th ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CANEVAROLO JR., S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. 2th ed. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

MORENO, R.M. B. Avaliação e monitoramento das propriedades do látex e da borracha natural de clones de seringueira recomendados para o plantio no planalto do Estado de São Paulo. Tese (Doutorado em Eng. De Materiais) – UFSCar, São Carlos, 2002

NBR 11597 - ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas): Borracha natural – requisitos e métodos de ensaio, Rio de Janeiro, 1997

PARIS, E. C. Estudos de pós cerâmicos de PbTiO₃ utilizando-se método dos precursores poliméricos. 90 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – UFSCar, São Carlos, 2000