

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Nanopartículas de Fe_3O_4 Funcionalizadas e Nanocompósitos de Base Epóxi

Bruno Henrique Ramos de Lima

São Carlos

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Nanopartículas de Fe₃O₄ Funcionalizadas e Nanocompósitos de Base Epóxi

Bruno Henrique Ramos de Lima

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Edson Roberto Leite

São Carlos

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L732n Lima, Bruno Henrique Ramos de
Nanopartículas de Fe₃O₄ funcionalizadas e
nanocompósitos de base epóxi / Bruno Henrique Ramos de
Lima. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
130 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2015.

1. Síntese. 2. Óxidos metálicos. 3. Nanocompósitos.
4. Nanopartículas. 5. Polímeros. I. Título.

DEDICATÓRIA

À minha família.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de
São Carlos (2010)

Engenheiro de Materiais Pela Universidade Federal de São Carlos (2008)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Bruno Henrique Ramos de Lima, realizada em 17/12/2015:

Prof. Dr. Edson Roberto Leite
UFSCar

Prof. Dr. José Alexandrino de Souza
UFSCar

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior
UFSCar

Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto
USP

Prof. Dr. Pedro Henrique Curfú Camargo
USP

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares e amigos, por todo o apoio durante os anos de vida acadêmica.

À Andressa Kubo por estar sempre ao meu lado, com amor, paciência, compreensão e apoio incondicionais.

Ao meu amigo e orientador Prof. Edson Roberto Leite, pelos mais de 10 anos ensinamentos, discussões e confiança, essenciais para minha formação acadêmica e pessoal.

Aos meus amigos do LIEC, em especial Ricardo Gonçalves, Marco Aurélio Cordeiro, Tiago Conti, Lucas Leite, Edney Firmiano, Narcisio Pinheiro, Cleocir Dalmaschio, Evandro Poças, Adriano Rabelo, William Leonel, Bruno Moura, Santiago Johnson, Mitchell González, Mario Soares, Everton Willian, Roman Roca, Régis Schiavon, Mateus Ferrer, Renata Sala, Júlio César Sczancoski, Cíntia dos Santos e Silvio Barbosa, pelas discussões científicas e auxílios.

Ao Rafael Libanori e ao Prof. Dr. André Studart da ETH – Zürich por me receberem tão bem e ajudar na obtenção de dados experimentais de propriedades mecânicas, bem como nas discussões dos mesmos.

Ao Fabiano Montoro e Dr. Jeferson Bettini do LNNano – CNPEN pela ajuda na preparação de amostras para microscopia de transmissão.

Aos professores, técnicos e alunos do LIEC, do CDMF e do PPGCEM/UFSCar.

Aos professores da banca.

À Petrobras, FAPESP, CAPES e CNPQ pela infraestrutura e auxílios financeiros à pesquisa.

RESUMO

O uso de nanopartículas de óxidos metálicos em nanocompósitos tem proporcionado novas e interessantes propriedades e é uma das áreas mais promissoras em compósitos. A compatibilização entre essas nanopartículas e a matriz polimérica é ainda um dos pontos mais críticos no desenvolvimento desses materiais. Nesse contexto, esse projeto de tese teve como foco estudar a síntese e funcionalização de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) visando sua incorporação em matriz polimérica a base de diglicidil éter bisfenol A (DGEBA) para produção de nanocompósitos em que matriz e fase dispersa apresentam altíssima compatibilidade. A síntese e funcionalização das nanopartículas foram feitas em uma única etapa através da termodecomposição de acetilacetonato de ferro (III) em poli(1,4 butanodiol) de massa molar 1000, que atuou tanto como solvente da reação quanto fonte de moléculas para a funcionalização superficial das nanopartículas. Nanopartículas com tamanho médio 8,4 nm e com alta fração volumétrica de capa orgânica foram obtidas e a síntese se mostrou altamente reprodutível. Os nanocompósitos produzidos apresentaram uma alta homogeneidade de dispersão de nanopartículas e ausência de grandes aglomerados. A interação entre as nanopartículas e matriz ocorreu através da reação química entre os grupos funcionais da capa orgânica e do DGEBA, como era esperado, e também através da intercalação de moléculas de DGEBA entre as moléculas que formam a capa orgânica, criando assim uma nova interfase com propriedades únicas. Devido à altíssima fração volumétrica dessa nova fase, a densidade e o módulo de elasticidade apresentaram comportamentos que não puderam ser explicados pelos métodos tradicionais. Uma nova abordagem foi usada para desenvolver um modelo que considerou essa terceira fase e se ajustou de forma mais coerente aos dados experimentais obtidos, mostrando o domínio dessa nova fase sobre as propriedades do nanocompósito.

Fe₃O₄ FUNTIONALIZED NANOPARTICLES AND EPOXY BASED NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

The use of metal oxide nanoparticles in nanocomposite has provided new and interesting properties and is one of the most promising areas in composites. Compatibility between these nanoparticles and polymer matrix is the most critical factor on development of these materials. In this context, this thesis project has focused on study of synthesis and functionalization of magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) aiming its incorporation into bisphenol A based diglycidyl ether based to produce nanocomposites with very high compatibility between dispersed and matrix phases. Synthesis and functionalization of nanoparticles were performed in a single step by thermodecomposition of iron (III) acetylacetonate in poly (1,4-butanediol) with molar weight 1000, which served both as a solvent for the reaction as a source of molecules for surface functionalization of the nanoparticles. Nanoparticles with an average size of 8,4 nm and with high volume fraction of organic layer were obtained and the synthesis was highly reproducible. The produced nanocomposite exhibited high homogeneity of nanoparticles dispersion and the absence of large agglomerates. The interaction between the nanoparticles and matrix occurred through the chemical reaction between the functional groups of the organic layer and the DGEBA, as was expected, and through intercalation of DGEBA molecules between the molecules from the organic layer, thereby creating a new interphase with unique properties. Due to the high volume fraction of this new phase, the density and modulus of elasticity exhibited behavior that could not be explained by traditional methods. A new approach was used to develop a model that considered this third phase and set more consistently to the experimental data obtained, and showing the domain of this new interphase on the nanocomposite`s properties.

PUBLICAÇÕES

Goncalves, R.H., **B.H.R. Lima**, and E.R. Leite, *Magnetite Colloidal Nanocrystals: A Facile Pathway To Prepare Mesoporous Hematite Thin Films for Photoelectrochemical Water Splitting*. **Journal of the American Chemical Society**, 2011. **133**(15): p. 6012-6019.

LIMA, B. H. R. ; LEITE, E. R. ; Gonçalves, R. H. ; IEZZI, R. C. . Processo de Obtenção de Formulações de Compósito de Resina Epóxi com Nanopartículas de Magnetita Funcionalizadas com Poli(Éteres) Composto de Hidroxilas Terminais; Formulações Obtidas e Uso. 2013, Brasil. **Patente:** Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020130314170, data de depósito: 06/12/2013, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial

ÍNDICE GERAL

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 ORIGINALIDADE E OBJETIVOS	3
3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS	5
3.1 Coloides	5
3.2 Síntese de Nanopartículas.....	8
3.3 Funcionalização de Nanopartículas	11
3.4 Nanopartículas Magnéticas	13
3.5 Epóxidos	15
3.6 Materiais Compósitos	17
3.6.1 Compósitos Reforçados por Partículas Grandes	19
3.7 Nanocompósitos.....	20
3.8 Propriedades Mecânicas de Materiais.....	21
3.9 Modelagem de Módulo de Elasticidade.....	24
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
4.1 Síntese de Nanopartículas de Magnetita	29
4.2 Nanocompósitos.....	32
4.3 Interface Partícula-Matriz e seus Efeitos no Nanocompósito	39
5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	47
5.1 Síntese de Nanopartículas de Magnetita	47
5.2 Produção dos Nanocompósitos a Base de Epóxi.....	49

5.3 Caracterizações.....	49
5.3.1 Termogravimetria.....	49
5.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	50
5.3.3 Difração de Raios X.....	50
5.3.4 Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo.....	51
5.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	52
5.3.6 Densidade dos Nanocompósitos.....	52
5.3.7 Ensaio Mecânicos.....	53
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
6.1 Nanopartículas de Magnetita.....	55
6.2 Nanocompósitos.....	71
7 CONCLUSÕES.....	119
8 TRABALHOS FUTUROS.....	123
9 REFERÊNCIAS.....	125

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1.1– Representação da ação de um surfactante.....	7
Figura 3.3.1– Representação gráfica dos dois métodos mais comuns de funcionalização de NPs.....	12
Figura 3.4.1– Comportamento magnético de partículas ferromagnéticas e superparamagnéticas.....	14
Figura 3.5.1– Reação de formação de DGEBA.....	16
Figura 3.5.2– Reação epóxi-amina.	16
Figura 3.6.1– Categorias e subcategorias de compósitos segundo a geometria da fase dispersa.	18
Figura 3.8.1 – Curva típica de tensão-deformação.	23
Figura 3.9.1– esquema de interpretação de um compósito de duas fases.	26
Figura 3.9.2 – Sistemas de arranjos das regiões dos compósitos.	27
Figura 4.1.1 – Imagem de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ obtida por microscopia de transmissão. Barra de escala = 30nm.	29
Figura 4.1.2 – Imagens de microscopia de transmissão de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ produzidas em diferentes solventes: a) trietileno glicol, b) polietileno glicol com massa molar 1000, c) polietileno glicol com massa molar 8000 e d) polietileno glicol com massa molar 8000 em maior magnificação [72].	31
Figura 4.1.3 – Nanopartículas de Fe ₃ O ₄ sintetizadas em diferentes solventes e dispersas em diferentes solventes [72].	31
Figura 4.2.1 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de nanocompósitos com 1% de magnetita (superiores) e 2.5% de magnetita (inferiores)[74].	33
Figura 4.2.2 – Gráfico de Tg em função da concentração de magnetita obtido por DSC (círculos) e DMTA (triângulos) [74].	34
Figura 4.2.3 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanocompósitos com diferentes concentrações de magnetita [75].	35
Figura 4.2.4 – Gráfico de temperatura em função do tempo de exposição a campo magnético para diferentes concentrações de magnetita [75].	36
Figura 4.2.5 – Fotografia do nanocompósito deformado e em sua forma original após exposição a campo magnético [75].	36

Figura 4.2.6 – Imagens de NPs de magnetita para diferentes razões Fe(ac)3:BzOH, 0,3 (a), 0,6 (b), 0,12 (c) e 0,24(d) [76].	37
Figura 4.2.7 – Imagens de MET dos nanocompósitos com phr 0,5 (a-c), 1 (d-f), 2 (g-i) e 4 (j-l).	39
Figura 4.3.1 – Modelo de áreas equivalentes (a) e divisão para modelagem do módulo de elasticidade [49].	41
Figura 4.3.2 – Módulo de elasticidade do compósito para nanopartículas esféricas, sendo δ a espessura da interface, [49].	42
Figura 4.3.3 – Dados experimentais e modelo proposto, sendo t a espessura média das placas de montmorilonita, δ a espessura da interface e k um parâmetro de ajuste. [49].	42
Figura 4.3.4 – Comportamento do módulo em função da conformação das moléculas da superfície [77].	44
Figura 4.3.5 – Tensão e módulo de elasticidade em função da deformação para nanocompósitos variando a densidade de enxerto (gráficos superiores) e o comprimento da cadeia enxerta (gráficos inferiores)[78].	46
Figura 5.1.1 – Esquema de síntese de nanopartículas de magnetita.	48
Figura 5.3.1 – Esquema simplificado do funcionamento de SAXS.	51
Figura 6.1.1– Típico produto obtido de uma síntese e detalhe do comportamento ferrofluido.	56
Figura 6.1.2 – a) MET de baixa magnificação – visão geral. b) e d) MET de alta resolução de NPs individuais. c) Rede recíproca obtida por FFT. e) Distribuição de tamanho das NPs.	59
Figura 6.1.3 – Difração de raios x das NPs.	60
Figura 6.1.4 – Gráfico de TGA das NPs.	61
Figura 6.1.5 - Espectroscopia no infravermelho do precipitado.	62
Figura 6.1.6 - Mecanismo de reação de formação de NPs.	63
Figura 6.1.7 – Modelo da NP, detalhe da ligação por coordenação, e os parâmetros r e τ , raio médio da NP e espessura da capa orgânica, respectivamente.	64
Figura 6.1.8 – Representação esquemática da conformação da capa orgânica em função da afinidade com o solvente.	65

Figura 6.1.9 – Variação da densidade de moléculas em função da distância da superfície.....	66
Figura 6.1.10 – Gráficos de fração volumétrica da capa orgânica, V'_{capa} , densidade aparente do compósito molecular e densidade aparente da capa orgânica em função de τ . Acima detalhe da relação real entre o tamanho do núcleo e da capa orgânica para 25, 50, 75 e 100%.	68
Figura 6.2.1 - Fotografia do epóxi branco e os nanocompósitos.....	71
Figura 6.2.2 – Espectro de difração de raios x do epóxi branco e de um nanocompósitos.	72
Figura 6.2.3 – Imagens de MET dos nanocompósitos em duas magnificações diferentes.....	74
Figura 6.2.4 – Modelos de moléculas formadas no nanocompósito e no epóxi branco e espectros de FTIR.	77
Figura 6.2.5 – Gráficos de TGA de dois nanocompósitos (acima) e do epóxi branco (abaixo).	81
Figura 6.2.6– Gráficos da densidade teórica e experimental do nanocompósitos em função da fração de núcleos.	82
Figura 6.2.7 – Gráficos de densidade em função da fração de núcleos obtidos pelo modelo tradicional e no novo modelo. Dados experimentais.....	85
Figura 6.2.8 – a) Gráficos de densidade do nanocompósito para variações nas densidades das fases constituintes. b) Gráficos das frações volumétricas de capa orgânica e núcleo segundo o modelo proposto.	86
Figura 6.2.9 – Imagem original de SAXS obtida diretamente do equipamento.	88
Figura 6.2.10 – Gráficos do resultado de SAXS experimental e melhor ajuste (SASfit) da amostra NC7. Detalhe com a tabela dos parâmetros de ajuste.	89
Figura 6.2.11 – a) Gráficos DSC (transladados verticalmente para apresentação), b) Gráficos das derivadas de DSC (<i>smooth</i> e <i>fitting</i>) c) Dados da temperatura de transição vítrea para cada amostra.	90
Figura 6.2.12 – Interações e ligações entre os componentes durante as etapas de formação dos nanocompósitos.....	94
Figura 6.2.13 – a) Gráficos representativos das curvas de ensaio de tração. b) e c) Comparação de parâmetros dos gráficos.....	96

Figura 6.2.14 – Módulo normalizado das amostras com desvio da estequiometria da matriz.....	97
Figura 6.2.15 – a) Gráficos representativos das curvas de ensaio de flexão. b) e c) Comparação de parâmetros dos gráficos.....	99
Figura 6.2.16 – Gráficos de distância entre núcleos, faixa de matriz e faixa de interfase entre dois núcleos.....	100
Figura 6.2.17 - Esquema simples da dispersão de nanopartículas no compósito (esq.) e esquema das áreas equivalente para uso em modelamento (dir.)....	102
Figura 6.2.18 – Arranjo das regiões da seção do nanocompósito para modelagem das solicitações mecânicas.	102
Figura 6.2.19 – Comportamento do módulo de elasticidade da fase interfacial em função da fração de núcleos.	104
Figura 6.2.20 – Módulo de elasticidade experimental e calculado pelo modelo proposto para diferentes valores de E_{i0}	106
Figura 6.2.21 – Módulo de elasticidade calculado pelo modelo proposto para o caso do módulo da matriz constante e o caso variável.....	107
Figura 6.2.22 – Variação do módulo de elasticidade do compósito de acordo com o modelo tradicional e o modelo proposto para $E_{i0} = 1800$ MPa.....	109
Figura 6.2.23 – Variação do módulo de elasticidade do compósito (E_c) em função do módulo de elasticidade do núcleo das NPs (E_n).....	110
Figura 6.2.24 - Variação do módulo de elasticidade dos nanocompósitos em função do módulo de elasticidade da interfase e faixa de valores de módulos para polímeros comuns.....	111
Figura 6.2.25 – Gráfico MxH do epóxi branco.....	112
Figura 6.2.26 – Gráfico MxH da amostra NC2.	113
Figura 6.2.27 – Gráfico MxH da amostra NC2 para baixos campos.	114
Figura 6.2.28 – Gráfico MxH da amostra NC2 normalizada pela massa de núcleos.....	115
Figura 6.2.29 – Curva ZFC para o compósito contendo 2.5% de magnetita, considerando apenas a massa de nanopartículas.	115
Figura 6.2.30 – Fotografia do aparato magnético utilizado no experimento e simulação do campo magnético.	118

Figura 6.2.31 – Imagens de MET das amostras curadas sem (a) e com (b) efeito de campo magnético. 118

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1.1 – Categorias de coloides de acordo com o estado das fases.	5
Tabela 6.2.1 – Dados de TGA dos nanocompósitos.	82
Tabela 6.2.2 – Relações entre o DGEBA e Poliamina na matriz epóxi.	91
Tabela 6.2.3 – Comparação entre T_g dos nanocompósitos (NC) e epóxis brancos (EP).	92

1 INTRODUÇÃO

Em 1986 Kim Eric Drexler em seu livro “Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology”[1] foi o primeiro cientista a de fato propor um pensamento mais profundo sobre como a nanotecnologia poderia modificar radicalmente todos os aspectos da civilização, uma vez que a manipulação de átomos permitiria a criação de qualquer coisa que fosse imaginada, desde fármacos que curassem qualquer doenças, até máquinas moleculares que poderiam se replicar indefinidamente e destruir a humanidade. Três décadas depois, ainda estamos longe do nível de manipulação necessário para alcançar esses extremos, no entanto a nanotecnologia já vem modificando todas as áreas da sociedade e de maneira cada vez mais incisiva. Richard Feynman, ao final de sua palestra “There’s Plenty of Room at the Bottom”[2], realizada em 1959 e que lhe rendeu o título de pai da nanotecnologia, propôs o desafio de se colocar a Enciclopédia Britânica inteira em uma cabeça de alfinete. Hoje podemos facilmente armazenar uma biblioteca inteira nesse mesmo espaço, no entanto a demanda tecnológica atual a todo momento cria novos desafios a serem superados com o uso da nanotecnologia.

Na área de química de materiais a manipulação da matéria é feita através de reações químicas e o desenvolvimento de novas reações e rotas de síntese apresentam um papel fundamental na obtenção de materiais nanométricos, pois é na etapa de concepção do material que suas propriedades e características podem ser mais facilmente customizadas para uso em aplicações tecnológicas específicas. A modificação de nanopartículas, NPs, após a síntese é em geral um processo complexo e que muitas vezes não atinge os resultados desejados. Na área de nanocompósitos a formação de aglomerados e a falta de compatibilidade com a matriz estão entre as principais dificuldades no uso de nanopartículas para esse fim. Nos últimos anos os avanços na produção de NPs compatíveis com polímeros possibilitou o desenvolvimento de nanocompósitos de alto desempenho que se aproveitam melhor das propriedades e características de nanoestruturas. Porém, o modo como essas NPs interagem

com as matrizes e a influência da compatibilização nos nanocompósitos ainda não estão devidamente esclarecidos. Dentro desse contexto, o uso de técnicas avançadas de caracterização e, principalmente, a inter-relação entre os resultados obtidos são fundamentais para o entendimento do comportamento desses materiais e quais os parâmetros críticos para que suas potencialidades sejam melhor aproveitadas.

Desse modo, essa tese tem como principal proposta o desenvolvimento de uma NP com características específicas que visem sua aplicação na produção de compósitos poliméricos, bem como a caracterização detalhada de sua estrutura e propriedades. O trabalho procura abordar as várias etapas da concepção de um nanocompósito, desde a síntese e incorporação das NPs na matriz desejada, até a caracterização e modelagem de suas propriedades.

A fase magnetita foi escolhida para esse estudo pois apresenta uma propriedade magnética bem característica e sua síntese em diferentes solventes orgânicos já era de domínio do grupo de pesquisa. O fato de apresentar uma propriedade diferenciada está alinhado com a demanda recente de incorporação de novas funcionalidades a nanocompósitos.

2 ORIGINALIDADE E OBJETIVOS

A originalidade do trabalho desenvolvido nessa tese de doutorado está na produção de nanocompósitos em que há uma interfase entre fase dispersa e a fase matriz assume um papel fundamental, e mesmo dominante, na obtenção das propriedades finais do sistema, não apenas por facilitar a interação entre as duas fases, mas por constituir uma nova fase com propriedades próprias. Esse resultado somente é possível através do uso de NPs funcionalizadas com moléculas orgânicas de alto massa molar e quimicamente compatíveis com a matriz. Para a modelagem da densidade e do módulo elástico dos nanocompósitos também foi necessária uma abordagem nova sobre os modelos tradicionais de interação entre as fases do nanocompósitos, que também contribui para a originalidade do trabalho.

Os principais objetivos traçados nesse trabalho são:

- Sintetizar NPs de magnetita funcionalizadas em uma única etapa de síntese através da termodecomposição de acetilacetonato de ferro em poli(1,4-butanodiol), de modo que moléculas do próprio solvente se liguem na superfície das nanopartículas.

- Produzir nanocompósitos a base de epóxido (DGEBA) com diferentes concentrações de NPs. Adição das nanopartículas na componente DGEBA via solvente e posterior mistura com agente de cura. A base de epóxido foi escolhida por ser um termofixo e apresentar grupos funcionais que podem reagir com nanopartículas funcionalizadas.

- Caracterizar as NPs e os nanocompósitos através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios-x (DRX), espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS), termogravimetria (TG), espectroscopia de infravermelho, e medidas de propriedades magnéticas como suscetibilidade, saturação e temperatura de bloqueio.

- Desenvolver um modelo que descreva a densidade e o módulo elástico dos nanocompósitos, considerando a nova interfase.

3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

3.1 Coloides

Dispersões ou soluções coloidais são sistemas em que há uma fase composta por partículas insolúveis dispersas em outra fase. Coloides em geral apresentam partículas com tamanho entre 1nm e 1 μ m, ou seja, faixa intermediária entre soluções (<1nm) e suspensões (>1 μ m). Diferentemente de soluções, que são sistemas homogêneos que formam uma única fase, dispersões coloidais apresentam fases que podem ser diferenciadas, mesmo que somente com ajuda de técnicas avançadas. No entanto sua estabilidade, devido ao tamanho diminuto da fase dispersa e da forte influência da área superficial, é muito maior que a de suspensões. Coloides, em geral, são termodinamicamente instáveis e irreversíveis, pois após uma separação de fases a reconstituição do coloide é difícil.

Sistemas coloidais podem ser compostos por qualquer combinação de estados da matéria, como pode ser visto na Tabela 3.1.1[3, 4].

Tabela 3.1.1 – Categorias de coloides de acordo com o estado das fases.

Fase Dispersa	Fase de Dispersão	Nome	Exemplos
Líquida	Gasosa	Aerosol Líquido	Neblina, <i>sprays</i>
Sólida	Gasosa	Aerosol Sólido	Fumaça, Poeira suspensa
Gasosa	Líquida	Espuma	Espumas
Líquida	Líquida	Emulsão	Leite, Maionese
Sólida	Líquida	Solução Coloidal [3] Dispersão Coloidal [4] Pasta (alta concentração)	Tintas, Pigmentos Pasta de dente
Gasosa	Sólida	Espuma Sólida	Poliestireno expandido (isopor)
Líquida	Sólida	Emulsão Sólida	Pérola, Opala
Sólida	Sólida	Suspensão Sólida	Plásticos pigmentados

Em sistemas coloidais, as partículas estão sujeitas a três forças:

- Força gravitacional: depende do tamanho e densidade relativa das partículas

- Força de arrasto viscoso: depende da viscosidade da fase de dispersão
- Força Cinética: relacionada ao movimento natural das partículas no meio devido a sua energia cinética, origem do movimento Browniano.

Considerando as duas primeiras forças, é possível calcular a velocidade final, v , de assentamento ou subida de uma partícula. Considerando uma partícula esférica de raio r , e igualando as forças gravitacional, F_g , e de arrasto, F_a , temos que:

$$F_a = 6\pi r v \eta = \frac{4\pi r^3 g (\rho_p - \rho_m)}{3} = F_g \quad (3.1.1)$$

em que ρ_p e ρ_m são a densidade da partícula e do meio respectivamente e η a viscosidade do meio. Considerando o meio como sendo água, e a densidade da partícula como 2 g/cm^3 , a velocidade de uma partícula de 10 nm seria de cerca de $2 \times 10^{-8} \text{ cm/s}$, enquanto para uma partícula de $10 \text{ }\mu\text{m}$ seria de $2 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$. Considerando a terceira força, em média uma partícula, independentemente do tamanho, terá uma energia cinética de $1kT$, desse modo, sua velocidade média, v , em uma direção aleatória, a temperatura ambiente, será dada por:

$$\frac{mv^2}{2} \cong 1kT \cong 4.10^{-21} \text{ J} \quad (3.1.2)$$

Para os mesmos valores usados anteriormente, a partícula de 10 nm teria uma velocidade de 100 cm/s , enquanto a partícula de $10 \text{ }\mu\text{m}$ teria $3 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$. Analisando apenas relação entre as três forças, nota-se que o movimento aleatório devido a energia cinética é dominante no comportamento de partículas pequenas e levaria a um sistema de alta estabilidade. No entanto, a alta velocidade dessas partículas causa colisões de altas energia e frequência que somadas a forças de atração, como a de Van de Waals, podem levar à formação de aglomerados e instabilidade do sistema.

Assim, a estabilidade de um sistema coloidal depende do balanço entre as três forças descritas anteriormente e das forças de atração e repulsão entre as partículas. A força de repulsão mais comum e presente na maioria dos

materiais surge devido a repulsão eletrostática, pois as partículas tendem a acumular seletivamente cargas (íons) em sua superfície. Em geral sistemas coloidais são metaestáveis, pois são mantidos fora de seu estado termodinâmico mais estável, aglomerado, devido a atuação de forças de repulsão. Desse modo, além da forma e tamanho, as características da superfície das partículas são essenciais na determinação de sua estabilidade coloidal.

Surfactantes, também conhecidos como emulsificantes ou dispersantes, são compostos de comportamento anfifílico, ou seja, apresentam uma região hidrofóbica (apolar) e uma região hidrofílica (polar), e são utilizados para aumentar a estabilidade de coloides através da modificação das características de sua superfície. Por exemplo em um sistema de água e óleo, a região apolar do surfactante interage com o óleo e permite a formação de uma emulsão, como ilustrado na Figura 3.1.1.

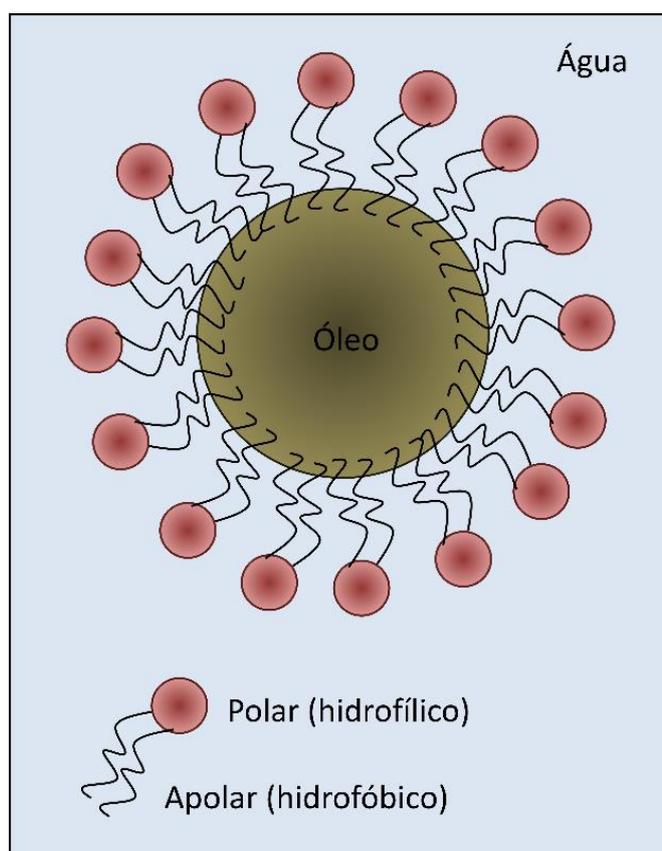


Figura 3.1.1– Representação da ação de um surfactante.

3.2 Síntese de Nanopartículas

A escala nanométrica tem atraído a atenção de pesquisadores das mais diversas áreas da ciência e tecnologia tanto pela descoberta de materiais e aplicações totalmente novos, quanto pela possibilidade de obtenção de diferentes propriedades mecânicas, ópticas, elétricas, magnéticas entre outras que por vezes são muito superiores às aquelas encontradas em escala micro ou macroscópica. Dentre as possibilidades de estruturas nanométricas, com pelo menos uma dimensão menor que 100 nm, as NPs são uma das que recebem maior atenção devido à vasta variedade de sínteses e composições químicas, controle morfológico e estrutural, uso em compósitos e como blocos de construção para novas estruturas, miniaturização de dispositivos e aplicação em virtualmente todas as áreas que envolvem o desenvolvimento e uso de materiais. Características como a alta razão entre área superficial e volume, confinamento de portadores de carga, efeitos quânticos e elétricos dependentes do tamanho, são algumas das principais causas das propriedades únicas observadas em NPs. Em meados do século XIX Michael Faraday foi o primeiro a citar cientificamente o uso de nanoestruturas, e somente em meados do século seguinte os primeiros artigos descrevendo o estudo de NPs, ou partículas ultrafinas como conhecidas na época, foram publicados [5].

A evolução dos métodos de síntese foi essencial para o desenvolvimento da área e continua sendo primordial na obtenção de NPs com melhores propriedades, morfologias e tamanho controlados, escalonamento e menores custos de produção. Os métodos de síntese podem ser separados e organizados de acordo com vários critérios, como por exemplo:

- ponto de partida da síntese: divisão de estruturas macroscópicas, ou métodos “top-down”; reações a partir de precursores moleculares ou átomos, conhecido como método “bottom-up”.

- número de dimensões nanométricas dos produtos obtidos: “quantum dots” (quase-zero-dimensional), nanofios e nanofitas com uma dimensão, nanoplacas ou folhas com duas dimensões, estruturas do tipo fractal com três dimensões.

- capacidade de produzir NPs que apresentam controle espacial e auto-organização (“self-assemble”).
- capacidade de produzir NPs com formas e composições controladas, como “core-shell”, por exemplo.
- tipo de solvente usado na síntese e método de estabilização de crescimento.
- meio em que a síntese é realizada.

entre outros.

Dentre os métodos em meio líquido mais utilizados estão o de coprecipitação, sol-gel, microemulsões, e métodos hidro ou solvotermais [6].

O método de coprecipitação foi muito utilizado na síntese das primeiras NPs e basicamente consiste na solubilização de precursores, em água ou solventes orgânicos, seguida da formação de complexos que sofrem algum processo químico e/ou físico para formação de NPs, como por exemplo a termodecomposição para formação de óxidos. Em um processo de coprecipitação a nucleação, crescimento, e aglomeração de partículas, em geral ocorrem simultaneamente e o entendimento isolado de cada etapa ainda é foco de estudo.

A formação de uma nova fase termodinâmica ou estrutura em um sistema é chamada de nucleação, e é dependente do estado de supersaturação do sistema, S_s :

$$S_s = \frac{a_A a_B}{k_{sp}} \quad (3.2.1)$$

em que a_A e a_B são as atividades dos solutos A e B e k_{sp} a constante de solubilidade do produto. O raio crítico de um “cluster” para que a nucleação ocorra, R_n^* , e a energia de ativação do processo, ΔG^* , podem ser descritos como[7]:

$$R_n^* = \frac{2\sigma_{SL}V_s}{kT \ln S_s} \quad (3.2.2)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3 V_s^2}{3k^2 T^2 \ln^2 S_s} \quad (3.2.3)$$

sendo σ_{SL} a tensão superficial da interface sólido-líquido, k a constante de Boltzmann, T a temperatura, V_s o volume atômico do soluto.

Sendo a taxa de nucleação homogênea, R_N , uma função exponencial:

$$R_N = A e^{\left(\frac{-\Delta G^*}{KT}\right)} \quad (3.2.4)$$

sendo A uma constante pré-exponencial e substituindo o valor de ΔG^* :

$$R_N = A e^{\left(\frac{-16\pi\sigma_{SL}^3 V_s^2}{3k^3 T^3 \ln^2 S_s}\right)} \quad (3.2.5)$$

Assim, a taxa de nucleação é dependente do estado de supersaturação do sistema e somente ocorre a partir de um valor crítico de S_s .

O crescimento de uma partícula precipitada é um processo complexo que em geral é limitado pela difusão, ou seja, a taxa de crescimento depende de quão rápido a matéria pode ser fornecida para a superfície do precipitado proporcionando assim seu crescimento. Dessa forma a temperatura e a concentração de soluto são os principais parâmetros que controlam a taxa de crescimento. A relação entre a supersaturação do sistema, S_s , e a taxa de crescimento G , pode ser descrita por [8]:

$$G = \frac{dL}{dt} = K_G S^g \quad (3.2.6)$$

em que K_G é uma constante associada a taxa de crescimento e g a ordem do crescimento.

Ainda, durante o processo de coprecipitação pode ocorrer o processo “Ostwald Ripening”, descrito por Wilhelm Ostwald em 1985 [9], que consiste no crescimento de partículas maiores através do consumo de partículas menores. A diminuição de área superficial, ou o crescimento de partículas, diminui também a energia do sistema e torna o processo de “Ostwald Ripening”

termodinamicamente favorável. Em casos em que se deseja a obtenção de nanopartículas, processos de aglomeração e de “Ostwald Ripening” devem ser evitados através do uso de estabilizantes. Dois métodos para estabilização são mais comuns: repulsão estérica devido à presença de surfactantes, polímeros, moléculas orgânicas ou outras espécies ligadas à superfícies das partículas ou então através da atração eletrostática (van der Waals) causada pela presença de cargas superficiais.

Outro método muito utilizado na síntese de NPs é o hidro ou solvotermal. Nesse método as reações de formação de partículas ocorrem em solventes (água ou orgânicos) mantidos em recipientes fechados, com temperatura acima do seu ponto de ebulição e com elevadas pressões. Em geral as reações ocorrem com o solvente em estado de fluido supercrítico. Nesse estado o fluido apresenta comportamentos de líquido e de gás; não há tensão superficial entre as superfícies do fluido e de sólidos, mas a viscosidade é alta, e alguns compostos químicos apresentam um grande aumento em sua solubilidade nesses fluidos. Muitas reações hidro e solvotermais ocorrem a temperaturas e pressões abaixo do estado de fluido supercrítico, mas altas suficientes para gerarem um grande aumento na solubilidade dos reagentes e mudanças favoráveis na cinética de reação.

3.3 Funcionalização de Nanopartículas

A funcionalização de nanopartículas pode ser definida como a incorporação de grupos funcionais em sua superfície, de modo a lhe conferir as características físico-químicas desses grupos. Um dos principais objetivos buscados com a funcionalização é a compatibilização de NPs em meios em que elas normalmente não apresentariam nenhuma compatibilidade, como por exemplo solventes, polímeros e tecidos vivos. Há dois modos básicos de se promover a funcionalização de NPs, através funcionalização direta ou da funcionalização indireta [10].

Na funcionalização direta, moléculas bifuncionais são ligadas covalentemente a superfície da NP através de um de seus grupos, enquanto o

outro fica livre para conferir a funcionalidade à NP. A ligação com a superfície da NP em geral é possível devido a presença de agentes de ligação, que podem ser moléculas adsorvidas, grupos funcionais remanescentes do processo de síntese ou átomos com ligações químicas incompletas [11]. Nesse método a funcionalização é realizada em apenas uma etapa, daí o nome e principal vantagem. Uma das desvantagens do método é possibilidade de incompatibilidade da molécula funcional com o próprio processo de funcionalização, podendo haver por exemplo a ligação dos dois grupos funcionais à superfície da NP, inativando assim sua funcionalidade, ou ainda a formação de aglomerados através da ligação de duas ou mais partículas por uma mesma molécula funcional [12].

No segundo método a funcionalização ocorre em duas (ou mais) etapas, sendo necessária uma etapa anterior ao processo de funcionalização para preparar a superfície das NPs e possibilitar assim a ligação com a molécula funcionalizante. Nesse caso são usados agentes quelantes para envolver as NPs e permitir a posterior ligação com a molécula de interesse. Esse método permite vastas possibilidades de funcionalização, uma vez que tanto o agente quelante quanto as moléculas funcionalizantes podem ser trocados para que se alcance as propriedades desejadas. No entanto, por apresentar mais etapas, é em geral mais caro, complexo e de difícil controle. Na Figura 3.3.1 pode-se observar a representação gráfica simplificada desses dois métodos.

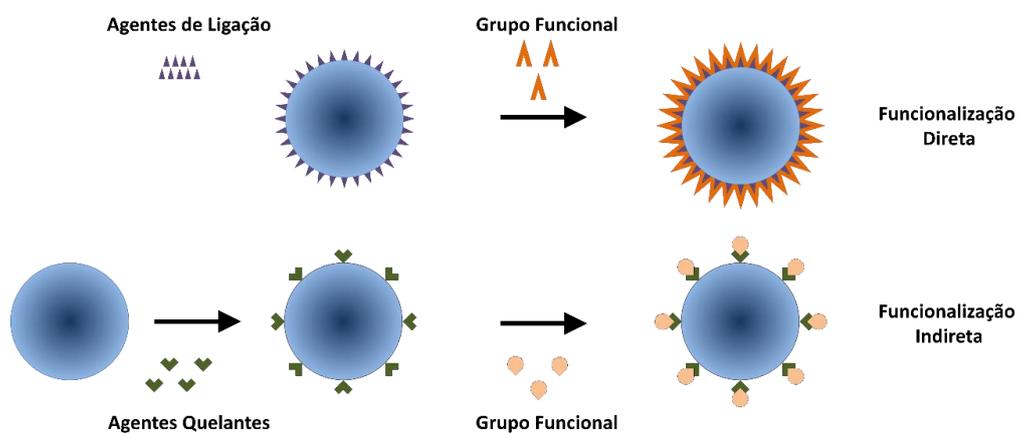


Figura 3.3.1– Representação gráfica dos dois métodos mais comuns de funcionalização de NPs.

NPs de metais, como ouro e prata, e óxidos metálicos, principalmente Fe_3O_4 , estão entre as mais funcionalizadas, e as moléculas funcionalizantes mais comuns são as que apresentam grupos funcionais hidroxilas, tióis, aminas e carboxilas [13-21].

A bio-funcionalização de NPs é uma das áreas que vem recebido maior atenção na última década devido à alta procura por sistemas biocompatíveis e de *drug-delivery*. Moléculas biológicas como aminoácidos, proteínas e mesmo DNA tem sido utilizadas na produção de NPF para aplicações biológicas. A magnetita (Fe_3O_4) seja talvez o material mais estudado nesse campo devido a seu comportamento magnético e por apresentar diversas aplicações na área médica, como por exemplo contraste para ressonância magnética de alta resolução, *drug-delivery* conduzido por campo magnético e hipertermia magnética [22-31]. NPFs de magnetita são o foco desse trabalho serão discutidas mais profundamente nos próximos tópicos.

3.4 Nanopartículas Magnéticas

O uso de nanopartículas magnéticas (NPM) em aplicações médicas, como exemplificado anteriormente, tem alavancado o interesse de pesquisadores sobre o desenvolvimento de novas sínteses e processamentos visando o controle de morfologia, cristalinidade, funcionalidade superficial, biocompatibilidade e a melhora de propriedades. Aplicação em nanocompósitos, materiais com memória de forma e filmes finos são algumas das outras possibilidades de uso de nanopartículas magnéticas [32, 33].

Óxidos de ferro, principalmente magnetita e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), são os materiais mais utilizados para produção de nanopartículas magnéticas e entre suas vantagens estão o baixo custo, biocompatibilidade e tamanho e forma controláveis. Essas fases em geral são compostas por vários domínios magnéticos que mesmo na ausência de campo externo apresentam magnetismo permanente, comportamento conhecido como ferromagnetismo, no entanto há um tamanho crítico (10-30 nm) abaixo do qual as partículas dessas fases passam a apresentar um único domínio magnético, ou, nesse caso, apenas um

momento magnético, e seu comportamento passa a ser superparamagnético. Um conjunto de nanopartículas superparamagnéticas apresenta magnetização na presença de campo magnético externo devido ao alinhamento de momentos magnéticos de suas nanopartículas, porém na ausência de campo externo sua magnetização é nula, como visto na Figura 3.4.1 [34]. Partículas superparamagnéticas diferem das paramagnéticas por apresentarem alta susceptibilidade magnética.

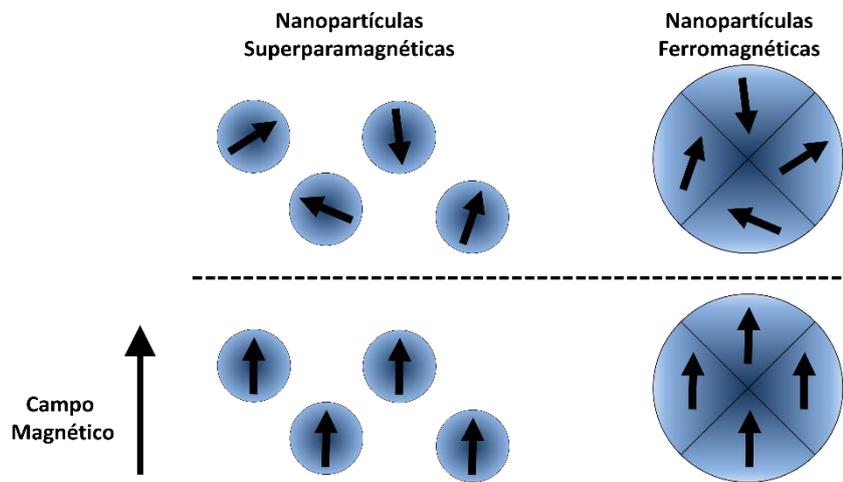


Figura 3.4.1– Comportamento magnético de partículas ferromagnéticas e superparamagnéticas.

Por conter apenas um domínio magnético, partículas superparamagnéticas não apresentam uma transição de comportamento dependente da temperatura, como ocorre em sistemas ferro e ferrimagnéticos que acima de sua temperatura de Currie passam a apresentar comportamento paramagnético. No entanto, o momento magnético de uma partícula superparamagnética pode se alternar, em geral entre dois estados antiparalelos, dentro de um intervalo de tempo definido como tempo de relaxação de Néel (τ_N) [35, 36], e esse é um parâmetro que depende da temperatura e pode variar de nanossegundos a tempos tendendo ao infinito. τ_N pode ser calculado de acordo com a equação:

$$\tau_N = \tau_0 e^{\frac{(KV)}{(k_B T)}} \quad (3.4.1)$$

sendo τ_0 o tempo máximo de alternância entre dois estados, K a densidade de energia magnética anisotrópica da nanopartícula e V o seu volume, assim KV é a barreira energética para a mudança entre dois estados antiparalelos. K_B a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Uma única partícula superparamagnética tendo sua magnetização medida durante um intervalo de tempo τ_m muito maior que o tempo de relaxação de Néel, apresenta um comportamento superparamagnético, pois seu momento magnético teve tempo para alternar diversas vezes, resultando numa magnetização final nula. Para uma medida realizada em um intervalo de tempo menor que o tempo de relaxação, não há tempo para o momento magnético alternar, assim, a magnetização medida será a magnetização instantânea da partícula, e nesse caso se diz que a partícula está em seu estado “bloqueado”.

Para um tempo de medida fixo pode-se encontrar a temperatura em que há a transição do estado bloqueado para o estado superparamagnético, ou seja, o momento em que o tempo de medida passa a ser igual ao tempo de relaxação de Néel. Essa temperatura é chamada de temperatura de bloqueio τ_b . Para um dado τ_m , τ_b pode ser calculado de acordo com a equação:

$$\tau_b = \frac{KV}{k_b \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_b}\right)} \quad (3.4.2)$$

3.5 Epóxidos

Epóxidos (ou poliepóxidos) são, em geral, polímeros termofixos de alta resistência química, térmica e mecânica produzidos através da formação de ligações cruzadas entre as cadeias componentes de uma resina epóxi, processo também conhecido como “cura”. Esse processo pode ocorrer através de reações de homopolimerização auxiliadas por agentes catalíticos ou através da adição

agente de cura ou co-mônômeros. Em ambos os casos a temperatura é um fator crítico para o controle do tempo de cura e também das propriedades finais do material. Aminas polifuncionais, ácidos, fenóis, álcoois e tióis são os agentes de cura mais comumente utilizados na produção de epóxidos [37, 38].

As resinas epóxi são formadas por monômeros de baixo massa molar ou polímeros de alto massa molar, e em geral apresentam pelo menos dois grupos epóxidos (também chamados de oxirano ou glicidil). O diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) é um dos monômeros mais comuns utilizados na produção de epóxidos e é obtido através da reação entre bisfenol A e epicloridrina, como visto na Figura 3.5.1.

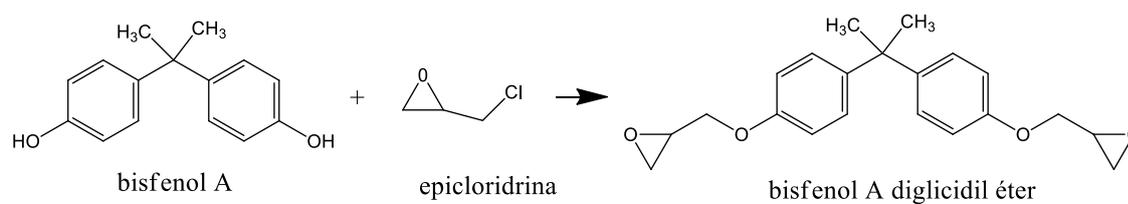


Figura 3.5.1– Reação de formação de DGEBA.

Moléculas com dois ou mais grupos funcionais amina (diaminas, triaminas, poliaminas), são os agentes mais utilizados no processo de cura do DGEBA para formação de epóxidos com ligações cruzadas. A Figura 3.5.2 representa a reação epóxi-amina e a formação de ligações cruzadas [39].

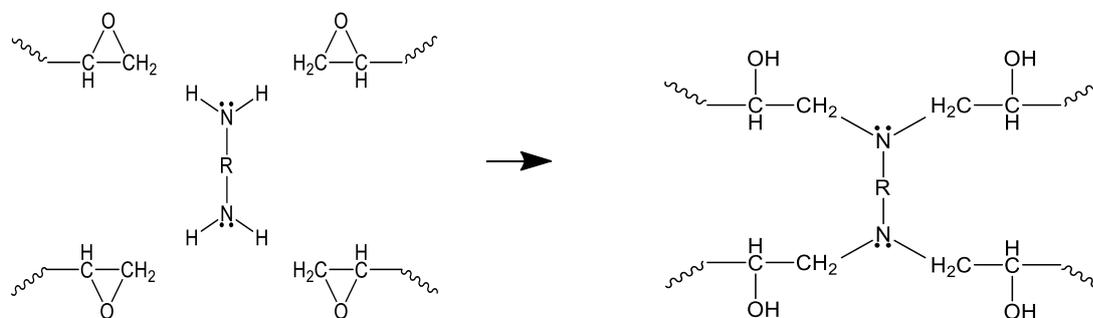


Figura 3.5.2– Reação epóxi-amina.

Além da quantidade de grupos funcionais amina na molécula, a razão entre o número de hidrogênios reativos e a massa molar também deve ser levada em consideração no processo de cura. Essa razão é conhecida como número equivalente de hidrogênio, ou H_{eq} , e pode ser calculada segundo a equação:

$$H_{eq} = \frac{\text{massa molar da amina}}{\text{número de hidrogênios ativos}} \quad (3.5.1)$$

H_{eq} é dado em gramas por equivalente (g/equivalente) e conhecer seu valor é essencial para se estabelecer a razão exata entre a resina epóxi e o agente de cura para que as melhores propriedades sejam alcançadas. Essa razão para um par específico de resina e agente de cura pode ser calculado de acordo com a equação:

$$R = \frac{H_{eq} * 100}{\text{massa equivalente da resina}} \quad (3.5.2)$$

R é o número de partes de agente de cura em massa para 100 partes de resina. A massa equivalente da resina é um valor tabelado. Ainda, quando há adição de mais de um tipo de resina ou outro produto com hidrogênios reativos há a necessidade de se calcular a razão balanceada entre todos os componentes do sistema.

3.6 Materiais Compósitos

Materiais compósitos são sistemas formados pela combinação racional de dois ou mais componentes com características químicas e/ou físicas diferentes que juntos apresentam propriedades diferentes daquelas apresentadas por cada componente individualmente. O estudo de compósitos busca desenvolver materiais que satisfaçam ou criem uma nova demanda tecnológica que não poderia ser atendida por seus componentes separadamente, se aproveitando das melhores características de cada um. Compósitos podem ser preparados a partir de qualquer classe de materiais (cerâmicas, metais e polímeros) e mesmo

com as três classes. Na literatura não há um consenso se materiais compósitos devem apresentar fases diferentes ou mesmo se apenas materiais artificiais são considerados compósitos. Ossos, dentes, madeira e argila são considerados compósitos por alguns autores e por outros não.

Acredita-se que os primeiros materiais compósitos produzidos pelo homem foram os tijolos de argila e palha utilizados na construção civil há mais de 6 mil anos atrás. Hoje, o concreto de construção civil, sistema composto por cimento, pedras e areia, é um dos compósitos mais comuns e mais utilizados. Inúmeras outras aplicações utilizam as vantagens de materiais compósitos, como por exemplo, o revestimento de espaçonaves, fuselagem de aviões, blindagens de carros, coletes a prova de bala, e até mesmo próteses ortopédicas e medicamentos.

Os compósitos mais simples são constituídos apenas de duas fases, a fase matriz, que é contínua e envolve a segunda fase, a fase dispersa. De maneira geral, as propriedades dos compósitos são função de suas fases constituintes, a fração volumétrica de cada uma e a geometria da fase dispersa, quem engloba a forma, tamanho e distribuição da mesma. Dessa forma, compósitos podem ser divididos em três categorias principais: reforçados por partículas, reforçados por fibras e estruturais [40]. Cada categoria pode ser dividida em subcategorias, como descrito na Figura 3.6.1.

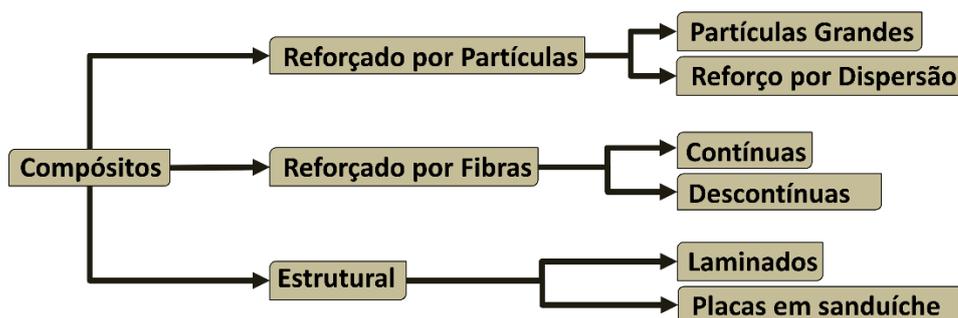


Figura 3.6.1– Categorias e subcategorias de compósitos segundo a geometria da fase dispersa.

Seguindo o escopo desse trabalho, apenas compósitos reforçados por partículas grandes serão discutidos nesse texto.

3.6.1 Compósitos Reforçados por Partículas Grandes

Na primeira subcategoria, a de partículas grandes, a fase dispersa é composta por partículas de dimensão aproximadamente igual em todas as direções que influenciam e interagem com a fase matriz em nível não atômico ou molecular. Em compósito em que se deseja aumento de propriedades mecânicas, essas partículas são mais rígidas que a fase matriz e durante solicitações mecânicas recebem parte da carga aplicada através da interface matriz-partícula. A fase dispersa pode também influenciar sua vizinhança e desse modo aumentar ainda mais as propriedades do compósito. Tanto a eficiência com que a carga é transferida da matriz para as partículas, quanto o tamanho da vizinhança que é afetada, dependem fortemente da interface matriz-partícula. Durante as últimas décadas um grande esforço da classe acadêmica e industrial tem sido dedicado ao desenvolvimento de novos métodos de compatibilização entre a fase dispersa e a matriz, principalmente em compósitos de matriz polimérica, uma vez que a sua qualidade afeta diretamente as propriedades finais do compósito e pode transformar um material de uso comum em um material de uso avançado. A distribuição da fase dispersa pela matriz é também um parâmetro crítico na obtenção de compósitos de alta performance e quanto maior a homogeneidade da dispersão maior será a interface de interação e conseqüentemente maior a influência das partículas na matriz. Aglomerados ou alta concentração de partículas podem criar regiões em que há a degeneração da propriedade desejada e deixar outras regiões em que não há influência da fase dispersa, o que diminui o potencial que poderia ser alcançado pelo compósito. Uma distribuição não homogênea afeta não somente propriedades mecânicas, mas também qualquer outra propriedade. Como exemplo, em compósitos em que se busca a propriedade de anti-estática, a distribuição da fase dispersa é essencial para que se alcance a condutividade elétrica necessária. O mesmo ocorre para propriedades ópticas, magnéticas, entre outras.

3.7 Nanocompósitos

Compósitos contendo componentes ou fases com pelo menos uma dimensão em escala nanométrica, ou nanocompósitos, são uma das classes de materiais que tem atraído maior atenção do meio acadêmico devido ao grande número de novas propriedades e aplicações que podem ser alcançadas com o uso de nanoestruturas.

Atualmente todos as classes de polímeros (termoplásticos, termofixos e elastômeros) são utilizados na produção de nanocompósitos, sendo que as fases dispersas mais comuns são compostas de argilas sintéticas e naturais, nanopartículas metálicas, óxidos metálicos, sulfetos, carbetos, grafite, grafeno e nanotubos de carbono [41-46]. O uso de nanoestruturas vem permitindo o desenvolvimento de compósitos que apresentam propriedades sem precedentes, como por exemplo: aumento da rigidez sem diminuição da resistência ao impacto, maior estabilidade térmica e química, resistência à abrasão, retardamento de chamas, barreira de gases e água, propriedades elétricas, magnéticas e ópticas [47, 48].

Na literatura da área há uma tendência cada vez maior em trabalhos relacionados à funcionalização de nanoestruturas visando sua compatibilização com matrizes poliméricas. Essa tendência se explica pelo reconhecimento cada vez mais difundido de que em nanocompósitos a região de interface entre a matriz e a fase dispersa apresenta um papel importantíssimo tanto nas propriedades finais do nanocompósito quanto no seu processamento e dispersão. Diferentemente dos compósitos em que a fase dispersa é da ordem de micrômetros, em nanocompósitos a região de interface pode apresentar uma área de centenas de metros quadrados por grama de nanocompósito. Como exemplo, um nanocompósito contendo nanopartículas com diâmetro médio de 10 nanômetros apresenta uma área de interface 100 vezes maior que um compósito contendo partículas com tamanho médio de 1 micrômetro.

Outra característica importante de compósitos é que a fase dispersa em muitos casos pode, mesmo que em baixa concentração, influenciar a matriz ao seu redor [49], fazendo com que, por exemplo, haja um aumento do módulo de

elasticidade da matriz. A faixa de influência por ser da ordem de nanômetros não influencia a propriedade final de um compósito convencional, pois apresenta apenas uma pequena fração volumétrica e é em geral negligenciada. No entanto, para nanocompósitos a fração volumétrica dessa interface apresenta valores consideráveis, podendo a chegar a um terço ou mais do volume total do nanocompósito, passando a modificar de maneira expressiva as propriedades finais e ser considerada uma nova fase. Esse é um dos motivos de haver relatos na literatura sobre aumentos expressivos em propriedades mecânicas de nanocompósitos mesmo com adição de apenas pequenas frações de nanopartículas [50, 51].

Apesar dos resultados extraordinários obtidos, a aplicação tecnológica de nanocompósitos ainda é um desafio devido às dificuldades em transferir esses resultados da bancada de laboratório para indústria mantendo o mesmo desempenho. Entre essas dificuldades está a própria síntese em escala das nanoestruturas funcionalizadas, que muitas vezes é cara e/ou complexa por depender por processos muito específicos que precisam de infraestrutura própria. Ainda, nanoestruturas de alta performance, são em geral desenvolvidas para uma matriz e aplicação específicas, o que torna sua incorporação pela indústria ainda mais difícil. O desenvolvimento de métodos mais simples e customizáveis de síntese e funcionalização de nanoestruturas, bem como de processos de incorporação e são essenciais para que se alcance o potencial completo do uso de nanocompósitos.

3.8 Propriedades Mecânicas de Materiais

Para a aplicação estrutural de um material é necessário se conhecer profundamente suas propriedades mecânicas, tais como dureza, módulo de elasticidade, ductilidade e tenacidade. Essas propriedades indicam como cada material responde a um determinado tipo de solicitação e possibilitam a sua classificação e escolha para aplicações específicas. A determinação de cada propriedade é feita através de ensaios bem estabelecidos que seguem normas rigorosas, como por exemplos as normas das ASTM (*American Society for*

Testing and Materials), de modo a tornar os resultados padronizados e confiáveis. A escolha de um material para determinada aplicação depende também de como as solicitações são aplicadas, ou seja, da geometria e distribuição de cargas. Para aplicações complexas são elaborados modelos teóricos que ajudam na seleção do melhor material.

Ensaio que envolve o uso de uma tensão estática, ou que muda lentamente com o tempo, aplicada de maneira uniforme sobre uma seção transversal ou superfície, são chamados de ensaios de tensão-deformação. Os modos principais em que uma tensão pode ser aplicada são: tração, compressão, cisalhamento e torção.

O ensaio de tração é um dos mais comuns usados na caracterização mecânica e consiste na solicitação de um corpo de prova com uma taxa constante de deformação e carga crescente até que, em geral, ocorra a fratura. Corpos de prova com seção transversal circular ou retangular são os mais comuns, e normalmente apresentam extremidades mais largas para que a tensão seja confinada em sua região central. O resultado do ensaio é um gráfico de carga em função do alongamento sofrido pelo sistema. Como o efeito da carga sobre o material depende da seção transversal do corpo de prova, os valores de carga devem ser divididos pela área da seção transversal para que a tensão aplicada, σ , seja determinada, como na equação:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (3.8.1)$$

em que F é a carga aplicada em Newtons e A_0 a área transversal inicial solicitada do corpo de prova em mm^2 . O valor de σ é dado em MPa ou GPa.

A deformação, ε , do material pode ser determinada pela equação:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (3.8.2)$$

em que ΔL é a variação (alongação) do corpo de prova e L_0 seu comprimento inicial solicitado em mm.

Após essas normalizações, o gráfico de tensão-deformação obtido fornece uma série de informações sobre as propriedades do material solicitado. Na Figura 3.8.1 pode-se observar uma curva típica de tensão-deformação e seus principais parâmetros.

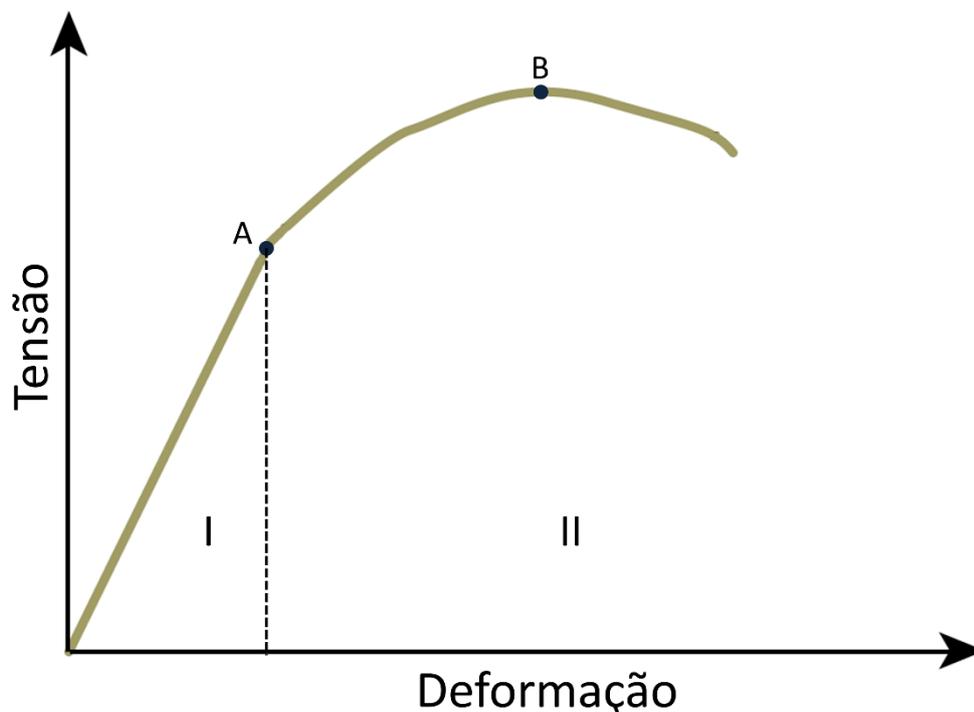


Figura 3.8.1 – Curva típica de tensão-deformação.

A região I do gráfico corresponde ao regime de deformação elástica do material. Nesse regime, idealmente, se a carga for cessada há uma retração do material ao seu estado original, pois apenas houve um aumento temporário na distância de ligação entre os átomos do material. Em geral essa região apresenta comportamento linear, e a inclinação da curva corresponde a uma das propriedades mecânicas mais importantes do material, o módulo de elasticidade, ou de Young. O módulo de elasticidade, E , pode ser determinado pela equação da Lei de Hooke:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (3.8.3)$$

O valor de E geralmente é dado em GPa ou MPa. O regime de deformação elástica termina no ponto A, a partir do qual deformações plásticas passam também a ocorrer.

A região II do gráfico corresponde ao regime de deformação plástica do material, ou seja, deformações que causam mudanças estruturais, rearranjos atômicos ou moleculares, que não podem ser recuperadas. Nesse regime ocorre o escoamento do material e a deformação sofrida passa a ser maior para mesmos incrementos na carga. Nessa região pode-se observar também o ponto B, que corresponde à tensão máxima ou limite de resistência à tração do material. A partir desse ponto, começa a ocorrer estrição do corpo de prova, ou seja, a área solicitada é diminuída devido as altas deformações e a tensão medida começa a diminuir. A partir desse ponto se a tensão for mantida ocorrerá inevitavelmente a falha do material.

A área sob a curva de tensão-deformação corresponde à tenacidade do material, sendo que quanto maior a área mais dúctil é o material, ou seja, mais deformação plástica ele sofre até a fratura, como em polímeros e metais em geral. Áreas pequenas correspondem a materiais frágeis, como cerâmicas e alguns metais, em que praticamente não há deformações plásticas.

3.9 Modelagem de Módulo de Elasticidade

Na abordagem mais simples de modelagem de um compósito de duas fases, o módulo de elasticidade pode ser estimado através da regra das misturas usando-se duas equações que definem os limites superiores e inferiores de valores possíveis de módulo, E, em função da fração volumétrica, V, das fases [52]. O limite superior, E_{LS} , pode ser calculado através da equação:

$$E_{LS} = E_m V_m + E_d V_d \quad (3.9.1)$$

sendo m e d índices que representam parâmetros da matriz e da fase dispersa, respectivamente.

O limite inferior, E_{LI} , através da equação:

$$E_{LI} = \frac{E_m E_d}{E_m V_d + E_d V_m} \quad (3.9.2)$$

Fisicamente, esses limites correspondem à melhor (limite superior) e à pior (limite inferior) condição de arranjo da fase dispersa e também de transferência de carga da matriz para a fase dispersa. Essas condições dependem da interface entre fases, homogeneidade da dispersão, geometria da fase dispersa e sua orientação na matriz. As equações podem também representar um sistema em que as cargas são transferidas para a fase dispersa através de um arranjo paralelo (limite superior) ou um arranjo em série (limite inferior). Na prática, em compósitos convencionais existem microrregiões que apresentam condições de transferência de carga que variam entre a pior e a melhor possível, e a propriedade final é uma média dos valores de cada microrregião e apresenta um módulo intermediário entre o limite superior e inferior.

Uma abordagem mais elaborada para compósitos de duas fases foi apresentada por Takayanagi em 1964 [53]. Nessa abordagem um compósito de 2 fases primeiramente é representado por uma área equivalente para que o sistema possa ser melhor modelado, e em seguida cada uma das fases é rearranjada como pode ser visto na Figura 3.9.1. Através desse modelo também é possível incluir um fator relacionado à distribuição da fase dispersa, que na Figura 3.9.1 é representado pelos parâmetros λ e φ . Nota-se que os valores desses parâmetros são proporcionais à qualidade da dispersão. Um sistema totalmente disperso, ou seja, em que cada partícula da fase dispersa está totalmente isolada, apresenta os maiores valores possíveis de λ e φ . No entanto quando há a presença de aglomerados esses valores são menores.

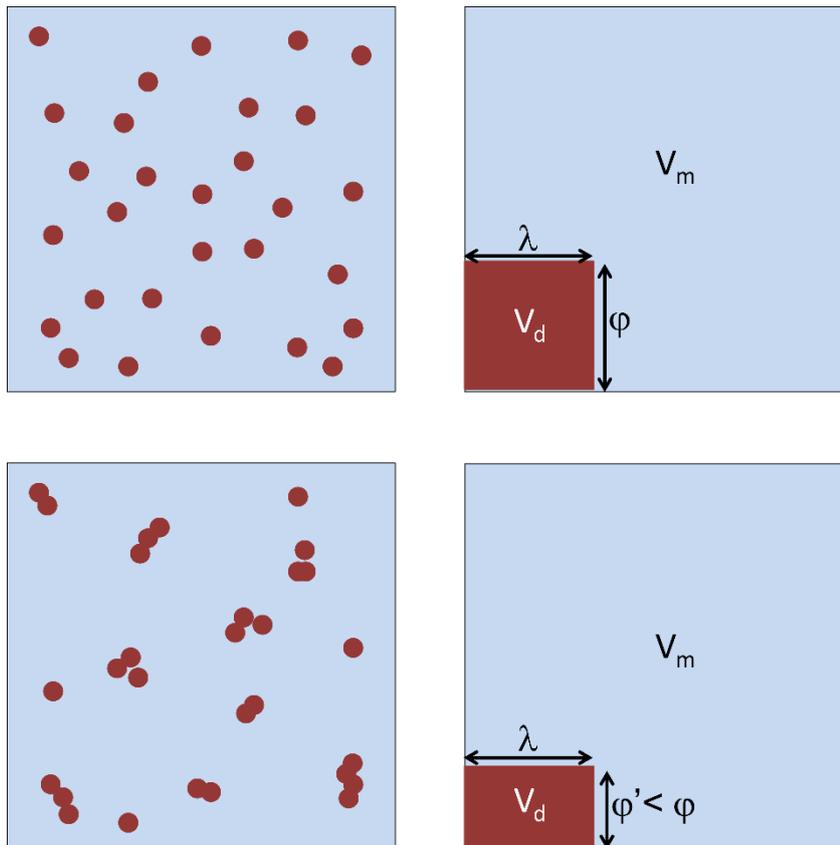


Figura 3.9.1– esquema de interpretação de um compósito de duas fases.

Em uma segunda etapa, a área representativa do compósito é dividida em 2 regiões, uma contendo apenas a fase matriz (região I), e outra contendo a fase matriz e fase dispersa (região II). A região I, representa as áreas do compósito em que não há influência da fase dispersa, ou seja, não há transferência de tensões da fase matriz. Já a região representa as áreas em que há transferências de tensões para a fase dispersa. Dois sistemas são possíveis para dispor essas regiões, um em que estão dispostas em um arranjo em série, e outro em um arranjo em paralelo, como esquematizado na Figura 3.9.2.

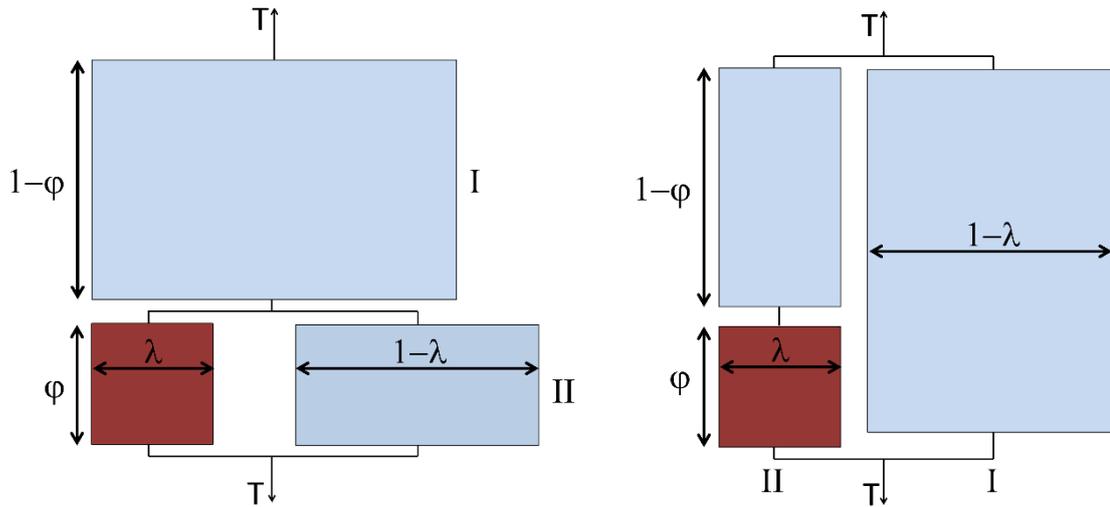


Figura 3.9.2 – Sistemas de arranjos das regiões dos compósitos.

Foi verificado experimentalmente que o arranjo em série é o que melhor descreve o comportamento de compósitos. Considerando isso, o primeiro passo para se encontrar uma função entre o módulo de elasticidade e a fração de fase dispersa é descrever a elongação de cada uma das regiões. Sendo ε_I e ε_{II} as elongações da região I e II respectivamente, temos que:

$$\varepsilon_I = \frac{\sigma}{E_m} \quad \varepsilon_{II} = \frac{\sigma}{E_m(1-\lambda) + E_d\lambda} \quad (3.9.3)$$

sendo T a tensão aplicada ao sistema, a elongação do compósito, ε_c , pode ser escrita como:

$$\varepsilon_c = \frac{\sigma(1-\varphi)}{E_m} + \frac{\sigma\varphi}{E_m(1-\lambda) + E_d\lambda} \quad (3.9.4)$$

Como o módulo do compósito pode ser descrito por $E_c = \varepsilon/\sigma$, temos que:

$$\frac{1}{E_c} = \left(\frac{1-\varphi}{E_m} + \frac{\varphi}{E_m(1-\lambda) + E_d\lambda} \right) \quad (3.9.5)$$

A multiplicação $\lambda\varphi$ representa a fração volumétrica V_d da fase dispersa, e em um sistema em que ela é composta por partículas esféricas os termos podem ser descritos como:

$$\lambda = \frac{(2+3V_d)}{5} \quad \varphi = \frac{5V_d}{(2+3V_d)} \quad (3.8.6)$$

Com a combinação das equações 3.8.5 e 3.8.6 é possível descrever o comportamento do módulo de elasticidade de um compósito em função da fração volumétrica da fase dispersa.

As abordagens mostradas até aqui e suas variações são as mais usadas para polímeros convencionais, no entanto não descrevem compósitos em que há uma interfase que influencia as propriedades, como descritor anteriormente para o caso de nanocompósitos. Trabalhos mais recentes têm apresentado modelos que consideram a influência da fase dispersa sobre a matriz ao seu redor, incluindo inclusive a variação no tamanho das partículas da fase dispersa, distância de sua influência e formato e serão discutidos no decorrer da tese.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Síntese de Nanopartículas de Magnetita

Os primeiros trabalhos sobre a síntese de nanopartículas de magnetita foram publicados na década de 60 [54, 55] e utilizam o método de precipitação para obtenção de nanopartículas com tamanho abaixo de 100 nanômetros. Na década seguinte a dispersão coloidal dessas partículas e a observação de seu comportamento superparamagnético foram reportadas em diversos trabalhos [56-58]. Nos anos 80 o desenvolvimento da síntese de nanopartículas esféricas de magnetita através da oxidação de hidróxido ferroso [59-61] permitiu um maior controle na distribuição de tamanho e alavancou o uso desse material em diversas aplicações médicas [62-64].

Kang *et al* [65], publicou o primeiro trabalho sobre síntese de magnetita que, diferentemente das outras até então publicadas [66, 67], não usava nenhum tipo de surfactante. Na síntese foi utilizada uma solução contendo a razão molar $Fe^{+2}/Fe^{+3} = 0.5$ produzida através da dissolução de $FeCl_2$, $FeCl_3$ e HCl em água deionizada e livre de oxigênio. Em seguida a solução foi misturada a outra solução de $NaOH$ 1,5 molar, resultando em um precipitado preto de partículas de magnetita de 10 nanômetros e distribuição estreita, como visto na Figura 4.1.1.

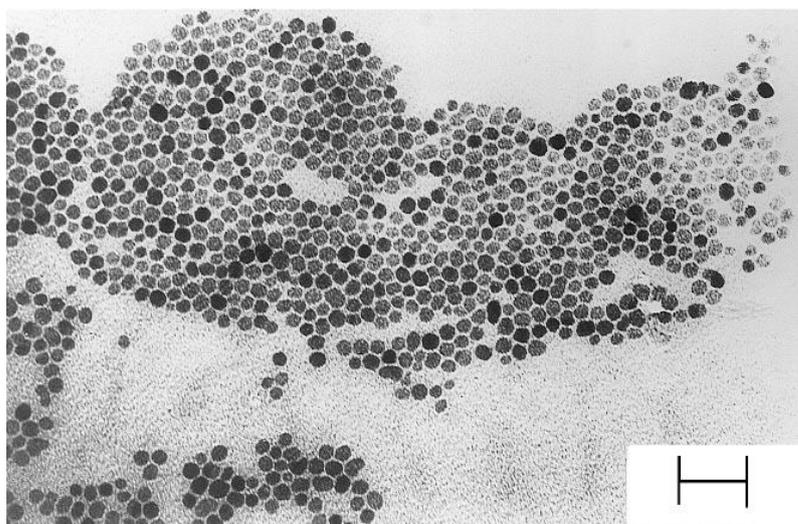


Figura 4.1.1 – Imagem de nanopartículas de Fe_3O_4 obtida por microscopia de transmissão. Barra de escala = 30nm.

O método hidrotermal para produção de nanopartículas de magnetita foi utilizado pela primeira vez por Qian [68]. Naquele trabalho, FeCl_3 , uréia e partículas de ferro metálico foram misturados em água e mantidos entre 130 e 150°C durante 20 horas em recipiente de teflon, após resfriamento a temperatura ambiente, um precipitado preto era obtido. Análises de difração de raios-x mostraram que partículas de 80 nanômetros foram obtidas. Em 2009, partículas com tamanho controlado entre 15 e 30 nanômetros foram obtidas através da oxidação de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em solução de hidróxido de amônio e posterior reação em recipiente hidrotermal a 134°C durante 3 horas. O controle de tamanho das nanopartículas foi feito através da variação da concentração do precursor de ferro e foi sugerido uma dependência do comportamento magnético (ferri ou paramagnético) em relação ao tamanho da partícula [69]. O método hidrotermal por micro-ondas (HM) foi também utilizado para a produção de nanopartículas de magnetita [70]; nanopartículas 35 nanômetros foram obtidas pela reação entre $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e FeCl_3 por HM.

Em 1998 Dresco *et al* [71], apresentou um novo modelo de síntese por microemulsão e copolimerização para produção de nanopartículas de magnetita com uma camada polimérica em sua superfície. Em uma primeira etapa nanopartículas de magnetita foram produzidas por coprecipitação de Fe^{+2} e Fe^{+3} em sistema de microemulsão para controle de tamanho e em seguida misturadas em solução contendo hidróxido de tetrametilamônio para a formação da capa polimérica. Esse método permitiu a produção de partículas monodispersas com tamanho entre 80 e 320 nanômetros e o controle da superfície para bioaplicações.

Recentemente, Gonçalves [72] desenvolveu uma nova rota para obtenção de nanopartículas de magnetita com tamanhos entre 6 e 11 nm, recobertas com diferentes moléculas orgânicas e em uma única etapa de síntese. Nesse método foi utilizada a termodecomposição de acetilacetato de Ferro e polímeros fundidos de alta massa molar foram usados como solvente, como por exemplo trietilenoglicol e polietilenoglicol. No trabalho foi demonstrado que o tamanho, aglomeração e solubilidade das partículas produzidas é fortemente dependente do tipo de solvente, com visto nas Figuras 4.1.2 e 4.1.3.

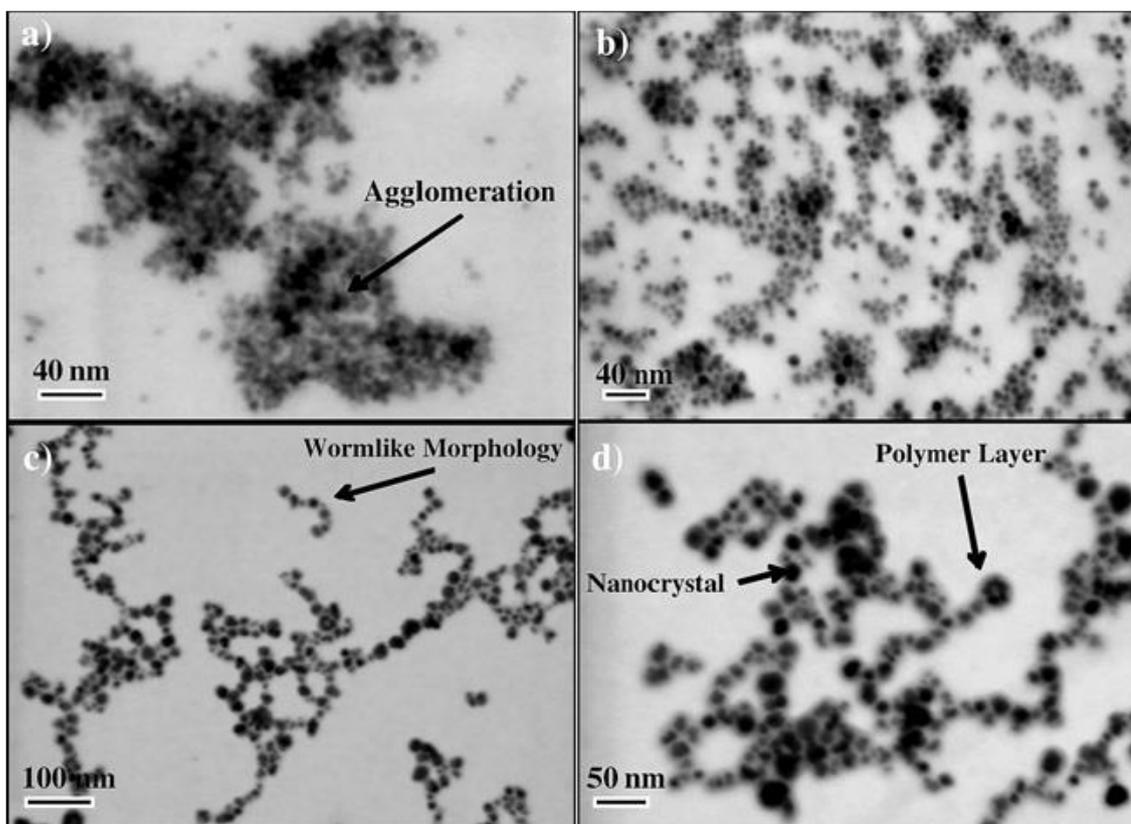


Figura 4.1.2 – Imagens de microscopia de transmissão de nanopartículas de Fe_3O_4 produzidas em diferentes solventes: a) trietileno glicol, b) polietileno glicol com massa molar 1000, c) polietileno glicol com massa molar 8000 e d) polietileno glicol com massa molar 8000 em maior magnificação [72].

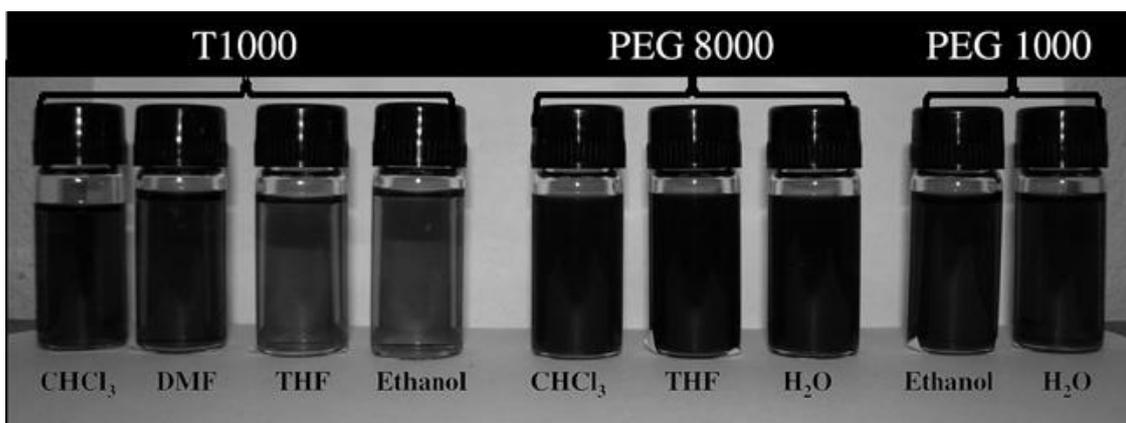


Figura 4.1.3 – Nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas em diferentes solventes e dispersas em diferentes solventes [72].

Essa síntese, além de permitir a produção de nanopartículas com tamanho controlado e conseqüentemente seu comportamento magnético, permite a funcionalização de sua superfície com diferentes moléculas orgânicas e em apenas uma etapa sintética. Na área de nanocompósitos, e no caso específico do trabalho proposto nesse projeto de tese, a produção controlada de nanopartículas funcionalizadas e a sua boa dispersão na matriz são dois dos pontos mais críticos, o que torna a síntese por último citada, ideal para uso nesse trabalho. Nos últimos anos centenas de trabalhos sobre nanocompósitos de matriz poliméricas foram publicados [73], e a importância da funcionalização para obtenção de melhores dispersões e propriedades foi o foco de muitos deles.

4.2 Nanocompósitos

Nanocompósitos a base de magnetita e epóxidos têm sido amplamente estudados nos últimos anos. Pozuelo utilizou em seu estudo ácido oleico para modificar a superfície de nanopartículas de magnetita e assim obter melhor compatibilidade entre elas e a matriz de epóxido [74]. No trabalho, nanopartículas de magnetita com tamanho em torno de 16 nm foram obtidas através da coprecipitação de íons de Fe^{+3} ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e de Fe^{+2} ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Em seguida ácido oleico foi adicionado ao meio reacional e houve sua fisissorção e quimissorção na superfície da magnetita. As nanopartículas obtidas foram então lavadas para retirada do excesso de ácido oleico e misturadas mecanicamente a um derivado hidrogenado do bisfenol A diglicidil éter (HDGEBA) em quantidades entre 0.25 e 5% em massa. Tetrahydrofurano (THF) foi utilizado para facilitar a mistura das nanopartículas ao HDGEBA e posteriormente retirado através de vácuo e temperatura (80 °C). O compósito passou então pelo processo de cura através da adição de uma diamina. Análise através de microscopia eletrônica de transmissão revelou que houve uma boa dispersão para baixas quantidades de magnetita, no entanto para quantidades maiores houve a formação de aglomerados, como visto na Figura 4.2.1.

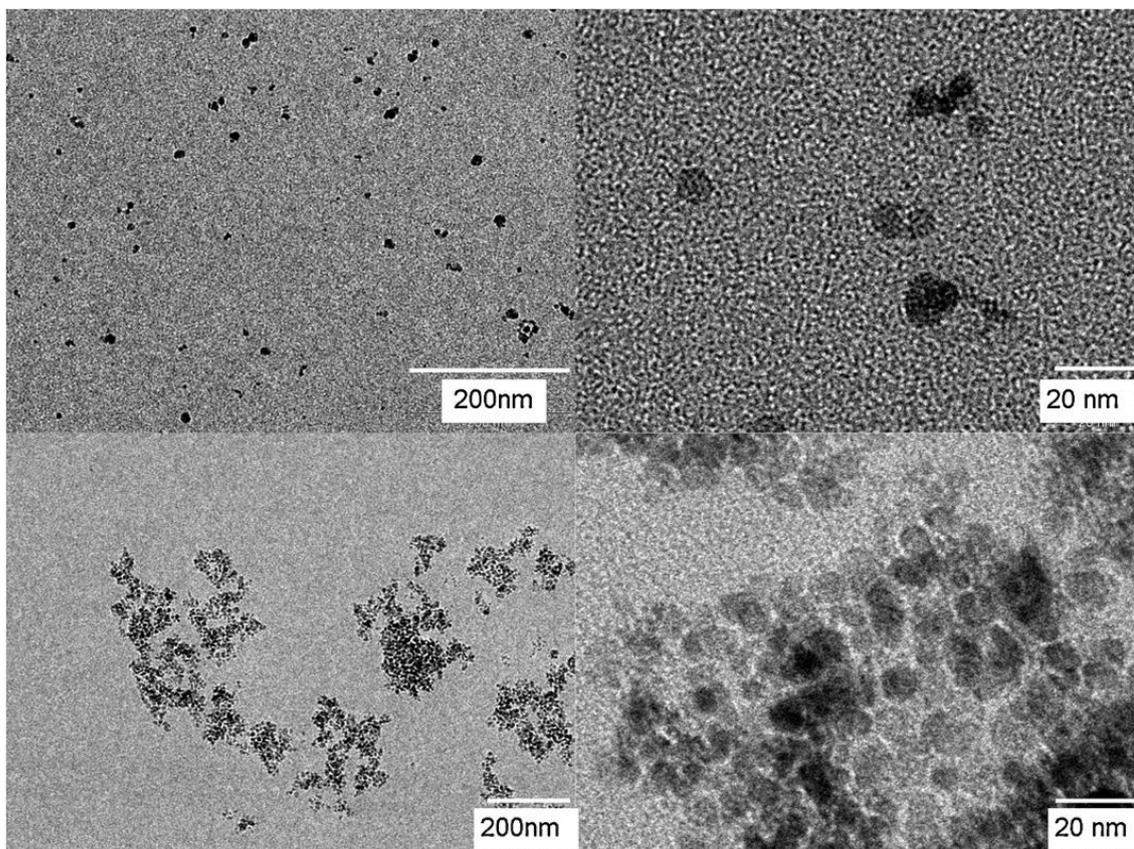


Figura 4.2.1 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de nanocompósitos com 1% de magnetita (superiores) e 2.5% de magnetita (inferiores)[74].

No entanto, mesmo nas amostras com altas concentrações e com aglomerados, a magnetita apresentou comportamento superparamagnético, indicando que a presença de ácido oleico entre as partículas impede a aproximação e formação de domínios magnéticos grandes. Ainda, foi observado que a temperatura de bloqueio, T_b , nos compósitos com baixa concentração é muito menor que a T_b nos compósitos de maior concentração. Análises de DSC (*differential scanning calorimetry*) e DMTA (*dynamical mechanical thermal analysis*) mostraram que a temperatura de transição vítrea T_g , aumenta proporcionalmente à quantidade de magnetita para baixas concentrações (<1%) e depois passa a diminuir, como visto no gráfico da Figura 4.2.2.

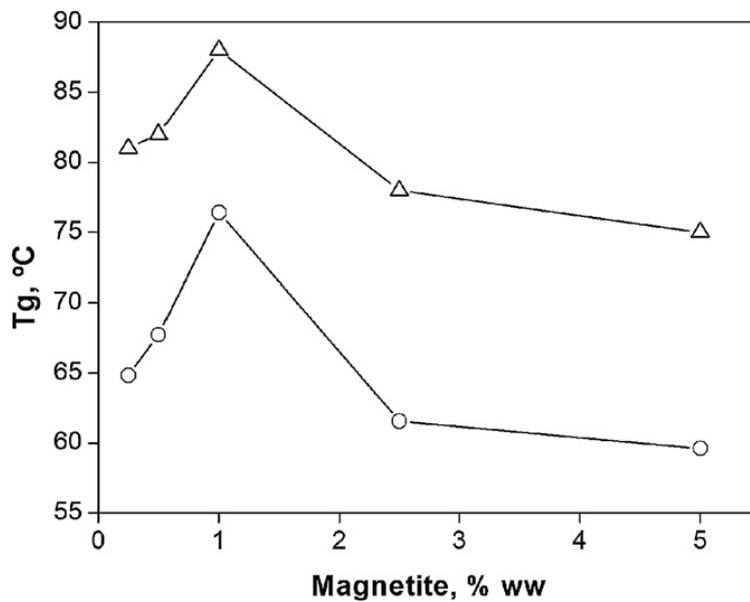


Figura 4.2.2 – Gráfico de Tg em função da concentração de magnetita obtido por DSC (círculos) e DMTA (triângulos) [74].

Esse comportamento foi explicado pelo grau de dispersão das nanopartículas e pela presença de ácido oleico agindo como um plastificante no compósito.

Mais recentemente Puig *et al*, utilizou o mesmo tipo de magnetita modificada com ácido oleico para o uso em nanocompósitos com memória de forma e hipertermia magnética [75]. Uma blenda de ácido oleico (20%) e diglicidil éter bisfenol A (DGEBA) foi utilizada como matriz por apresentar temperatura de transição vítrea de 51°C, adequada para experimentos de memória de forma. Em uma primeira etapa foi demonstrado que após deformação e resfriamento, uma placa dessa blenda recupera sua forma original rapidamente após o aquecimento em água a 70°C. Em seguida foram preparados compósitos da blenda ácido oleico:DGEBA contendo 1,5, 7 e 8% em massa de nanopartículas modificadas de magnetita com tamanho em torno de 10 nanômetros. Na Figura 4.2.3 é possível observar que em todos os casos houve uma boa dispersão das nanopartículas na matriz e a presença de poucos aglomerados.

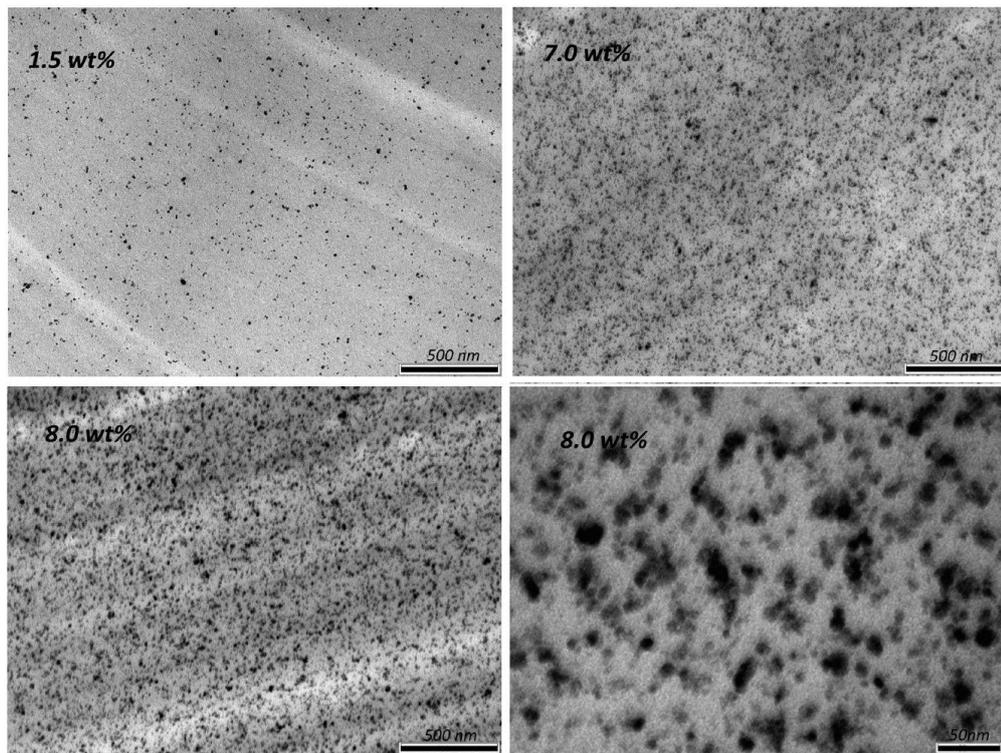


Figura 4.2.3 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanocompósitos com diferentes concentrações de magnetita [75].

Os nanocompósitos foram então submetidos a campos magnéticos alternados com intensidade e frequência similares às utilizadas em aplicações médicas (293 KHz e 30 mT) e a variação de temperatura foi medida. O gráfico da Figura 4.2.4 mostra a variação de temperatura ΔT em função do tempo de exposição ao campo magnético.

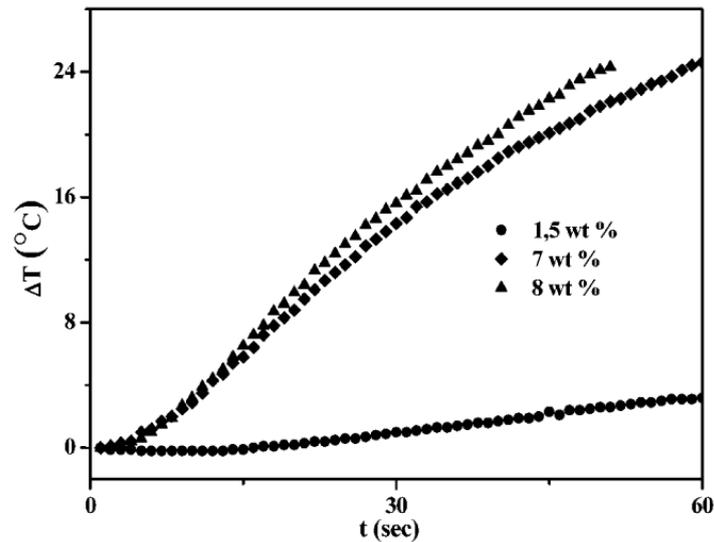


Figura 4.2.4 – Gráfico de temperatura em função do tempo de exposição a campo magnético para diferentes concentrações de magnetita [75].

Para o compósito contendo 8% em massa de magnetita, em um tempo de 60 segundos houve um aumento de cerca de 25°C na temperatura, já para o compósito com 1,5% de magnetita houve um aumento de apenas 4°C , o que pode ser explicado por sua baixa saturação magnética. Na etapa seguinte uma amostra contendo 8% de magnetita foi deformada e então submetida ao mesmo campo magnético alternado. A amostra recuperou sua forma original após 60 segundos de exposição, confirmando que o estado de transição vítrea foi alcançado. A amostra em seu estado deformado e após exposição ao campo magnético alternado pode ser vista na Figura 4.2.5.

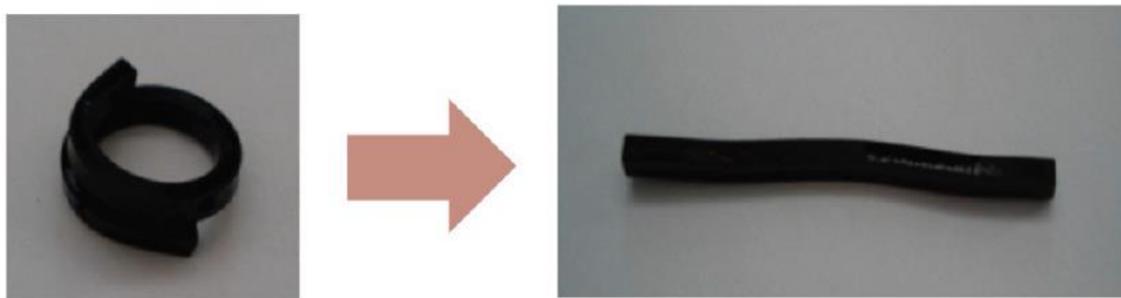


Figura 4.2.5 – Fotografia do nanocompósito deformado e em sua forma original após exposição a campo magnético [75].

No final do último ano, Allia publicou um trabalho sobre a síntese de nanopartículas de magnetita e sua incorporação e influência nas propriedades de epóxi [76]. As nanopartículas foram obtidas através da termodecomposição de acetilacetato de ferro (III) $\text{Fe}(\text{ac})_3$ em álcool benzílico (BzOH) a 200°C durante 48 horas. Uma suspensão estável foi obtida e posteriormente redispersa em metanol para separação por centrifugação e caracterização. A concentração de $\text{Fe}(\text{ac})_3$ foi variada para se avaliar a influência da razão $\text{Fe}(\text{ac})_3:\text{BzOH}$. A análise de raios x mostrou que em todos os casos a fase magnetita foi obtida, no entanto devido ao alargamento dos picos não foi possível descartar a presença da fase magmita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Através de imagens obtidas por MET foi observado um leve aumento no tamanho das NPs, de cerca de 7 nm para cerca de 10 nm, em função da diminuição da razão $\text{Fe}(\text{ac})_3:\text{BzOH}$, como visto na Figura 4.2.6.

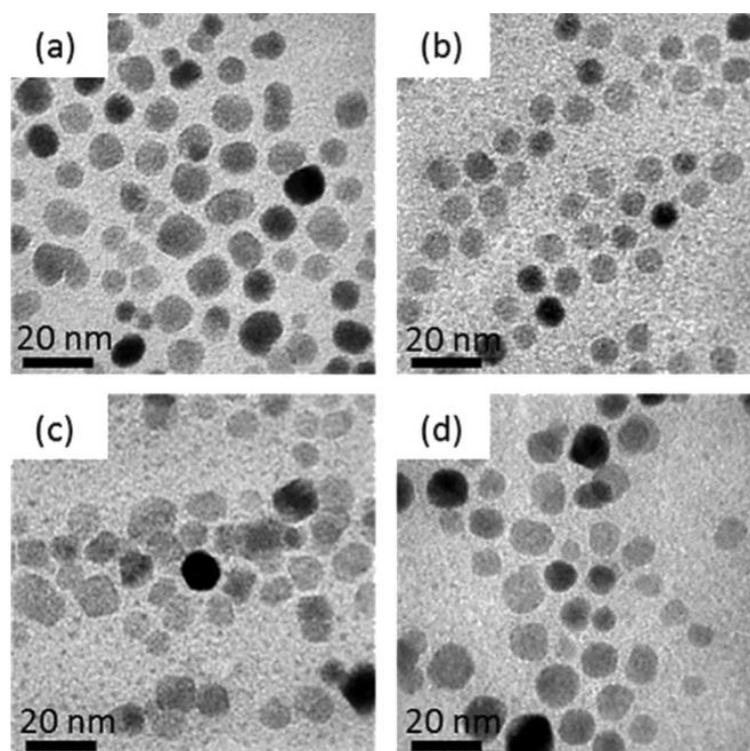


Figura 4.2.6 – Imagens de NPs de magnetita para diferentes razões $\text{Fe}(\text{ac})_3:\text{BzOH}$, 0,3 (a), 0,6 (b), 0,12 (c) e 0,24(d) [76].

A presença de grupos benzoatos e C=C foi observada na superfície da NPs através de espectroscopia de infravermelho. Para a produção dos nanocompósitos, a suspensão obtida na síntese foi misturada a resina epóxi (DGEBA) através de agitação magnética e ultrassônica, com concentração de Fe_3O_4 variando entre 0,5 e 4 phr (partes por centena de partes de resina epóxi). Um iniciador catiônico foi então adicionado para que a processo de cura ocorresse. A mistura foi deixada por 3 horas a 180°C em moldes de silicone. A T_g dos compósitos teve um aumento expressivo com o aumento da concentração de Fe_3O_4 , passando de $12,4^\circ\text{C}$ (epóxi sem carga) para $41,6^\circ\text{C}$ para o compósito contendo 4 phr. Esse resultado se explica pela queda na mobilidade das moléculas do polímero devido a presença de uma fase rígida em sua estrutura. Medidas magnéticas, curvas FC/ZFC, realizadas no pó seco e nos compósitos indicam que a quantidade de BzOH presente na síntese diminui a formação de aglomerados, e também que as NPs dispersas na resina epóxi respondem individualmente aos campos magnéticos aplicados. Imagens de amostras dos nanocompósitos obtidas por MET e com diferentes concentrações (phr) podem ser observadas na Figura 4.2.7.

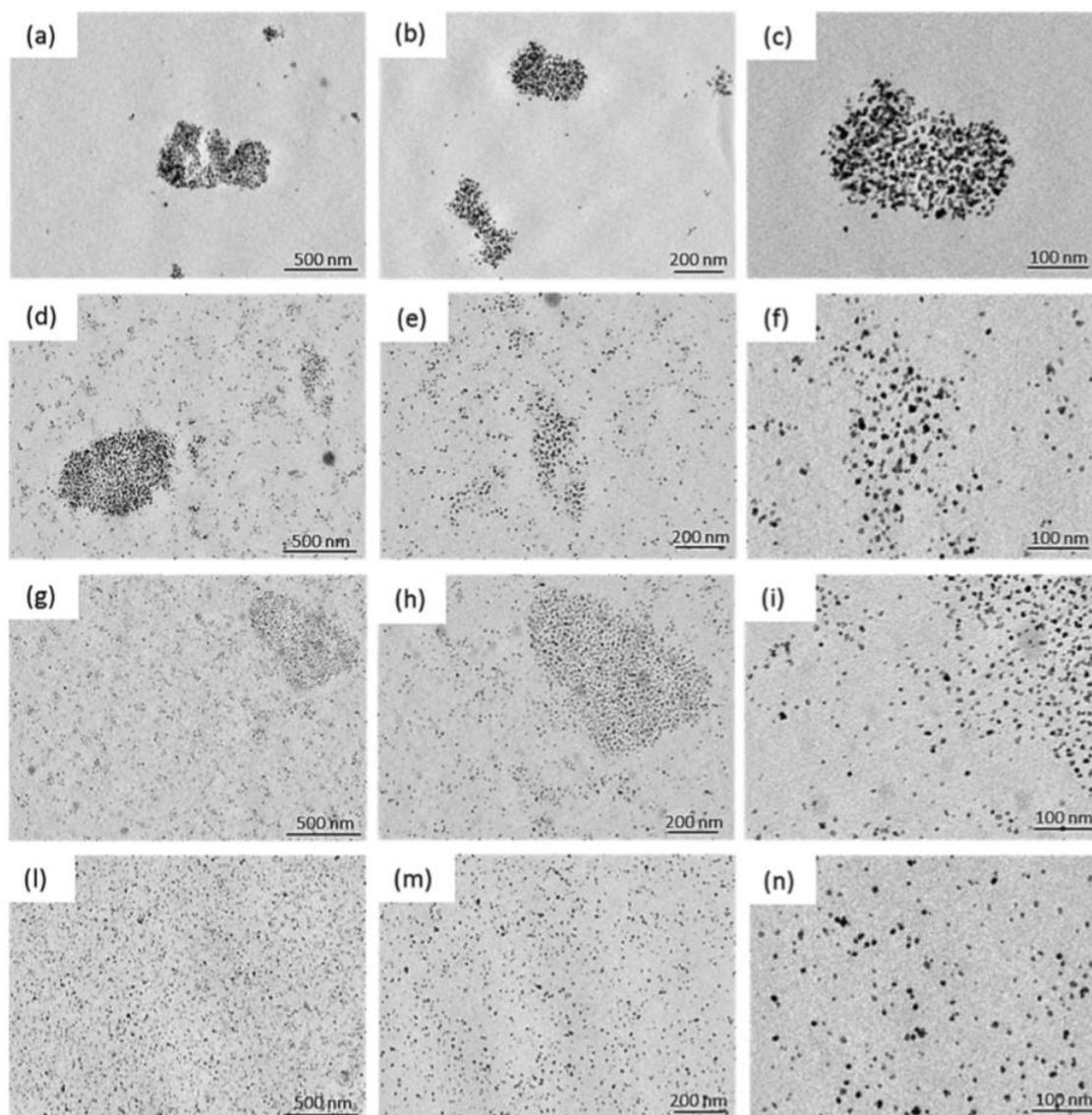


Figura 4.2.7 – Imagens de MET dos nanocompósitos com phr 0,5 (a-c), 1 (d-f), 2 (g-i) e 4 (j-l).

4.3 Interface Partícula-Matriz e seus Efeitos no Nanocompósito

A importância da interface entre a fase dispersa e a matriz tem sido foco de diversos trabalhos, inclusive para materiais diferentes de magnetita, no entanto são de grande importância e influência nessa tese, e serão apresentados a seguir.

Em 2002, Jiang utilizou uma modificação da abordagem clássica, descrita no segundo capítulo desse texto, para desenvolver um modelo que explicasse melhor o comportamento mecânico de nanocompósitos, incluindo variações no tamanho das nanopartículas, forma, e fração volumétrica [49]. Para a elaboração do modelo os autores consideraram que cada nanopartícula aumenta o módulo de elasticidade da matriz ao seu redor de maneira linearmente dependente da distância a partir da superfície, de modo que na superfície o módulo da matriz, E_m , passa a ser o módulo da nanopartícula, E_d , multiplicado por um fator menor que 1, ou $E_m = kE_d$. No modelo também foi considerado que a região de influência, τ , é menor que a distância entre partículas, ou seja, as regiões modificadas não sofrem sobreposição. Essa região modificada, ou região de interface, foi considerada como uma nova fase de módulo variável e em seguida foi montado um modelo de fases equivalentes, como descrito anteriormente e visto na Figura 4.3.1 (a). A área de fases equivalentes foi então dividida em três regiões, a primeira (A), em que há apenas a fase matriz, a segunda (B) em que há a fase matriz e também a fase interfacial, e a terceira (C) em que há as três fases, como visto na Figura 4.3.1 (b), para que fosse desenvolvido a modelagem do módulo de elasticidade.

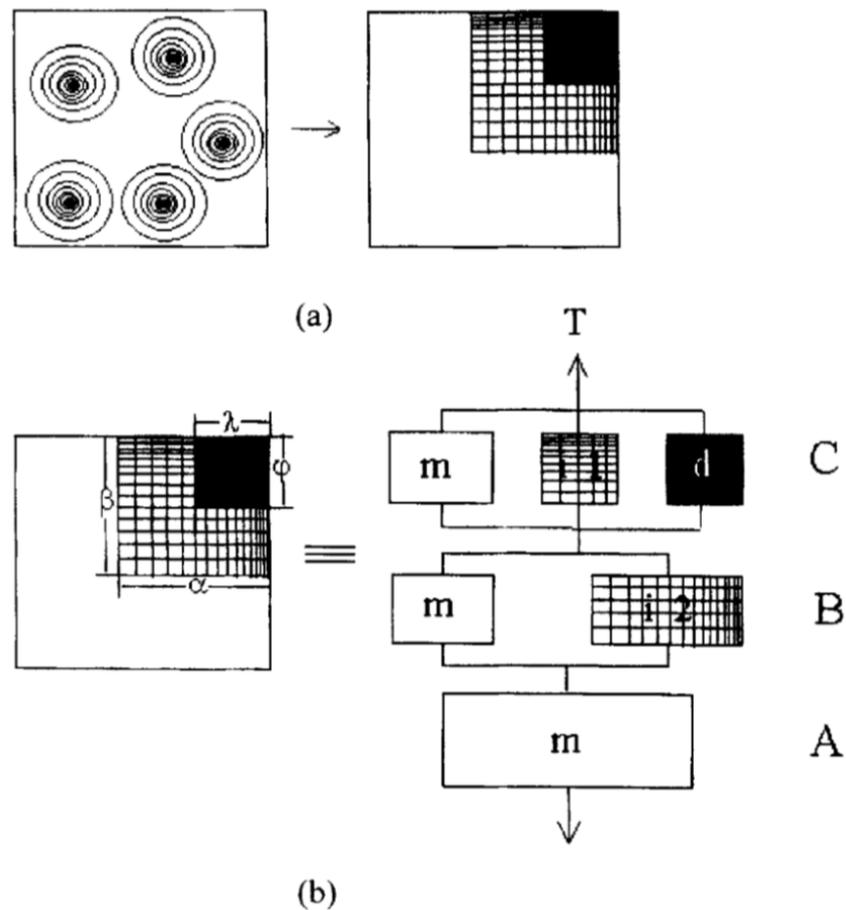


Figura 4.3.1 – Modelo de áreas equivalentes (a) e divisão para modelagem do módulo de elasticidade [49].

A partir, a deformação de cada região foi formulada e depois somada para que fosse criado um modelo geral do módulo de elasticidade em função da fração volumétrica de cada fase e forma da nanopartícula. A fração volumétrica da fase interfacial, V_i , depende da fração volumétrica da fase dispersa, V_d , do seu tamanho, r , e da sua forma. A relação entre os parâmetros α , β , λ e ϕ , e V_d , depende do formato da nanopartícula. Para nanopartículas esféricas, a formula geral para o módulo de elasticidade do compósito, E_c , é vista na Figura 4.3.2.

$$\frac{1}{E_c} = \frac{1 - \sqrt{[(r+\tau)/r]^2 V_d}}{E_m} + \frac{\sqrt{[(r+\tau)/r]^2 V_d} - \sqrt{V_d}}{\{1 - \sqrt{[(r+\tau)/r]^2 V_d}\} E_m + \sqrt{[(r+\tau)/r]^2 V_d} (k-1) E_m / \ln k}$$

$$+ \frac{\sqrt{V_d}}{\{1 - \sqrt{[(r+\tau)/r]^2 V_d}\} E_m + \{\sqrt{[(r+\tau)/r]^2 V_d} - \sqrt{V_d}\} (k+1) E_m / 2 + \sqrt{V_d} E_d}$$

Figura 4.3.2 – Módulo de elasticidade do compósito para nanopartículas esféricas, sendo τ a espessura da interface, [49].

O modelo foi aplicado a um compósito real de nylon 6 e montmorilonita e, após a estimativa de alguns parâmetros, foi possível se obter um gráfico bastante coerente com os resultados experimentais, como visto na Figura 4.3.3.

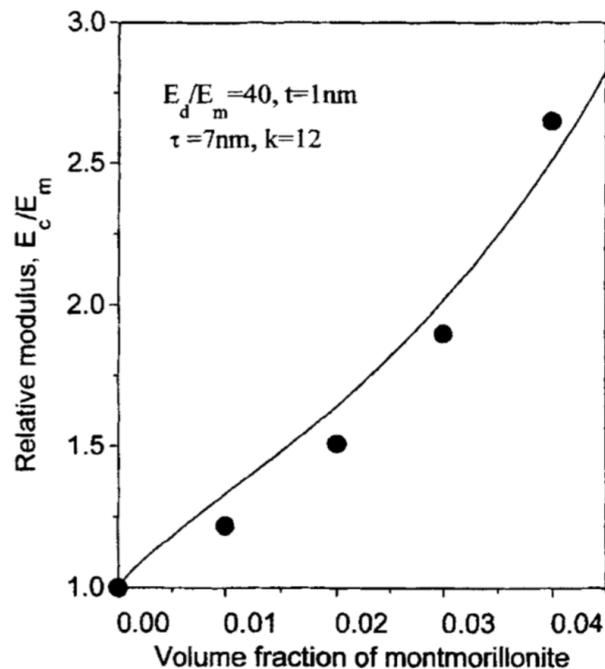


Figura 4.3.3 – Dados experimentais e modelo proposto, sendo t a espessura média das placas de montmorillonite, τ a espessura da interface e k um parâmetro de ajuste. [49].

Com o modelo foi possível também traçar gráficos em que houve a variação da forma e tamanho das nanopartículas e também do parâmetros τ e k .

Como outro tipo de abordagem, Senses e Akcora publicaram um artigo em que descrevem um sistema composto de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e nanopartículas de sílica em que suas propriedades podem ser moduladas apenas através da modificação estrutural da região de interface [77]. O trabalho exemplifica bem a necessidade de se entender e controlar melhor a interface em nanocompósitos. Filmes de 250 μm de espessura do nanocompósito contendo entre 2 e 50% de carga foram preparadas pela mistura de nanopartículas, de 13 e 56 nm, suspensas em diclorobenzeno e PMMA através de intensa agitação e ultrassom, seguida por secagem rigorosa para remoção do solvente. As amostras foram caracterizadas através de TEM, SAXS, SANS (espalhamento de nêutrons em baixo ângulo) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. O experimento proposto para se modificar a interface se deu através da deformação dos filmes em um oscilador, de forma que a deformação fosse dada por $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$, sendo γ_0 a amplitude e ω a frequência de oscilação. Ainda, a uma sequência de oscilações o sistema era deixado em repouso. Foram variados a frequência, amplitude e tempo em repouso.

O trabalho mostra que para grandes deformações oscilatórias, as moléculas de polímero adsorvidas nas nanopartículas sofrem um “descolamento”, e quando o sistema é deixado em repouso as moléculas relaxam e voltam a ficar adsorvidas na superfície das nanopartículas. Esse descolamento inicial causa uma queda no módulo de elasticidade, no entanto após o repouso e readsorção das moléculas, há um aumento no módulo, como ilustrado na Figura 4.3.4. Esse comportamento foi explicado pelo aumento da densidade de moléculas de polímero na superfície das nanopartículas, essas moléculas estão em uma conformação mais emaranhada, e assim apresentam maior resistência local a deformações.

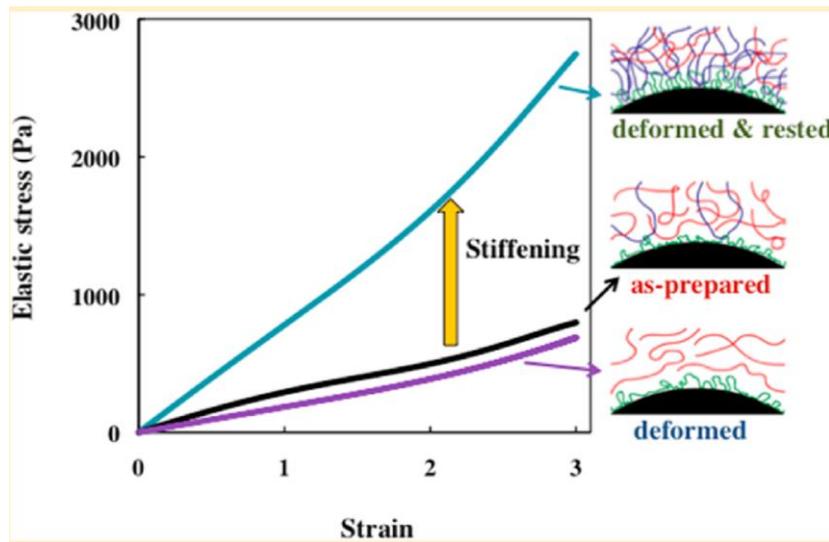


Figura 4.3.4 – Comportamento do módulo em função da conformação das moléculas da superfície [77].

Os resultados indicaram que as nanopartículas menores, de 13 nm, apresentam um efeito mais expressivo no aumento de elasticidade após os ciclos de deformação e repouso. Ainda, o aumento da concentração até cerca de 22% causa um aumento nas propriedades mecânicas, no entanto para concentrações maiores, 30%, não há efeitos expressivos devido a diminuição da distância entre as partículas, que impede a aproximação de moléculas em sua superfície e o aumento da densidade local. Como conclusão, a modificação de apenas os arredores da fase dispersa, ou seja, da região de interface, mesmo que por reconformação espacial das moléculas, apresenta forte influência nas propriedades macroscópicas.

Ainda no campo da importância da interface, Zhang e seus colaboradores simularam, através de dinâmica molecular, propriedades de nanocompósitos produzidos a partir de nanopartículas com moléculas enxertadas em sua superfície, variando a densidade de enxerto de moléculas, o seu comprimento de cadeia, e o comprimento da cadeia da matriz [78]. A primeira simulação foi feita em relação à dispersão das nanopartículas na matriz. Foi observado que o aumento da densidade de enxerto e no comprimento das cadeias aumenta a

homogeneidade da dispersão, principalmente ao fato de que nessas condições a compatibilidade e interação com as moléculas da matriz é acentuada. Baixas densidades de enxerto não tiveram influência significativa na dispersão, uma vez que as nanopartículas tendem a formar estruturas auto organizadas. O trabalho também mostrou que densidades maiores de enxerto impedem a aproximação de moléculas enxertadas em outras nanopartículas, ou seja, impede a formação de aglomerados, no entanto, promove a intercalação com moléculas da matriz, aumentando a densidade na vizinhança das nanopartículas e criando uma forte interação com a matriz. Houve um ponto em que a densidade de enxerto foi alta o bastante para que não houvesse volume livre na superfície da nanopartícula, impedindo assim a interação com a matriz. A variação no comprimento da cadeia enxertada mostrou que cadeias muito pequenas tendem a colapsar sobre a superfície da nanopartículas e não interagir com as cadeias da matriz, já cadeias maiores tendem a se esticar perpendicularmente à superfície e facilitar a interpenetração de cadeias da matriz.

Quanto às propriedades mecânicas, foi observado que para deformações maiores que 0,1, a tensão em nanocompósitos com maior densidade de enxerto foi maior, e também que a região de patamar de módulo elástico, ou seja, antes de haver deformações plásticas, é maior quando a densidade de enxerto é maior, o que também corrobora para a tese de que a interação e enxerto-matriz é intensificada com o aumento da densidade de enxerto. O mesmo comportamento foi observado para o aumento do comprimento da cadeia enxertada. O módulo dos compósitos em baixas deformações ($\epsilon < 0,05$) foi maior para sistemas com menor densidade de enxerto e menores cadeias, uma vez que nesse nível de deformação a presença de aglomerados ajuda a aumentar módulo de elasticidade. Um resumo desses resultados pode ser observado na Figura 4.3.5, criada a partir da modificação de imagens presentes no texto de referência.

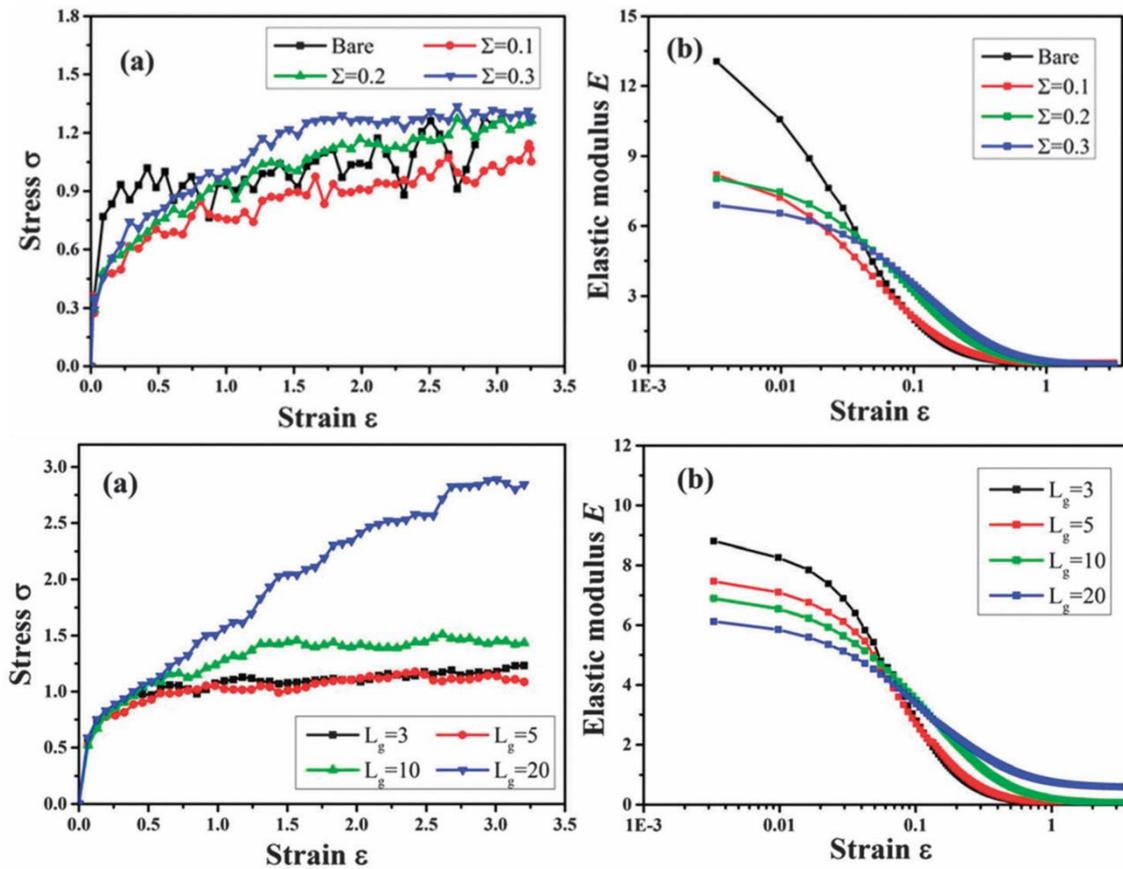


Figura 4.3.5 – Tensão e módulo de elasticidade em função da deformação para nanocompósitos variando a densidade de enxerto (gráficos superiores) e o comprimento da cadeia enxerta (gráficos inferiores)[78].

5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.1 Síntese de Nanopartículas de Magnetita

Os materiais utilizados na síntese das nanopartículas de magnetita foram:

- Acetilacetato de ferro (III) – “Fe(Ac)₃” – Sigma-Aldrich 97%
- Poli(1,4 –Butanodiol) de massa molar média 1000 – Terathane 1000 – “T1k” – Sigma-Aldrich

O poli(1,4 – Butanodiol) foi escolhido por apresentar grupos hidroxila em suas extremidades, possibilitando assim o processo de funcionalização. O procedimento de síntese foi iniciado com a solubilização de 3,4 mmol de Fe(Ac)₃ (1,2g) para cada 10 ml de T1k em um balão de vidro com coluna de refluxo a 60°C com agitação magnética por cerca de 10 minutos. Em seguida a solução foi aquecida até 110°C com agitação constante e sobre fluxo de nitrogênio (inerte) durante 30 minutos. Essa etapa é importante para que a água presente no sistema seja removida. Posteriormente o sistema foi levado a 200°C durante 30 minutos. Nessa temperatura a reação de termodecomposição já foi inicializada e a solução que antes era avermelhada passa a ser preta e há a formação dos primeiros núcleos de Fe₃O₄. O patamar nessa faixa de temperatura tem como função favorecer o processo de nucleação. No estágio final, a reação é aquecida até 260°C e mantida nessa temperatura durante 90 minutos, visando agora favorecer o processo de crescimento das nanopartículas. Durante a rampa de aquecimento para o último patamar de temperatura há a formação de compostos voláteis que são removidos do reator pelo fluxo de nitrogênio. Para aumentar a quantidade de nanopartículas produzidas, um segundo ciclo de reação foi realizado utilizando o produto do primeiro ciclo como solvente. Na prática, a mesma quantidade de Fe(ac)₃ foi novamente adicionada ao sistema e o ciclo de síntese foi refeito. Foram realizadas síntese com volume de T1k entre 50 e 500ml. Um esquema descritivo dos passos da síntese pode ser visto na Figura 5.1.1.

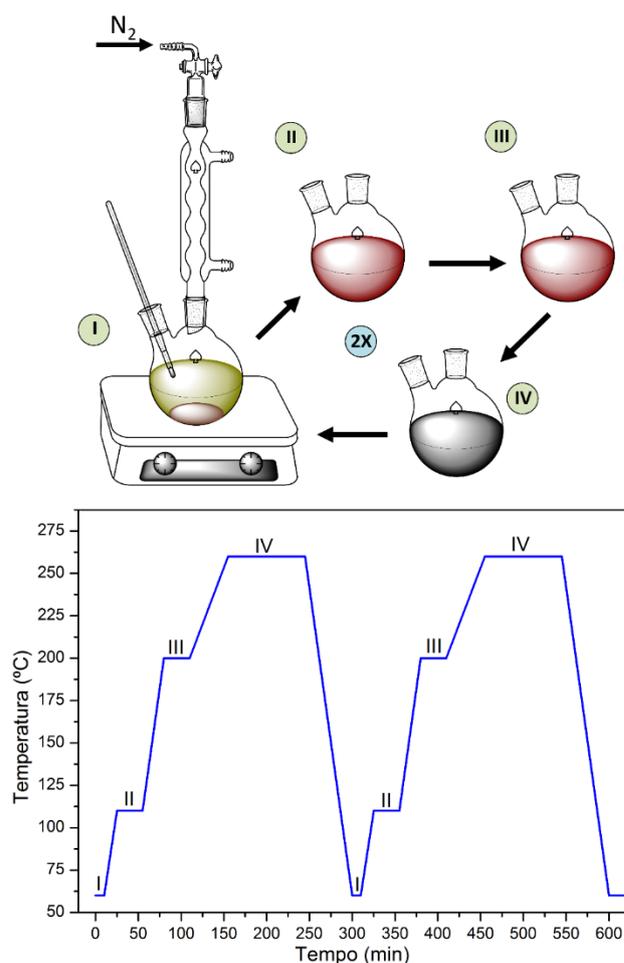


Figura 5.1.1 – Esquema de síntese de nanopartículas de magnetita.

As nanopartículas presentes no produto final foram separadas através da desestabilização via mistura de solventes. Para cada unidade de volume de produto foi necessário adicionar 16 volumes de solução de acetona e acetonitrila na proporção 3:2 para que houvesse desestabilização efetiva. A mistura foi também deixada em banho ultrassônico por 10 minutos para homogeneização. O recipiente contendo a mistura foi colocado em contato com um ímã de terra-rara com campo magnético de cerca de 1 tesla durante 30 minutos. Ao final dessa etapa um precipitado preto se concentrou na região próxima ao ímã e o volume sobrenadante foi totalmente removido. Ao precipitado foi então adicionado um volume de tetrahidrofurano (THF) igual ao volume de T1k usado inicialmente na síntese e o sistema foi deixado em banho ultrassônico durante 15 minutos para melhor dispersão das nanopartículas, e um coloide de alta estabilidade foi obtido.

5.2 Produção dos Nanocompósitos a Base de Epóxi

Para a produção dos nanocompósitos foram utilizados os seguintes materiais:

- Diglicidil éter bisfenol A (DGEBA) – D.E.R 331 – Dow Chemistry
- Poliamina – H 445 – Dow Chemistry

A escolha de uma matriz termofixa de DGEBA foi baseada na necessidade da presença de grupos funcionais que pudessem reagir com as moléculas da superfície das nanopartículas. Soluções coloidais de THF com concentrações conhecidas de magnetita foram misturadas ao DGEBA através de agitação mecânica e posteriormente secas a 70°C sob vácuo durante pelo menos 12 horas para remoção de solvente. O composto obtido apresentou alta homogeneidade e estabilidade, mesmo quando deixado em repouso durante mais de 24 horas. Não foi observado nenhum tipo de precipitado.

O produto foi então misturado mecanicamente ao agente de cura (poliamina) em uma proporção constante de 2:1 em massa de DGEBA e agente de cura. Após homogeneização, a mistura foi vertida em moldes e colocados em estufa à vácuo a 60°C durante 12 horas para que ocorresse o processo de cura. Foram produzidos nanocompósitos com concentrações de magnetita variando entre 1 e 7% em massa.

5.3 Caracterizações

5.3.1 Termogravimetria

As termogravimetrias (TGA) foram realizadas no equipamento TG 209 F1 Netzch, em atmosfera de ar sintético e com aquecimento de 10°C/min. Foram feitas análises das nanopartículas, após secagem em estufa a vácuo a 100°C durante 6 horas para eliminação total de solventes, afim de se determinar a porcentagem de massa orgânica (capa) e inorgânica (núcleo) presentes no

sistema. Os nanocompósitos também foram analisados para confirmação das concentrações de magnetita pretendidas em sua produção. Devido aos limites de precisão do equipamento, concentrações menores que 2% apresentam resultados pouco confiáveis.

5.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas no equipamento DSC 2014 Phoenix Netzsch, com fluxo de gás nitrogênio (40l/min) e em panela de alumínio com tampa.

Antes do início de cada análise a câmara de análise, já com a amostra, foi purgada com nitrogênio (5.0 analítico) para remoção de água adsorvida e assim diminuir o ruído da análise. A análise em dois ciclos de aquecimento foi necessária para verificar se os nanocompósitos haviam chegado em seu máximo de cura (primeira rampa de aquecimento) e assim determinar com maior precisão as temperaturas de transição vítrea para cada caso e a influência da concentração de nanopartículas no perfil das curvas DSC.

5.3.3 Difração de Raios X

Espectros de difração das nanopartículas e de todos os nanocompósitos foram obtidos no equipamento Rigaku DMax 2500PC, usando radiação $K\alpha$ de Cu (1,54Å), passo de 0,1º/segundo entre 2θ de 5 e 90º para determinação da fase cristalina das nanopartículas. Para análise das nanopartículas, a solução coloidal em THF foi gotejada diretamente no porta-amostra do equipamento e deixada para secar a temperatura ambiente. Amostras dos nanocompósitos em formato de barras foram polidas em lixa d'água de granulometria 600 e 1200 e alinhadas no porta-amostra para obtenção dos espectros de difração.

5.3.4 Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo

A técnica de espalhamento de raios x em baixo ângulo (SAXS) consiste no espalhamento elástico de um feixe de raios x através de uma amostra de modo a registrar características estruturais de tamanho ou periodicidade na faixa entre alguns e 100 nanômetros, e em ângulos dentre 0,1 e 10°. Tamanho, forma e ordenamento de partículas, porosidade e diferenças de densidades são algumas das características mais comumente analisadas pela técnica. Na Figura 5.3.4.1 há um esquema simplificado do funcionamento da técnica.

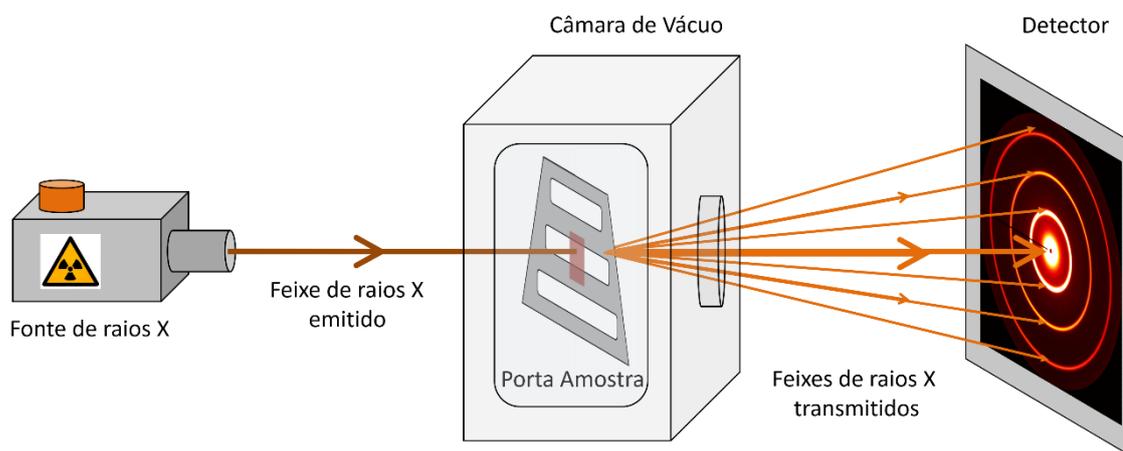


Figura 5.3.1 – Esquema simplificado do funcionamento de SAXS.

A análise de SAXS foi utilizada para determinação de características estruturais dos nanocompósitos, como raio de giro das nanopartículas, espessura da capa orgânica e distribuição dos núcleos de magnetita pela matriz. A técnica foi realizada no equipamento Bruker AXS 2D Nanostar, que utiliza radiação $K\alpha$ de Cu (1,54Å), com ângulos de espalhamento 2θ menores que 5°. Por ser uma técnica de transmissão, para realização das análises lâminas com espessura menor que 250 μm foram cortadas de amostras de cada composição através de serra circular de baixa velocidade com disco de diamante.

5.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi utilizada na análise da distribuição de tamanho, forma e fase cristalina das nanopartículas de magnetita isoladas e também de sua distribuição na matriz polimérica para diferentes concentrações. As imagens foram feitas no microscópio Tecnai F20 FEI.

As partículas isoladas foram analisadas através da deposição de soluções coloidais diluídas em *grids* convencionais de carbono. Para a caracterização dos nanocompósitos foi necessário o preparo de amostras através da técnica de ultramicrotomia, que consiste em cortar o material de interesse em lâminas de espessura menor que 100nm e largura e comprimento menores que 1mm. O equipamento utilizado, faz uso de uma lâmina de corte de diamante e apresenta precisão para cortes da ordem de 20nm. A técnica permite a obtenção de amostras sem que haja danos a sua estrutura original.

5.3.6 Densidade dos Nanocompósitos

A densidade dos nanocompósitos foi determinada através do uso de um picnômetro convencional. A técnica de picnometria consiste em se pesar um volume conhecido de líquido, geralmente água a 25°C, utilizando um picnômetro e em seguida adicionar uma massa conhecida do material para o qual se deseja determinar a densidade. A inserção dessa massa irá deslocar um volume para fora do picnômetro, que é então novamente pesado, desse modo é possível determinar o volume exato que foi removido. Através da equação 5.3.6.1 pode-se determinar a densidade do material de interesse.

$$\rho_A = \frac{m_A \rho_L}{m_{Si} - (m_{Sf} - m_A)} \quad (5.3.6.1)$$

em que ρ_A é a densidade do material de interesse, m_A sua massa, ρ_L a densidade do líquido, e m_{Si} e m_{Sf} as massas iniciais e finais do sistema, respectivamente.

5.3.7 Ensaios Mecânicos

Foram realizados ensaios de tração e flexão de três pontos para todas as composições de nanocompósitos. Ensaios de tração foram realizados nos equipamentos Emic DL3000, Shimadzu AGS-X Series e Instron 4411.

Os corpos de prova de foram preparados a partir de uma única peça de cada concentração e baseados na norma ASTM D638-10, com velocidade de tração de 10 mm/min e em pelo menos 5 corpos de prova. Em uma primeira etapa as peças foram cortadas em corpos de prova com serra circular de baixa velocidade com disco de diamante ou serra de fio de abrasão com dimensão próximas às finais desejadas. Em seguida cada corpo de prova foi lixado em todas suas faces com lixa d`água de granulometria 600, 1200 e 2000.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para melhor apresentação dos resultados obtidos nessa tese, esse capítulo será dividido em 2 subcapítulos. No primeiro serão apresentados os resultados referentes à síntese e caracterização da nanopartícula de magnetita e no segundo o foco estará nos nanocompósitos, suas caracterizações e modelagem.

6.1 Nanopartículas de Magnetita

Nesse texto o termo nanopartícula, ou NP, será sempre referente ao sistema núcleo e capa orgânica, e não apenas ao núcleo de Fe_3O_4 . O processo de síntese das NPs por termodecomposição do $\text{Fe}(\text{ac})_3$ se mostrou bastante reprodutivo e de fácil escalonamento dentro dos limites laboratoriais. A otimização da concentração de precursor, tempo e temperatura de síntese foi realizada anteriormente ao início dessa tese, mas dentro de projetos realizados pelo grupo de pesquisa. A contribuição dessa tese no processo de síntese está principalmente no aumento de escala e na sustentabilidade da mesma. As primeiras sínteses visando a incorporação do produto em epóxi foram feitas com 50 ml de solvente para que a ideia fosse validade. No entanto para esse volume, cerca de apenas 4 gramas de NPs (núcleo + capa) eram obtidos. Devido a necessidade de uma alta massa de NPs, a síntese foi então realizada em 200 ml de solvente, e posteriormente em 500ml, gerando mais de 40 gramas de produto por síntese e sem diferenças em comparação a síntese de 50 ml. Foi importante alcançar essa quantidade de material em uma única síntese para que todas as amostras de nanocompósitos fossem feitas com exatamente as mesmas nanopartículas, visando maior confiabilidade principalmente nos ensaios mecânicos.

O produto obtido em uma síntese padrão apresentou coloração preta intensa e viscosidade próxima a do solvente, que é de cerca de 300 Cp a 40 °C. O produto também apresentou comportamento ferrofluido quando sob ação de campo magnético, como pode ser observado na foto da Figura 6.1.1. O

comportamento ferrofluido indica uma forte interação entre as nanopartículas e o solvente, sendo necessário desestabilizar o coloide com o uso de outros solventes para que o excesso de solvente de síntese fosse removido.

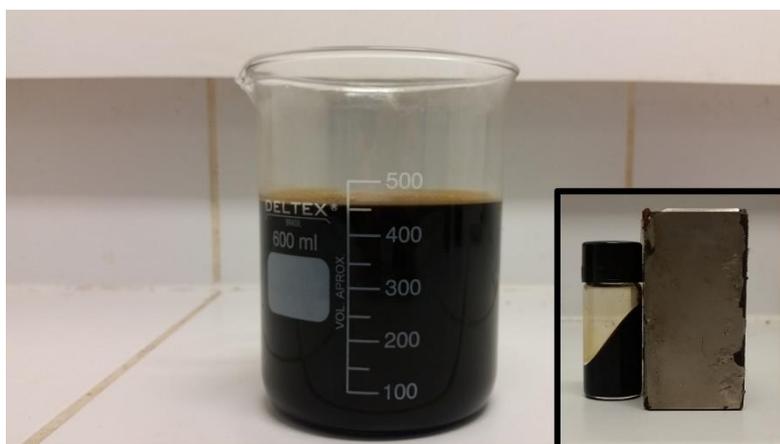


Figura 6.1.1– Típico produto obtido de uma síntese e detalhe do comportamento ferrofluido.

Para que desestabilização do coloide fosse completa, um grande volume de solvente, cerca de 16 ml por ml de coloide, foi necessário. Volume menores também foram testados, no entanto a separação das nanopartículas não era efetiva e mesmo visualmente era possível notar que havia uma grande quantidade de material ainda estável no solvente de síntese, assim, foi estabelecida a relação de 16:1 como padrão para separação.

A grande quantidade de acetona e acetonitrila envolvidas no processo de separação das NPs, 8 litros para sínteses de 500 ml, gerou a necessidade de reaproveitamento desses solventes. Após a separação das NPs, o sobrenadante, de coloração marrom-avermelhada, contendo acetona, acetonitrila e o solvente de síntese (T1k), foi aquecido a 80°C em um rota-evaporador a vácuo. Nessas condições a acetona e a acetonitrila evaporaram e em seguida foram recolhidas através de condensação em uma coluna de destilação. Mesmo sem haver a separação entre a acetona e acetonitrila, a solução obtida pode ser reutilizada para a separação das NPs de outras

sínteses. A perda desses solventes durante esse processo foi de menos 3% por ciclo, para 4 ciclos observados.

O T1k, que permaneceu no frasco inicial, apresentou coloração preta pouco mais clara que o produto original da síntese, no entanto sem a presença de comportamento ferrofluido. Novas tentativas lavagem desse material não resultaram na separação de mais NPs. No T1k após a lavagem, provavelmente, existem apenas clusters de Fe_3O_4 que não apresentam magnetização suficiente para serem separados por campo magnético. A alta temperatura do processo de síntese (260°C) pode também causa escurecimento através de oxidação, mesmo em atmosfera inerte. Como experimento, o T1k foi reutilizado em 3 sínteses, e após análise por TGA e MET não foram observadas mudanças significativas nas NPs obtidas de cada síntese, devido principalmente ao grande excesso de T1k em relação ao precursor de Fe. Apesar do resultado, o produto dessas sínteses não foi utilizado na produção dos nanocompósitos utilizados na tese.

Após o processo de separação as NPs foram misturadas com THF e deixadas em banho ultrassônico por 10 minutos, formando assim uma solução coloidal. A concentração de NPs foi ajustada para 10% em massa, valor pouco abaixo do máximo de 15% que foi experimentalmente obtido, e partir do qual houve precipitação de material. Alíquotas da solução coloidal com 10% de concentração permaneceram estáveis por mais de 2 anos, com a formação de pouquíssimo ou nenhum precipitado.

Imagens de MET das NPs obtidas em uma síntese padrão e após redispersão em THF podem ser observadas na Figura 6.1.2. Na imagem de menor magnificação (a), pode-se observar o aspecto geral das NPs, que apresentam formas tendendo a esferas e distribuição de tamanho conforme mostrado em (e), com média de diâmetro de 8,4 nm. O tamanho maior e a distribuição de tamanho mais larga, quando comparada a outras NPs de magnetita sintetizadas pelo grupo [72, 79], é causada pela maior concentração de precursor na síntese que dificulta o controle de forma e tamanho. No entanto, para a aplicação aqui buscada para as NPs, esse não é um fator crítico ou que impossibilite seu uso.

Na imagem de maior magnificação, Figura 6.1.2 b) e d), pode-se observar que as NPs são nanocristais com um único domínio e a imagem da rede recíproca (FFT) (c), corresponde ao da fase Fe_3O_4 no eixo de zona [002]. Mesmo com alta magnificação não é possível verificar a presença da capa orgânica ao redor das nanopartículas pois sua espessura e densidade são insuficientes para gerar algum tipo de contraste pela técnica de MET.

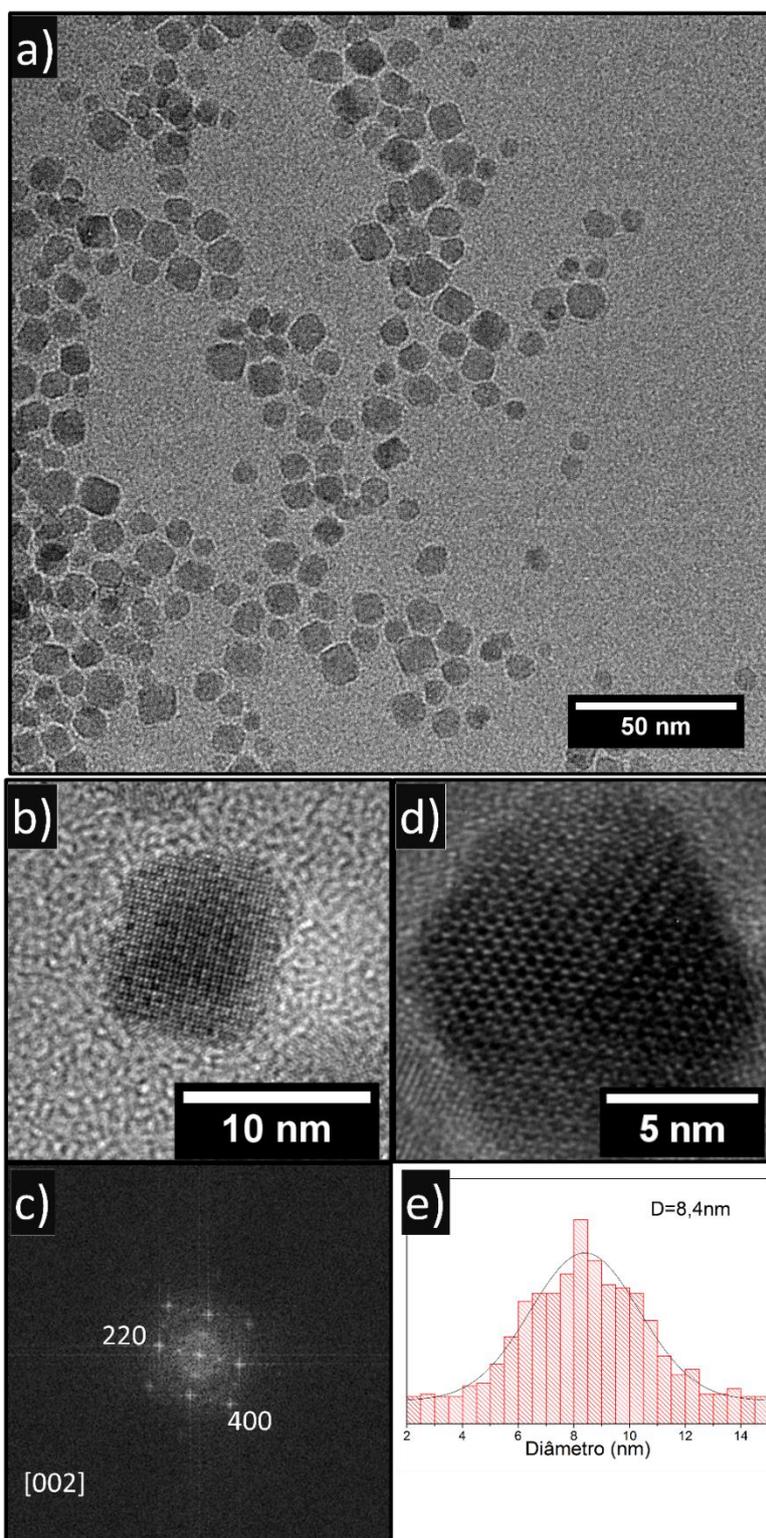


Figura 6.1.2 – a) MET de baixa magnificação – visão geral. b) e d) MET de alta resolução de NPs individuais. c) Rede recíproca obtida por FFT. e) Distribuição de tamanho das NPs.

A difração de raios x do precipitado, vista na Figura 6.1.3, é também coerente com o padrão da magnetita, no entanto, há a possibilidade de haver também uma pequena quantidade de $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$, que apresenta padrão muito semelhante. A ocorrência da fase γ está relacionada à oxidação da fase magnetita e está limitada à superfície das NPs [80].

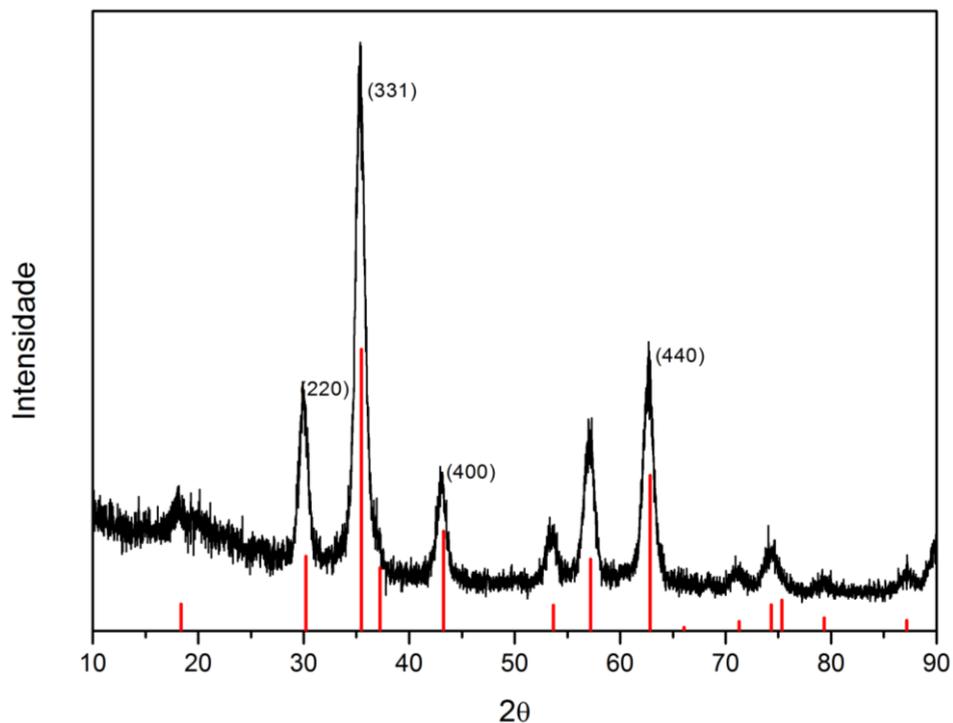


Figura 6.1.3 – Difração de raios x das NPs.

O aspecto pastoso do precipitado obtido após a separação se deve à presença de grande quantidade de massa orgânica, como pode ser observado na curva de TGA da Figura 6.1.4. A alta porcentagem de massa orgânica, 43%, mesmo após rigoroso processo de separação, indica a presença de grande quantidade de moléculas de T1k interagindo fortemente com a superfície das NPs. A quantidade de massa orgânica é também proporcional à massa molar do solvente [72], de modo que com o uso do T1k, com massa molar média de 1000, era esperada uma alta porcentagem de massa orgânica.

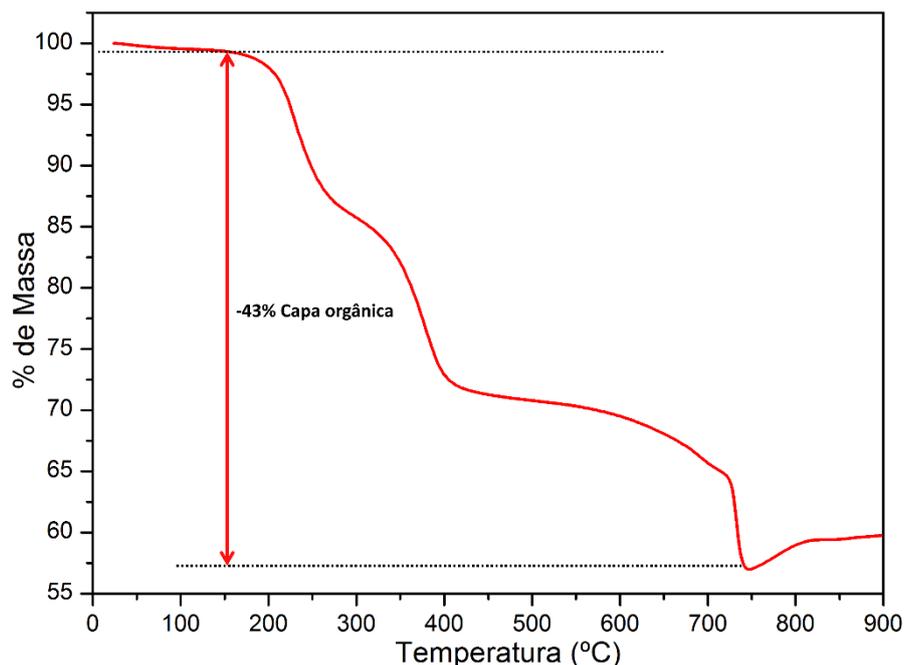


Figura 6.1.4 – Gráfico de TGA das NPs

Para se determinar como ocorre a interação entre as moléculas de T1k e as NPs, foi realizado o ensaio de espectroscopia de infravermelho e o espectro do precipitado pode ser observado na Figura 6.1.5. As absorções em 2937 cm^{-1} e 2859 cm^{-1} são referentes aos estiramentos assimétricos e simétricos de $-(\text{CH}_2)$, respectivamente, e em 1110 cm^{-1} é referente a estiramentos (C-O). Os estiramentos em 1553 cm^{-1} e 1444 cm^{-1} podem ser atribuídos ao estiramento assimétrico e simétrico de carboxilatos, indicando que este grupo interage com íons de ferro presentes na superfície das NPs. A distância entre esses dois picos, 109 cm^{-1} , indica uma interação de quelação bidentada, ou seja, dois átomos do grupo carboxila ligados a um íon de ferro [81]. Apesar de não haver absorções fortes referentes a grupos $-\text{OH}$, em um trabalho realizado no grupo de pesquisa, foi demonstrado que há de fato a presença de grupos $-\text{OH}$ [82]. Os dados de espectroscopia de infravermelho são coerentes com o modelo de reação de formação de Fe_3O_4 em solventes orgânicos [76]. A extremidade do T1k pode reagir e formar diversos compostos que podem interagir com a superfície das NPs. Os grupos $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ presentes no interior das cadeias podem também reagir durante o processo de síntese e gerar cadeias de menor massa molar, no

entanto acredita-se que essa reação seja minoritária. O mecanismo de reação de formação das NPs está ilustrado na Figura 6.1.6.

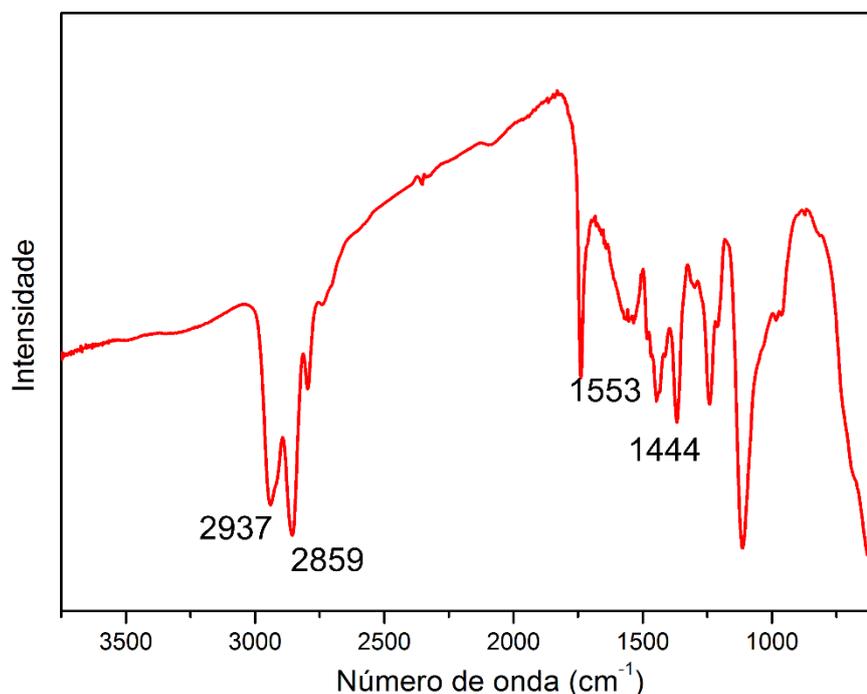


Figura 6.1.5 - Espectroscopia no infravermelho do precipitado.

Com os dados apresentados até este momento foi possível desenvolver um modelo da nanopartícula e sua interação com as moléculas da superfície. A nanopartícula pode ser considerada um composto molecular, uma vez que há interação forte entre as moléculas orgânicas (capa) e o núcleo inorgânico (núcleo) e essa interação não pode ser facilmente desfeita. Desse modo, para todos efeitos o sistema capa-núcleo se comporta com uma única entidade com características próprias. O modelo da nanopartícula está ilustrado na Figura 6.1.7, em que r é o raio médio das nanopartículas e τ a espessura da capa orgânica.

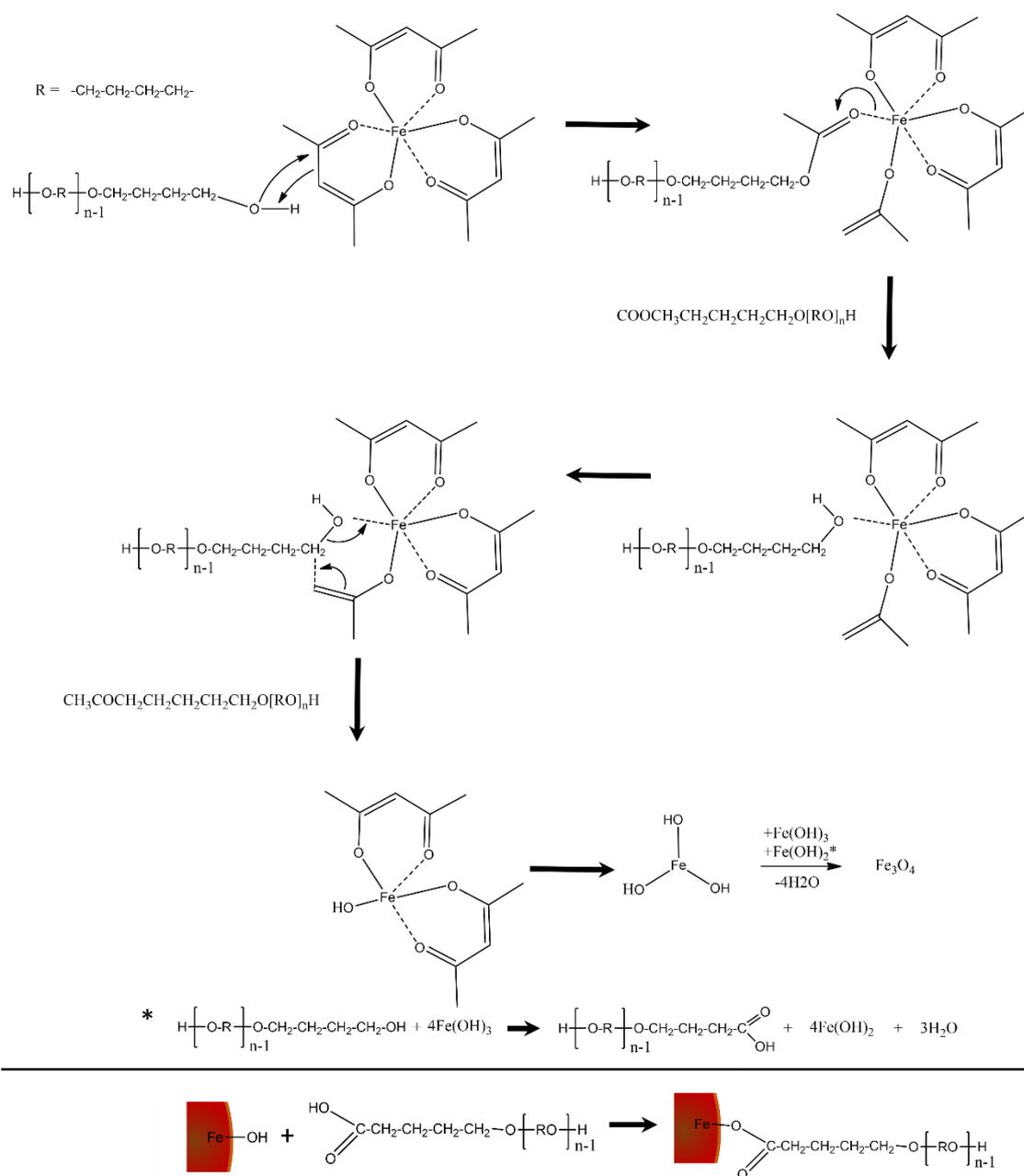


Figura 6.1.6 - Mecanismo de reação de formação de NPs.

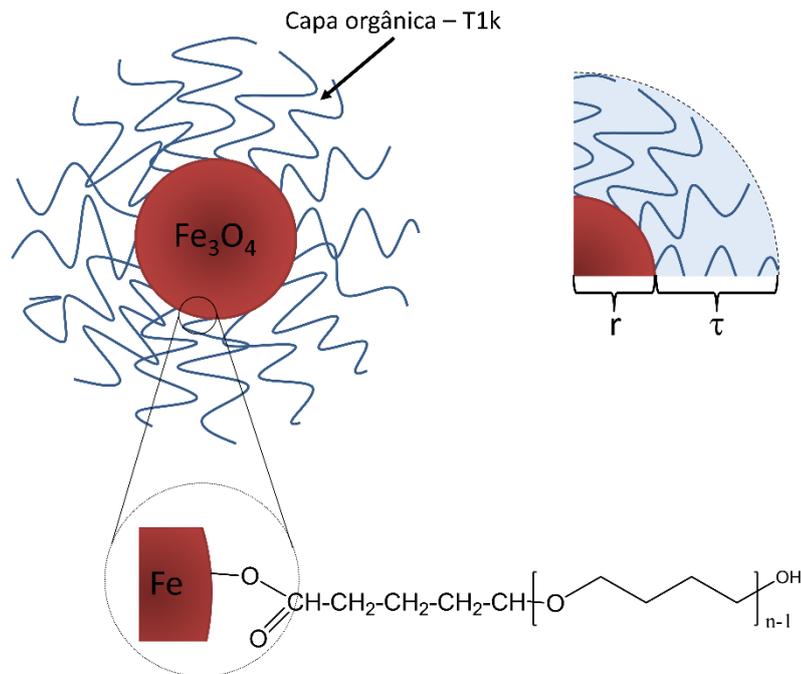


Figura 6.1.7 – Modelo da NP, detalhe da ligação por coordenação, e os parâmetros r e τ , raio médio da NP e espessura da capa orgânica, respectivamente.

Enquanto o raio médio pôde ser estatisticamente calculado pelas imagens de MET, o valor do parâmetro τ é variável e não pode ser facilmente determinado. O seu valor está relacionado com a conformação das moléculas da capa orgânica na superfície das NPs e depende do tipo de solvente em que essas estão dispersas [83]. Solventes que apresentam menor afinidade com a capa orgânica, como por exemplo hexano, fazem com que ela se contraia e estabeleça uma conformação mais compacta, já solventes de alta afinidade, como o caso do THF, interagem fortemente com a capa, causando um maior estiramento e distanciamento das moléculas. Desse modo, o valor máximo de τ seria o próprio comprimento da cadeia de T1K em um estado de completo

estiramento, no entanto considera-se que esse estado nunca é atingido. As interações entre a capa orgânica e o solvente estão ilustradas na Figura 6.1.8.

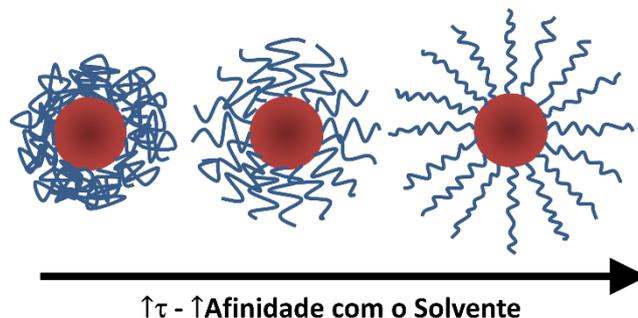


Figura 6.1.8 – Representação esquemática da conformação da capa orgânica em função da afinidade com o solvente.

Em solventes como o hexano, a conformação adquirida pelas moléculas da capa orgânica impossibilita a formação de uma solução coloidal estável, e rapidamente há a formação de precipitado. Já em bons solventes, como o caso do THF, há a formação de solução coloidal altamente estável.

Além da afinidade com o solvente, a conformação das moléculas depende também de outros parâmetros, como demonstrado em simulações de dinâmica molecular [78]. De maneira geral, essas simulações indicam que a tendência de estiramento das moléculas é maior quanto maior for seu comprimento e densidade de moléculas na superfície.

A densidade de moléculas ligadas na superfície de uma NP de raio r , Σ , pode ser obtida segundo a equação:

$$\Sigma = \frac{\rho_n \Omega_c N_A r}{3 \Omega_n M_{mol}} = \frac{\rho_n \Omega_r N_A r}{3 M_{mol}} \quad (6.1.1)$$

em que ρ_n é a densidade do núcleo, N_A o número de Avogadro, M_{mol} a massa molar do T1k e Ω_c e Ω_n as frações de capa orgânica e de núcleo em massa, respectivamente, obtidas por TGA, e Ω_r a razão entre as duas. Aplicando os valores da NP na equação 6.1.1, foi encontrado uma densidade de aproximadamente 3,3 moléculas/nm². Esse valor é alto se comparado a valores

típicos da literatura ($\Sigma < 1$) [84], no entanto os valores reportados em geral são referentes a funcionalizações realizadas após a síntese, que são menos eficientes que a funcionalização durante a síntese, realizada nesse trabalho. Também deve-se levar em consideração que as moléculas estão em uma conformação radial, e que a densidade de moléculas por área diminui em função da distância da superfície, como mostrado na Figura 6.1.9. Para moléculas grandes, como é o caso, o valor de Σ pode chegar a valores bem baixos, e desse modo a capa orgânica mesmo com alto número de moléculas, apresentaria um alto volume livre, como será discutido. Além disso, esse foi o valor de densidade calculado baseado no raio médio das NPs, as NPs com maior raio apresentam uma densidade menor.

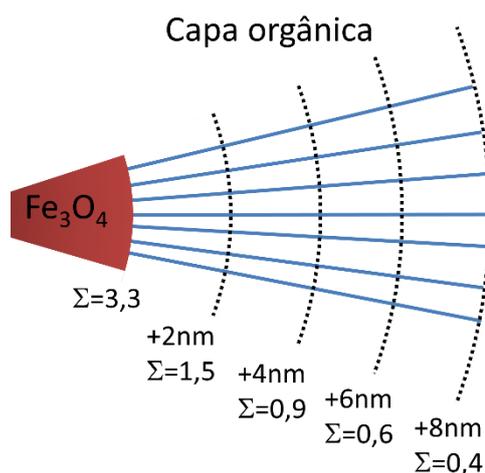


Figura 6.1.9 – Variação da densidade de moléculas em função da distância da superfície.

Outra causa para esse alto valor de Σ é que pode haver a presença de moléculas de T1k que não estão diretamente ligadas à superfície da NP, mas estão “ancoradas” através de fortes interações de Van der Waals a outras que de fato estão ligadas à NP. As implicações dessas configurações de moléculas serão melhor discutidas na modelagem de propriedades mecânicas.

O comprimento de uma molécula de T1k em seu máximo estiramento foi determinada, através da distância de ligações de seus átomos, como sendo

cerca de 10,7 nm, no entanto esse valor não corresponde ao valor de τ , uma vez que o estiramento dessas moléculas dificilmente será o máximo, mas é um bom ponto para começar a entender melhor seu comportamento. Para exemplificar melhor como a conformação da capa afeta o compósito molecular como um todo, foi feito um gráfico da fração volumétrica da capa orgânica, V'_{capa} em função da de τ . No mesmo gráfico também estão representadas as densidades aparentes da capa orgânica, ρ'_c e da NP, ρ'_{NP} em função de τ . Essas densidades foram calculadas considerando apenas a massa total dos sistemas e seu volume total ocupado, não considerando volumes livres presentes na capa orgânica, como descrito:

$$\rho'_c = \frac{\rho_n r^3 \Omega_r}{(r+\tau)^3 - r^3} \quad (6.1.2)$$

$$\rho'_{NP} = \frac{\rho_n r^3 (\Omega_r + 1)}{(r+\tau)^3} \quad (6.1.3)$$

Os gráficos dessas relações estão presentes na Figura 6.1.10, e seus valores foram obtidos considerando o raio médio das NPs (4,2 nm).

Para toda a faixa analisada a fração volumétrica apresentou valores acima de 0,6, ou seja, a capa orgânica representa, quando solventes de pouca afinidade, ao menos 60% do volume total das NPs. Já para solventes de alta afinidade, estima-se que o valor de τ esteja acima de 5 nm, conseqüentemente a capa orgânica representaria pelo menos 90% do volume total das NPs. Este fato, somado à conformação radial, torna válido concluir que o comportamento da NPs em THF se assemelhe mais ao comportamento do T1k do que ao comportamento do núcleo inorgânico, e, portanto, sendo o T1k totalmente solúvel em THF, as NPs passam também a apresentar essa característica e formam soluções coloidais extremamente estáveis [85]. De acordo com o modelo, a densidade da capa se igualaria a densidade teórica do T1k no valor de $\tau \approx 3$ nm, o que ocorre apenas para solventes com baixa afinidade. Para esse caso, mesmo a fração volumétrica sendo alta, cerca de 70%, a conformação das moléculas é mais compacta pela falta de interação com solvente, e desse modo as NPs precipitam rapidamente. Como a densidade do núcleo é constante, o

comportamento da densidade da NP é o mesmo que o da densidade da capa orgânica.

Analisando apenas a densidade aparente, uma mistura de THF e 10% em massa de NPs com $\tau = 8,6$ nm, valor coerente em THF, em que não há nenhum tipo de interação entre as fases, ou seja, a NP se comporta como uma esfera rígida, a densidade da mistura pode ser facilmente calculada através da densidade e fração volumétrica de cada fase e o valor obtido é de aproximadamente $0,68$ g/cm³. No entanto, a densidade medida experimentalmente foi de $1,04$ g/cm³, valor cerca de 50% maior.

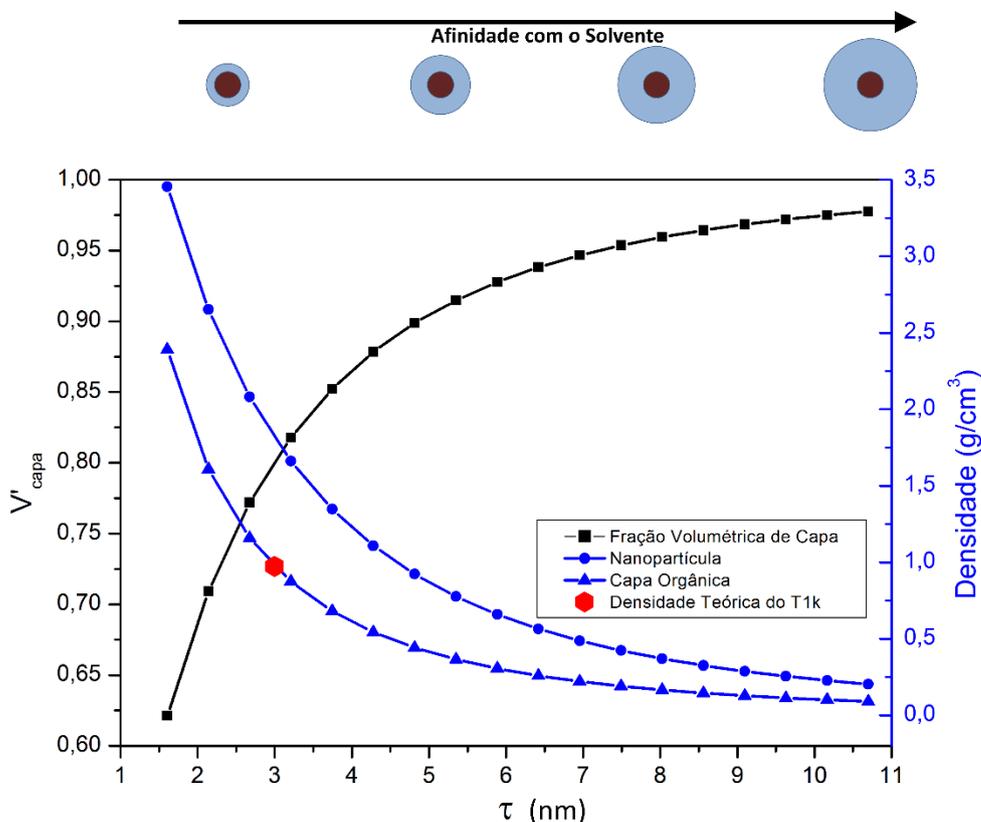


Figura 6.1.10 – Gráficos de fração volumétrica da capa orgânica, V'_{capa} , densidade aparente do composto molecular e densidade aparente da capa orgânica em função de τ . Acima detalhe da relação real entre o tamanho do núcleo e da capa orgânica para 25, 50, 75 e 100%.

Essa diferença se deve à forte interação entre o THF e a capa orgânica, que, conforme foi proposto, formam uma solução e há a intercalação entre as

moléculas de cada fase. A determinação quantitativa de quanto essa interação influencia na densidade, em outras palavras, qual a variação de volume que ela causa, pode ser determinada através da teoria de misturas de líquidos e envolvem teorias e conceitos complexos que não são o escopo desse trabalho. No entanto uma abordagem mais simples será realizada para que algumas informações sejam obtidas.

Primeiramente, é necessário estabelecer qual o volume livre presente na capa orgânica, pois esse volume é o que irá acomodar as moléculas do solvente e é diretamente responsável pelo aumento de densidade observado na solução coloidal. Para estimar o valor do volume livre foi necessário estimar também os valores de τ , e do volume molecular de T1k ligado à superfície de uma NPs. O valor de τ foi estipulado com sendo cerca de 8,56 nm (80% do valor máximo), pois considera-se que a forte tendência de solubilização tende a afastar as moléculas, no entanto, como estão ligadas a um núcleo rígido é gerada uma força que causa o seu estiramento. O volume molecular de T1k foi estimado através da densidade de moléculas na superfície das NPs, seu comprimento e volume calculado pela densidade teórica de *bulk*, e chegou-se ao valor de 2,14 nm³. Com esses valores foi determinado que o volume livre é igual ao volume total da capa orgânica multiplicado por um parâmetro, k_{vl} , que para esse caso é 0,81. Esse valor, apesar de bastante alto, é coerente com o modelo de arranjo radial das moléculas, no qual, para o τ estipulado, a densidade aparente é de apenas 0,15 g/cm³, indicando que há grandes volumes vazios ocupados pelo THF.

Voltando ao caso da solução coloidal com 10% de NPs em massa, a fração de volume livre de capa orgânica, V'_{LC} , presente em uma massa m de solução pode ser calculado a partir da equação:

$$V'_{LC} = k_{vl} V'_c = k_{vl} \frac{m M'_{NP} \Omega_c}{\rho'_c} \quad (6.1.4)$$

em que V'_c é fração de capa orgânica presente na solução, M'_{NP} é a fração em massa de nanopartículas, Ω_c a fração de orgânico presente na NP em massa

(TGA) e ρ'_c a densidade aparente da capa obtida pelo gráfico da Figura 6.1.10. Por convenção, m será sempre igual a 1g e partir de agora não será escrito nas equações. Substituindo os valores na equação, e para $M'_{NP} = 0,1$, o volume livre de capa orgânica na solução coloidal seria de $0,42 \text{ cm}^3$ por grama de solução. Se consideramos a diferença entre a densidade da solução coloidal calculada considerando as NPs como esferas rígidas, $0,68 \text{ g/cm}^3$, e a experimental, $1,04 \text{ g/cm}^3$, há uma falta de volume de $0,52 \text{ cm}^3$ por grama de solução no segundo caso, valor pouco maior ao volume livre de capa orgânica, indicando que há de fato a intercalação entre as moléculas das duas fases e que parte da massa do solvente é transferida para o volume livre da capa orgânica. Como o volume que sai da fase solvente para a capa é maior que o próprio volume livre da capa, ocorre a formação de um arranjo mais denso de suas moléculas nos espaços livres da capa orgânica, devido principalmente ao alinhamento radial e à alta afinidade entre as moléculas. O arranjo mais denso das moléculas gera um aumento na densidade final da capa orgânica, que pode ser calculada por:

$$\rho_c = \frac{V'_c \rho'_c + V'_{sol} \rho_{sol}}{V'_c} \quad (6.1.5)$$

em que V_{sol} e ρ_{sol} são o volume de solvente que foi para a capa orgânica e a sua densidade teórica, respectivamente. O valor calculado para a densidade real da capa orgânica foi de $1,03 \text{ g/cm}^3$, valor que é apenas 6% maior que a densidade teórica do T1k, portanto, é mais uma vez válido pensar que na prática, há uma solubilização da capa orgânica no solvente, e um aumento de densidade local devido ao arranjo radial das moléculas. Pode-se fazer uma analogia às estruturas de esferulitos presentes em polímeros semicristalinos, que apresentam um arranjo mais denso das cadeias e podem chegar a densidades 30% maiores que a da fase amorfa equivalente [86].

6.2 Nanocompósitos

Os nanocompósitos produzidos com as NPs descritas anteriormente apresentaram características e comportamentos diferentes do tradicionalmente encontrado na literatura e serão descritos a seguir. As concentrações utilizadas, 1, 2, 5 e 7%, consideram a fração em massa de Fe_3O_4 apenas, não sendo considerada a massa proveniente da capa orgânica. Essa decisão foi tomada para que as análises, cálculos e comparações fossem mais facilmente abordados e durante o texto será o usado o termo “fração de núcleos” ou apenas “fração” para indicar a concentração de Fe_3O_4 em massa, que serão, portanto 0,01 (NC1), 0,02 (NC2), 0,05 (NC5) e 0,07 (NC7). Para outras frações, como por exemplo as volumétricas de cada fase, serão usados os termos adequados. Inicialmente se pretendia produzir também compósitos com fração de núcleos de 0,1 e 0,15, no entanto nessas condições não houve a formação de corpos rígidos que pudessem ser analisados e as causas desse ocorrido serão também discutidas nesse texto. Como a transferência das NPs para o DGEBA foi feita via solvente, o volume de solvente usado em cada composição foi igualado, inclusive para o epóxi branco, para que não houvesse influências diferentes do solvente nas amostras.

Na fotografia da Figura 6.2.1 pode-se observar o epóxi branco (sem carga) e os nanocompósitos nas concentrações citadas. Mesmo o nanocompósito com fração de 0,01 apresentou coloração totalmente preta e opaca, e esse é o primeiro indício de que há uma boa dispersão das NPs na matriz.

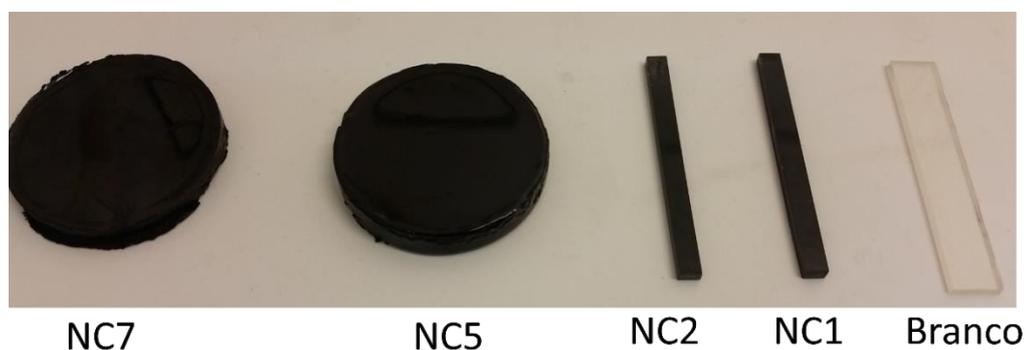


Figura 6.2.1 - Fotografia do epóxi branco e os nanocompósitos.

A primeira caracterização realizada nas amostras foi a difração de raios x visando identificar a presença da fase magnetita e possíveis alterações em sua estrutura. Foram feitos espectros de difração de todos os nanocompósitos e também do epóxi branco e nenhuma diferença significativa foi observada em relação às NPs isoladas, e todos os principais picos foram identificados. Nenhum indício de texturização ou orientação preferencial foi observado. Os espectros de difração do epóxi branco e do nanocompósito NC1 estão representados na Figura 6.2.2. No espectro do epóxi branco apenas a banda típica de materiais amorfos é observada. Assim como nas NPs isoladas, é possível que haja presença de uma pequena quantidade de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que não é identificado devido à grande semelhança entres os padrões de difração. Porém, a determinação da presença ou não dessa fase não é crítica para os resultados que serão apresentados.

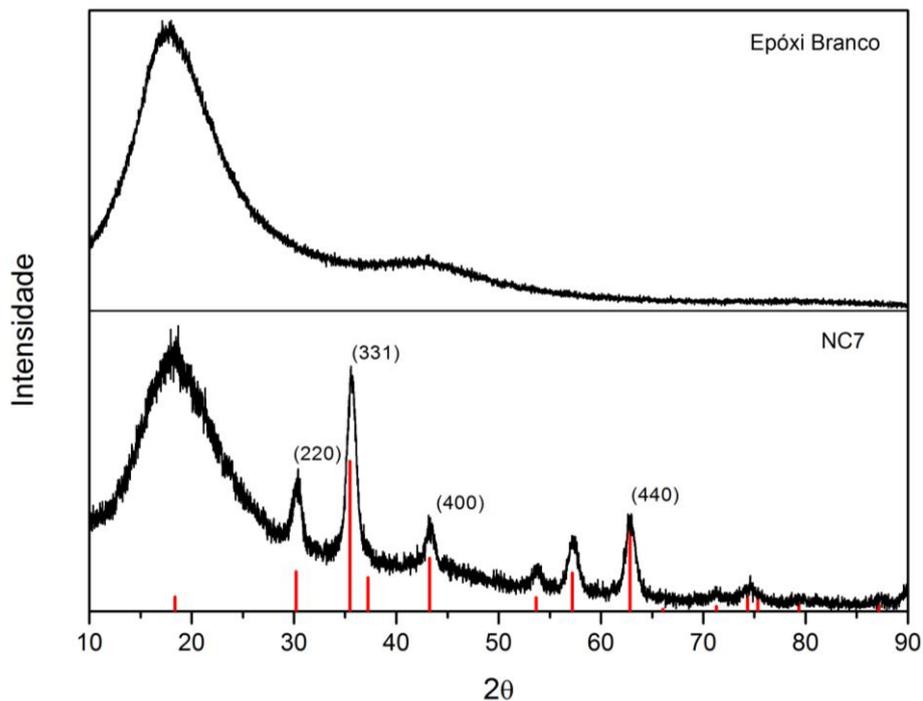


Figura 6.2.2 – Espectro de difração de raios x do epóxi branco e de um nanocompósitos.

A determinação de como as NPs estavam dispersas na matriz foi feita através de imagens de MET de lâminas ultrafinas de cada nanocompósito

preparadas pela técnica de ultramicrotomia. A técnica de ultramicrotomia é mais recomendada para esse tipo de material e não causa danos ou modificações na estrutura da amostra. Na Figura 6.2.3 estão as imagens de MET de todos os nanocompósitos produzidos e em duas magnificações diferentes.

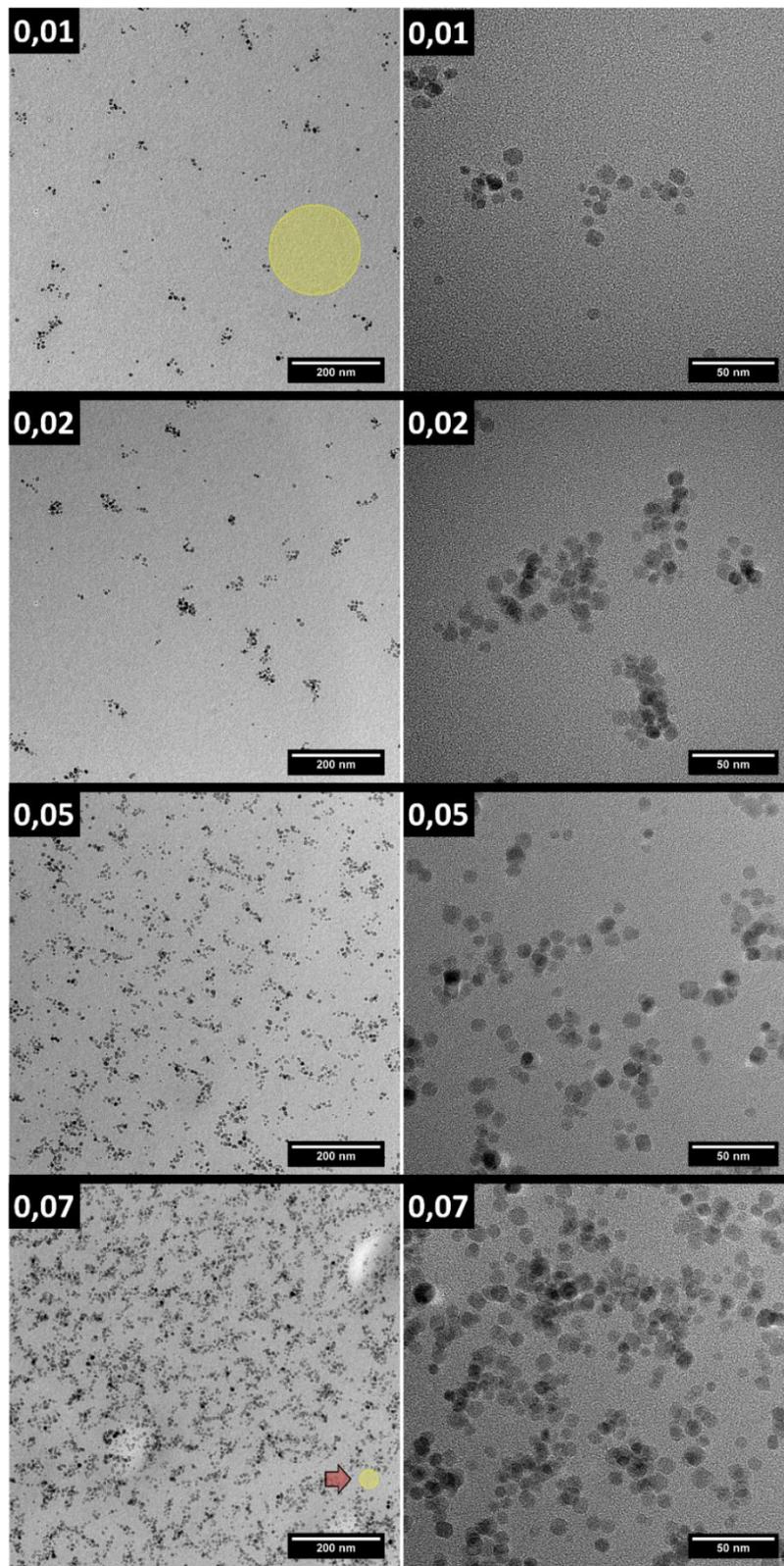


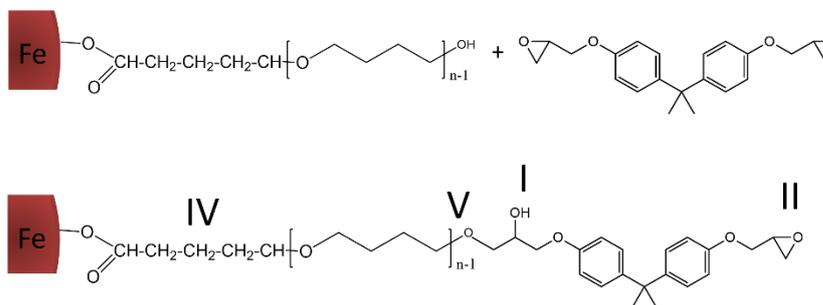
Figura 6.2.3 – Imagens de MET dos nanocompósitos em duas magnificações diferentes.

Nas imagens de menor magnificação é possível verificar que as NPs apresentam uma ótima dispersão na matriz de epóxi para todas as amostras, quando comparadas a dispersões convencionais, inclusive se assemelhando à imagens de NPs dispersas em *grids* de carbono. Nas amostras de menor fração de núcleos, NC1 e NC2, observa-se a presença de pequenos aglomerados formados por menos de uma dezena de partículas e com tamanho, em média, menor que 50 nm. Vale ressaltar também que as amostras são lâminas de 100 nm de espessura, de modo que as imagens vistas são projeções 2D de um volume. É interessante notar que as regiões livres de NPs são também muito pequenas, no caso da imagem do nanocompósito com menor fração por exemplo, uma circunferência precisaria ter raio menor 100 nm para que em seu interior não existisse nenhuma NPs, para o caso do nanocompósito de maior fração o raio seria menor que 40 nm, como representado por círculos amarelos em suas respectivas imagens. Apesar de não terem significado físico, esses valores indicam a alta qualidade da dispersão e quando são extrapolados de 2D para 3D mostram que apenas uma pequena fração volumétrica não é afetada pela presença de NPs. Essa é uma das características mais importantes do material e o ponto fundamental para entender o comportamento dos nanocompósitos e será mais profundamente investigada posteriormente. Nas imagens de maior magnificação pode-se notar com mais detalhes os aglomerados formados e que as NPs não estão de fato se tocando, mas sim há uma separação de poucos nanômetros entre elas devido à presença da capa orgânica em sua superfície, o que impede a total aproximação. De fato, a capa orgânica é a principal responsável pela alta dispersão, pois, como foi descrito anteriormente, quando em THF ela confere às NPs um comportamento muito próximo ao de um polímero em solução e permite a formação de uma ótima solução coloidal, ou seja, com dispersão altamente homogênea. Quando essa solução é misturada ao DGEBA, que também apresenta alta solubilidade em THF e T1k, a dispersão das nanopartículas é transferida e se mantém mesmo depois da evaporação do THF. A formação dos pequenos aglomerados se dá provavelmente na mistura entre o DGEBA e o agente de cura, etapa mais crítica da produção dos nanocompósitos pois os dois componentes apresentam alta

viscosidade e a mistura não é totalmente efetiva. Nas imagens dos nanocompósitos, assim como nas das NPs isoladas, a capa orgânica não pode ser observada devido a sua estrutura e composição química serem muito próximas às da matriz de epóxi e, portanto, não há nenhum contraste.

A alta homogeneidade também é causada pela reação entre os grupos funcionais da capa orgânica e do DGEBA durante o processo de cura, que a princípio era principal objetivo da capa orgânica das NPs. Essa reação visa a geração de uma nova molécula com um segmento orgânico e outro inorgânico, como ilustrado na Figura 6.2.4. Visando confirmar a presença dessa nova molécula, foram obtidos espectros de FTIR no epóxi branco e do NC7, que estão também presentes na Figura 6.2.4. Como visto na figura, nos dois gráficos há a presença de bandas relacionadas à presença de OH ($\approx 3400\text{ cm}^{-1}$) e grupos epóxi (1510 e 1607 cm^{-1}), conforme o esperado. No entanto no espectro do nanocompósito, é possível observar a presença de novas bandas, como em 2963 cm^{-1} (CH_2), relacionada cadeia do T1k, e em 1090 cm^{-1} , relacionada ao estiramento assimétrico da ligação éter formada entre o DGEBA e o grupo OH da capa orgânica, confirmando a reação desejada. Ainda, é possível notar a diminuição significativa da banda em 1242 cm^{-1} , relacionada a presença de amins terciárias, que pode ser explicado substituição das reações do DGEBA com a poliamina do agente de cura, por reações com as moléculas da capa orgânica. Outro fator interessante a se notar é que mesmo não havendo a evidência de presença de grupos OH no espectro das NPs (Figura 6.1.5), houve a confirmação da presença desses grupos através da formação da ligação entre o DGEBA e a capa orgânica.

Nanocompósito



Epóxi Branco

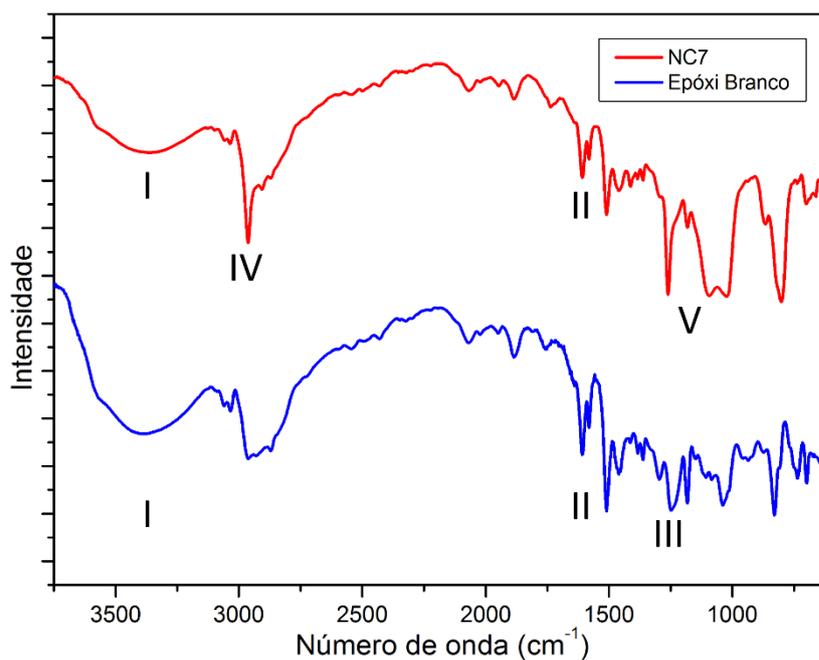
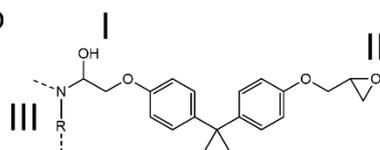


Figura 6.2.4 – Modelos de moléculas formadas no nanocompósito e no epóxi branco e espectros de FTIR.

Como mostrado no subcapítulo com os resultados das caracterizações das NPS, além da formação das ligações químicas entre o DGEBA e a capa orgânica, pode haver também a intercalação entre as moléculas desses dois componentes. Após a transferência das NPs para o DGEBA, durante o processo

de secagem do solvente, as moléculas de THF que antes estavam inseridas no interior da capa orgânica das NPs são eliminadas e as moléculas de DGEBA as substituem, em um processo semelhante ao que foi explicado anteriormente. Esse tipo de comportamento de intercalação já foi reportado para outros sistemas [87, 88]. Espera-se que a capa orgânica apresente também um alto valor de τ e que portanto seu volume livre também seja alto e permita a intercalação de uma grande quantidade de moléculas de DGEBA. Sendo esse modelo válido, estima-se que haja um aumento significativo na densidade da capa orgânica, bem como a formação de uma região interfacial bem definida que para todos os efeitos pode ser tratada como uma terceira fase presente no nanocompósito e cuja fração, em massa ou volume, dependa diretamente da fração de núcleos.

O primeiro método utilizado para se comprovar esse modelo foi o de TGA, que além de confirmar as frações de núcleos de cada amostra, possibilitou a obtenção de informações sobre a capa orgânica. Os gráficos obtidos por TGA das amostras NC1, NC7 e também o do epóxi branco estão presentes na Figura 6.2.5. Para facilitar a visualização, foram plotados apenas os gráficos das amostras de maior e menor frações de núcleos, porém todas as informações das outras amostras estão presentes na Tabela 6.2.1.

O primeiro ponto importante a se analisar é que todas as amostras apresentaram uma queda de massa entre 100 e 250 °C, característica do epóxi branco. Outro ponto a se notar é a diferença entre o perfil das curvas dos nanocompósitos e o perfil do epóxi branco a partir de cerca de 280 °C. Enquanto o epóxi puro apresenta uma queda brusca de massa a partir de cerca de 300 °C, nos nanocompósitos essa queda se inicia em uma temperatura cerca de 20 °C mais baixa. Essa pequena diferença pode ser causada por algum efeito catalítico provocado pela presença de ferro na amostra e que diminui a estabilidade térmica da matriz. Ainda sobre essa queda, no epóxi branco ela ocorre até que reste apenas cerca de 10% da massa inicial, e a partir desse ponto o material carbonizado vai sendo eliminado lentamente, como é esperado. Já para os nanocompósitos essa queda ocorre até um ponto a partir do qual há a formação de um segundo patamar de estabilidade térmica que perdura até perto dos 700

°C. De acordo com o modelo que está sendo aqui proposto para a interação entre a capa e matriz, a queda que ocorre entre 280 e 500 °C, corresponde a degradação da fase matriz, como ocorre no epóxi branco, todavia o patamar existente a partir daí ocorre devido à presença de uma segunda fase orgânica mais densa e estável termicamente, e formada a partir da intercalação de moléculas de DGEBA e de T1k na capa orgânica das NPs. Assim, a queda que ocorre a partir de cerca de 680 °C corresponde à degradação dessa nova fase. Os valores das frações de núcleos foram bem próximas ao esperado para todos os nanocompósitos, como visto na Tabela 6.2.1.

Voltando ao gráfico de TGA das NPs isoladas da Figura 6.1.4, observa-se que a massa final de núcleos corresponde a cerca de 57% da massa total das NPs. Com esse dado é possível calcular a massa esperada de T1k presente na nova fase interfacial do nanocompósito, como visto nos dados da Tabela 6.2.1. Observa-se que os valores de massa referente à capa orgânica nos nanocompósitos são muito superiores aos valores esperados de T1k. Essa diferença corresponde à massa de DGEBA que está intercalada com o T1k (forças de Van der Waals) e também à que está ligada covalentemente à capa orgânica. Estima-se que a massa incorporada à capa por NP é constante, uma vez que a incorporação ocorre durante a mistura entre a solução coloidal e o DGEBA, etapa em que há excesso de moléculas de DGEBA e mobilidade dos componentes. Como as ligações covalentes são formadas posteriormente no processo de cura, etapa em que a mobilidade já é limitada e começa a haver escassez local de moléculas de DGEBA, a massa ligada dessa forma diminui com o aumento da fração de núcleos. A escassez de DGEBA é acentuada com o aumento da concentração devido à diminuição da distância média entre os núcleos, como foi visto na imagem de MET da Figura 6.2.3.

Para a análise quantitativa desses efeitos, as frações de massa cada fase de cada amostra foi determinada considerando que não há interação entre as fases (modelo tradicional) através apenas dos dados de TGA da NP isolada e da fração de núcleos, como descrito:

$$M'_c = M'_n \Omega_r \quad \text{e} \quad M'_m = 1 - M'_n - M'_n \Omega_r \quad (6.2.1)$$

sendo M' frações de massa de cada fase do nanocompósito e n , c e m os índices que indicam núcleo, capa orgânica de matriz respectivamente. As frações volumétricas, V' , de cada fase podem ser definidas como:

$$V'_{n,c,m} = \frac{\frac{M'_{n,c,m}}{\rho_{n,c,m}}}{\frac{M'_n}{\rho_n} + \frac{M'_c}{\rho_c} + \frac{M'_m}{\rho_m}} \quad (6.2.2)$$

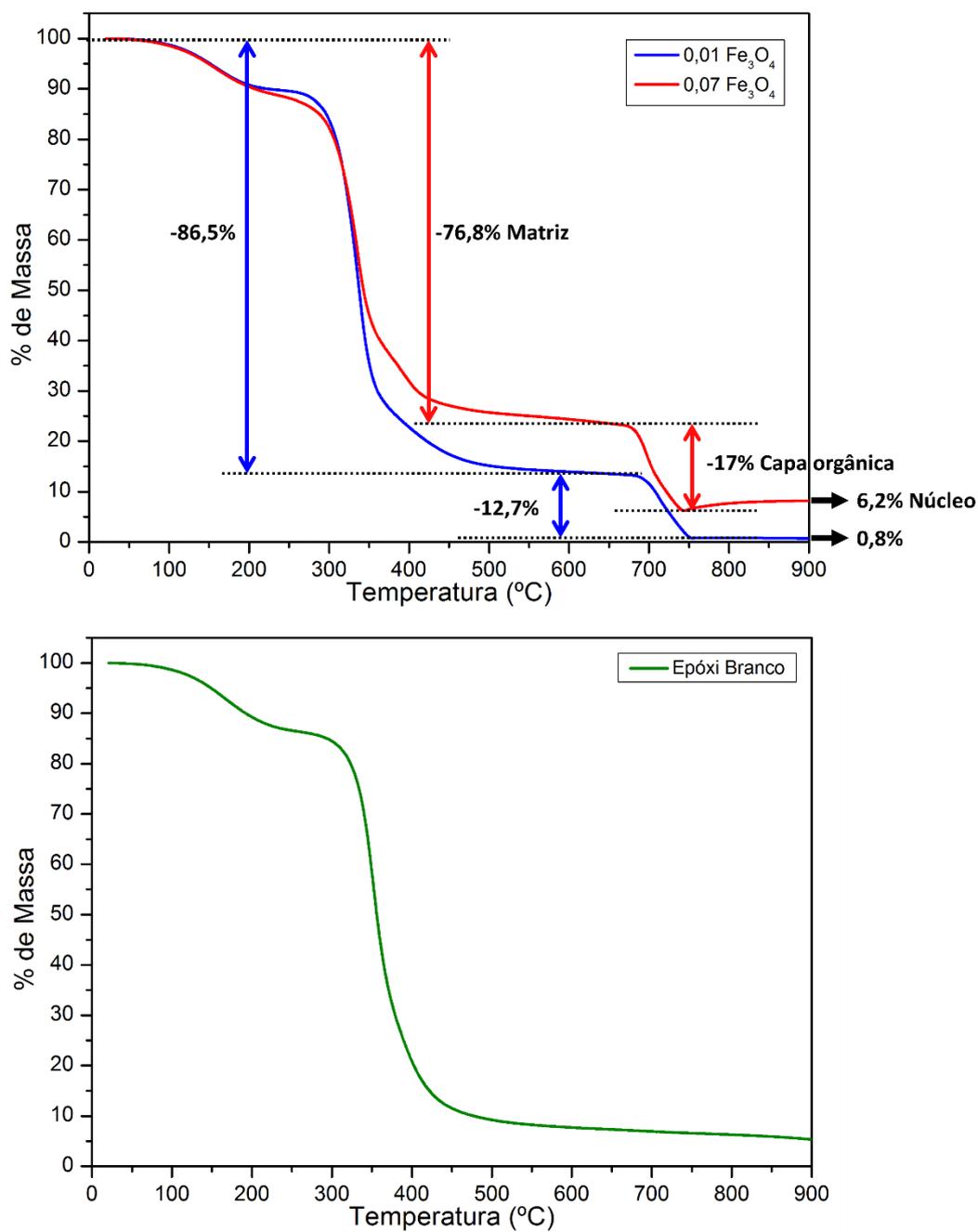


Figura 6.2.5 – Gráficos de TGA de dois nanocompósitos (acima) e do epóxi branco (abaixo).

Tabela 6.2.1 – Dados de TGA dos nanocompósitos.

Fração Nominal	Determinado por TGA				Esperado			% de BADGE na fase interfacial
	Núcleo	Matriz	Capa orgânica (fase interfacial)	Capa em relação a NP	Matriz	Capa orgânica (T1K)	Capa em relação a NP	
0,01	0,9%	86,8%	12,3%	93,2%	98,4%	0,7%	43,0%	11,6%
0,02	1,8%	85,1%	13,1%	87,8%	96,8%	1,4%	43,0%	11,7%
0,05	4,7%	73,5%	21,8%	82,3%	91,8%	3,5%	43,0%	18,3%
0,07	6,2%	70,8%	23,0%	78,8%	89,1%	4,7%	43,0%	18,3%

Com esses dados foi possível determinar a densidade, ρ_{NC} , de cada nanocompósito, conforme a equação:

$$\rho_{NC} = \rho_n V'_n + \rho_c V'_c + \rho_m V'_m \quad (6.2.3)$$

Além do cálculo teórico, a densidade de cada amostra foi determinada também através da técnica de picnometria. Os resultados teóricos e experimentais estão no gráfico da Figura 6.2.6.

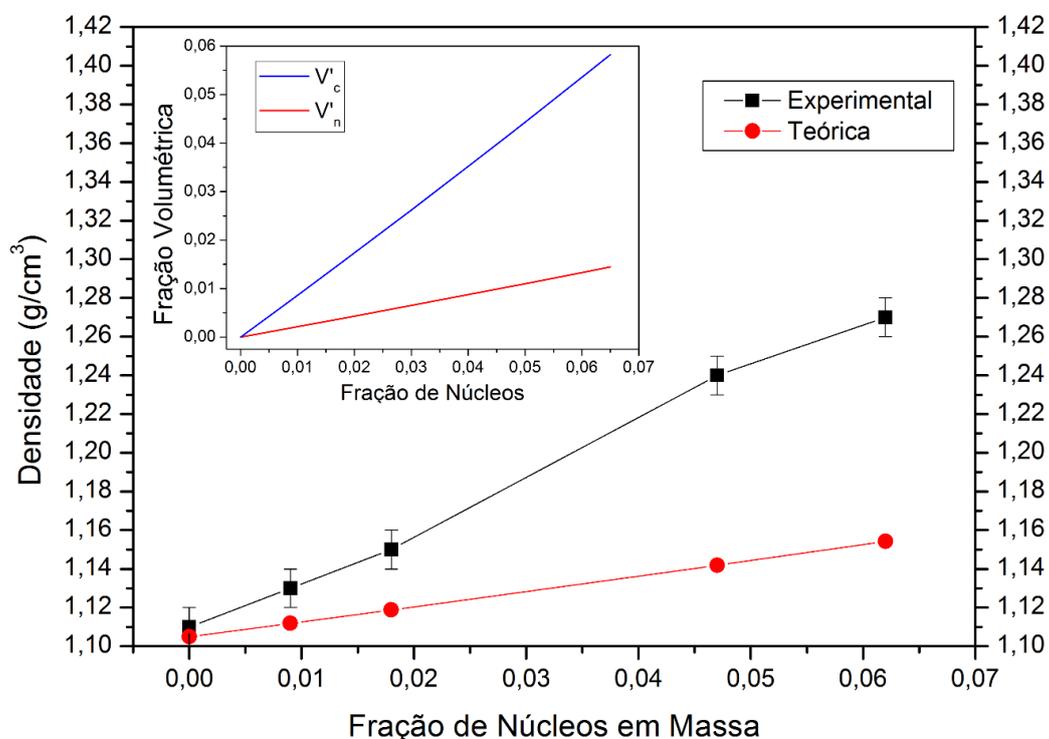


Figura 6.2.6– Gráficos da densidade teórica e experimental do nanocompósitos em função da fração de núcleos.

A diferença entre as densidades teórica e experimental mostra que o modelo tradicional utilizado para compósitos não descreve o comportamento dos nanocompósitos, que apresentam densidade superiores às esperadas para cada composição. Ainda, sendo as densidades teóricas do T1k, 0,974 g/cm³, e da matriz, 1,105 g/cm³, muito próximas, no modelo tradicional é esperado que a densidade final do compósito dependa majoritariamente da fração volumétrica de núcleos (5,2 g/cm³), no entanto os dados das medidas experimentais indicam que necessariamente há uma fase de maior densidade que o T1k e a matriz. Na inserção da Figura 6.2.6, observa-se que o comportamento da fração volumétrica de capa orgânica em relação à fração volumétrica de núcleos é semelhante ao comportamento da curva teórica em relação às densidades experimentais, fato que corrobora para o modelo proposto, em que há intercalação entre as duas fases orgânicas. Esse é o primeiro indício de que os nanocompósitos produzidos nesse trabalho apresentam propriedades que são dominadas pela fase interfacial NPs-matriz, que é uma das características principais buscadas pelo uso de nanoestruturas e, no entanto, ainda pouco encontrada na literatura.

Considerando a influência da fase interfacial, uma nova abordagem para o modelo de densidade dos nanocompósitos foi adotada. Primeiramente, a fração de massa (relativa à massa total nanocompósito) de DGEBA incorporada à capa orgânica, M'_{BC} , pode ser estimada através do volume livre presente na capa orgânica. Modificando a equação 6.1.4, podemos descrever M'_{BC} como:

$$M'_{BC} = k_d k_{vl} M'_c \frac{\rho_B}{\rho'_c} \quad (6.2.3)$$

em que ρ_B é a densidade do DGEBA e k_d um parâmetro relativo ao empacotamento das moléculas de DGEBA no volume livre da capa orgânica e da fração total de volume livre que de fato é ocupada. Em outras palavras, esse parâmetro está relacionado ao aumento de densidade local do DGEBA no interior da capa, ou seja, se considerarmos que todo o volume livre é ocupado por moléculas de DGEBA, k_d passa a ser o aumento de densidade do DGEBA.

Nessa situação, um k_d de 1,5 por exemplo, significaria um aumento de 50% na densidade do DGEBA no interior da capa orgânica. Como k_d não pode ser calculado com precisão, para análises posteriores dos modelos propostos, o seu valor será variado para que se determine qual valor melhor define os materiais aqui estudados. Desse modo, os erros associados a estimativa do volume livre, bem como o fator de empacotamento das moléculas de DGEBA na capa, poderão ser corrigidos através de dados experimentais de outras propriedades.

A partir dessas informações é possível descrever um novo modelo de como a densidade do nanocompósito, ρ_{NCr} varia com a fração de núcleos. Considerando que agora o nanocompósito apresenta 3 fases, sendo elas a fase dos núcleos, a fase matriz, e a nova fase interfacial, a densidade do compósito em função de M'_n pode ser definida como:

$$\rho_{NCr} = \frac{M_n + M_i + M_{mr}}{V_n + V_i + V_{mr}} \quad (6.2.4)$$

sendo i o índice referente ao parâmetros da nova fase interfacial, e mr o índice referente ao parâmetros da matriz após parte de sua massa de DGEBA ser transferida para a capa orgânica. Como a soma das massas não muda:

$$M_n + M_i + M_{mr} = M_n + M_c + M_m \quad (6.2.5)$$

como:

$$M_{mr} = M_m - M_{BC} \quad (6.2.6)$$

considerando que o volume da fase interfacial é o mesmo da capa orgânica considerando a densidade aparente (equação 6.1.2) para $\tau = 8,56$ nm:

$$V_i = V_c = \frac{M_c}{\rho'_c} \quad (6.2.6)$$

e que o a densidade da matriz não varia com M'_m , a densidade do compósito pode ser definida por:

$$\rho_{NCr} = \frac{M_n + M_c + M_m}{V_n + \frac{M_c}{\rho_c} + \frac{(M_m - M_{BC})}{\rho_m}} \quad (6.2.8)$$

Na Figura 6.2.7 está a comparação entre a densidade calculada pelo modelo teórico tradicional (equação 6.2.3) e a calculada pelo novo modelo proposto (equação 6.2.8) para diferentes valores de k_d , bem como os dados experimentais obtidos por picnometria.

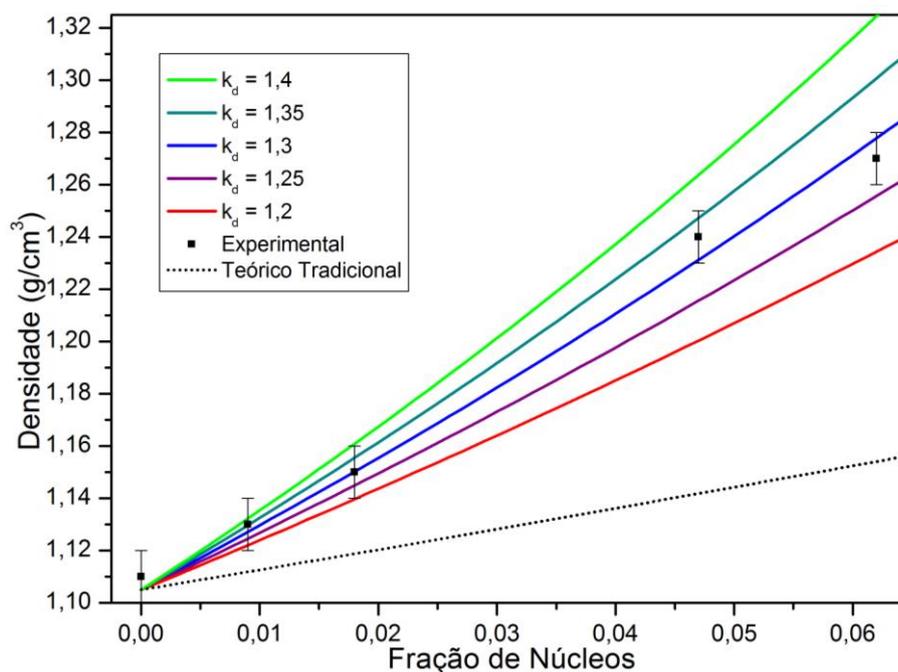


Figura 6.2.7 – Gráficos de densidade em função da fração de núcleos obtidos pelo modelo tradicional e no novo modelo. Dados experimentais.

O modelo proposto se mostrou mais eficiente em descrever o comportamento da densidade dos nanocompósitos, e a curva obtida com $k_d=1,3$ foi a que melhor se ajustou ao conjunto de dados experimentais. A melhor ajuste desse modelo se deve às considerações feitas acerca da forte interação entre a capa orgânica e a matriz, que se mostraram coerentes em explicar a formação dos nanocompósitos. Para exemplificar como a nova fase interfacial é dominante em relação à fase de núcleos para densidade final do nanocompósito, foi gerado um gráfico de densidades em que a densidade da fase interfacial foi aumentada

em 50%, e outro em que a densidade do núcleo teve o mesmo aumento. Os gráficos obtidos, e a gráfico original com $k_d=1,3$ estão representados na Figura 6.2.8 a).

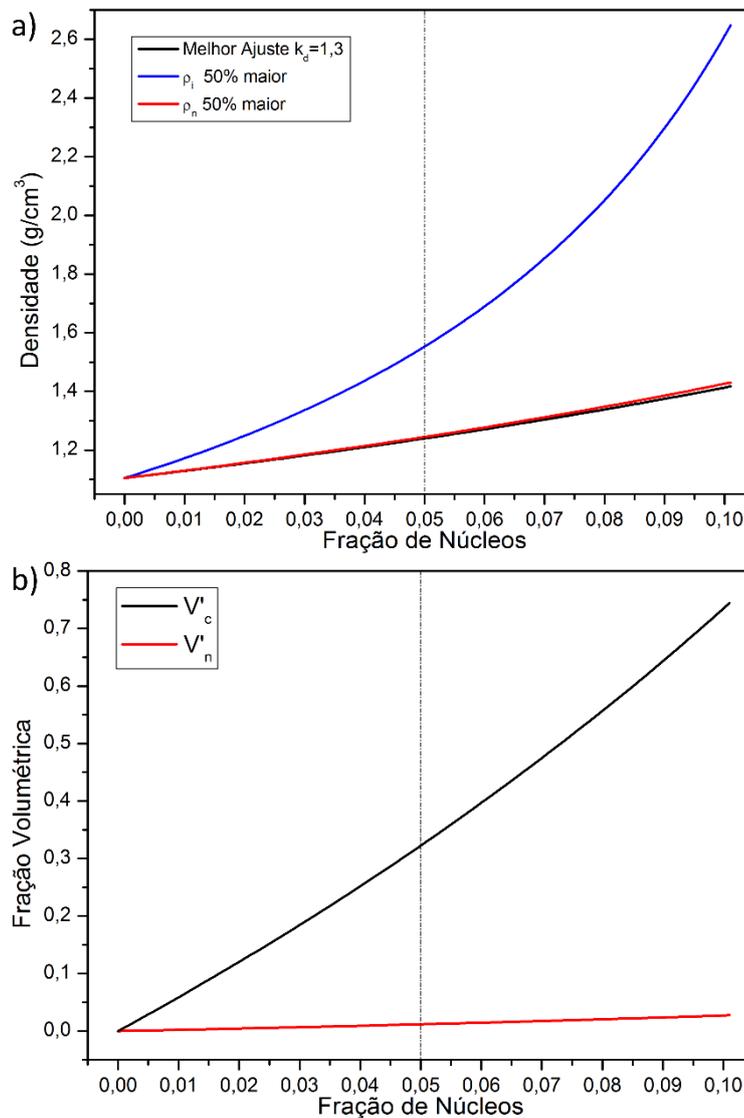


Figura 6.2.8 – a) Gráficos de densidade do nanocompósito para variações nas densidades das fases constituintes. b) Gráficos das frações volumétricas de capa orgânica e núcleo segundo o modelo proposto.

Considerando uma fração de núcleos de 0,05, um aumento de 50% na densidade dos núcleos acarretaria um aumento menor que 1% na densidade do nanocompósito, já um aumento de 50% na densidade da fase interfacial

aumentaria em 25% a densidade final da amostra. Os gráficos da Figura 6.2.8 b) ajudam a explicar esse comportamento, para a mesma composição de 0,05 a fração volumétrica de núcleos é de apenas 0,01, enquanto a de fase interfacial chega a quase um terço do volume total do nanocompósito. Essa característica permite uma série de novas possibilidades no design de nanocompósitos, uma vez que além da fase dispersa, é possível também contar com uma nova fase interfacial que apresenta propriedades próprias e alto impacto nas propriedades finais do material.

Com os dados obtidos com o modelo, considerando $k_d=1,3$, foi possível determinar a densidade da fase interfacial através da equação:

$$\rho_i = \frac{M_{BC} + M_c}{V_i} \quad (6.2.9)$$

O valor encontrado para ρ_i foi de $1,37 \text{ g/cm}^3$, valor cerca de 40% maior que a densidade teórica de T1k, conforme era esperado pelo modelo de intercalação de moléculas.

Havendo uma diferença considerável entre as densidades da fase interfacial e da matriz, o raio da fase interfacial pode ser determinado pela técnica de SAXS, na qual o feixe de raios x interage de maneira diferente com fases de diferentes densidades. Para a análise de SAXS foi escolhida a amostra NC7, pois o maior número de núcleos proporciona um melhor resultado experimental devido ao maior espalhamento. A imagem de espalhamento de raios x obtida diretamente do equipamento está representada na Figura 6.2.9. A partir dessa imagem o gráfico de intensidade em função de $2T$ é determinado, e através de tratamento via o software SASfit 0.94.2 obteve-se o gráfico de intensidade em função de Q (vetor de espalhamento).

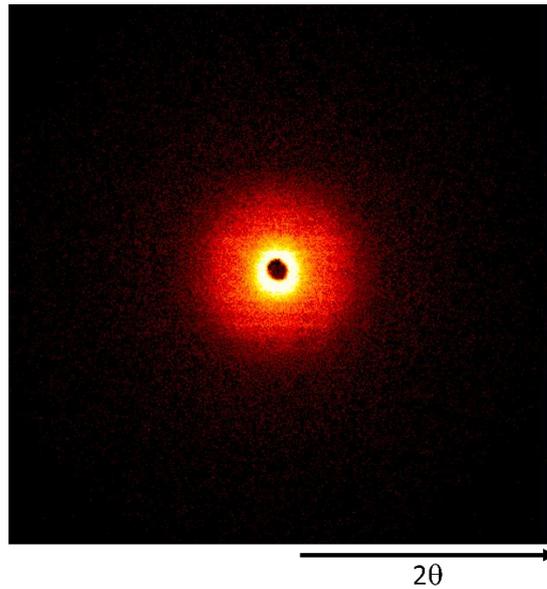


Figura 6.2.9 – Imagem original de SAXS obtida diretamente do equipamento.

Os gráficos experimental e de melhor ajuste estão na Figura 6.2.10. O melhor ajuste encontrado para a região de Fourier (fator de forma), considerando uma distribuição monodispersa, foi o equivalente a um sistema do tipo *core-shell*, que se caracteriza por três fases de densidades distintas: o núcleo, a capa, e a matriz. O perfil da curva de melhor ajuste apresenta vales devido ao uso do modelo de partículas monodispersas, amostras que apresentam uma dispersão na distribuição de tamanho tendem a um perfil mais contínuo, como o da curva experimental. O termo η (*scattering length density*) está relacionado ao espalhamento de raios x provocado por cada fase e é diretamente proporcional à densidade da fase. Sendo n , c e m os índices relacionados ao núcleo, capa orgânica e matriz respectivamente, temos que $\Delta\eta_1$ corresponde à diferença de densidade entre o núcleo e a matriz, e $\Delta\eta_2$ corresponde à diferença entre a capa e a matriz. É interessante notar que o valor de $\Delta\eta_1$ é maior que zero, o que significa que a densidade do núcleo é maior que a densidade da matriz, como esperado. O valor de $\Delta\eta_2$ é também maior que zero, mas muito próximo de zero, que significa que a capa orgânica apresenta uma densidade pouco acima da densidade da matriz, como era previsto para as amostras segundo o modelo proposto. $\Delta\eta_1$ ser muito maior que $\Delta\eta_2$ está relacionado também ao fato de a o

feixe de elétrons interagir mais com estrutura cristalina do núcleo do que com a estrutura amorfa das fases orgânicas.

O resultado de melhor ajuste também apresentou um raio médio de 3,51 nm, bem próximo ao determinado por MET, e τ , ou a espessura da capa orgânica, de 8,31 nm. Esse valor de τ representa cerca de 78% do valor de $\tau_{\text{máx}}$, e foi considerado como sendo 80% em todos modelos proposto nesta tese, inclusive os que já foram abordados. Resultados da literatura obtidos por simulações de dinâmica molecular [78], indicam que o alto estiramento das moléculas ligadas à superfície está relacionado com o número de moléculas por área (Σ), portanto, o valor de obtido de τ é bastante coerente com o alto Σ calculado para as NPs.

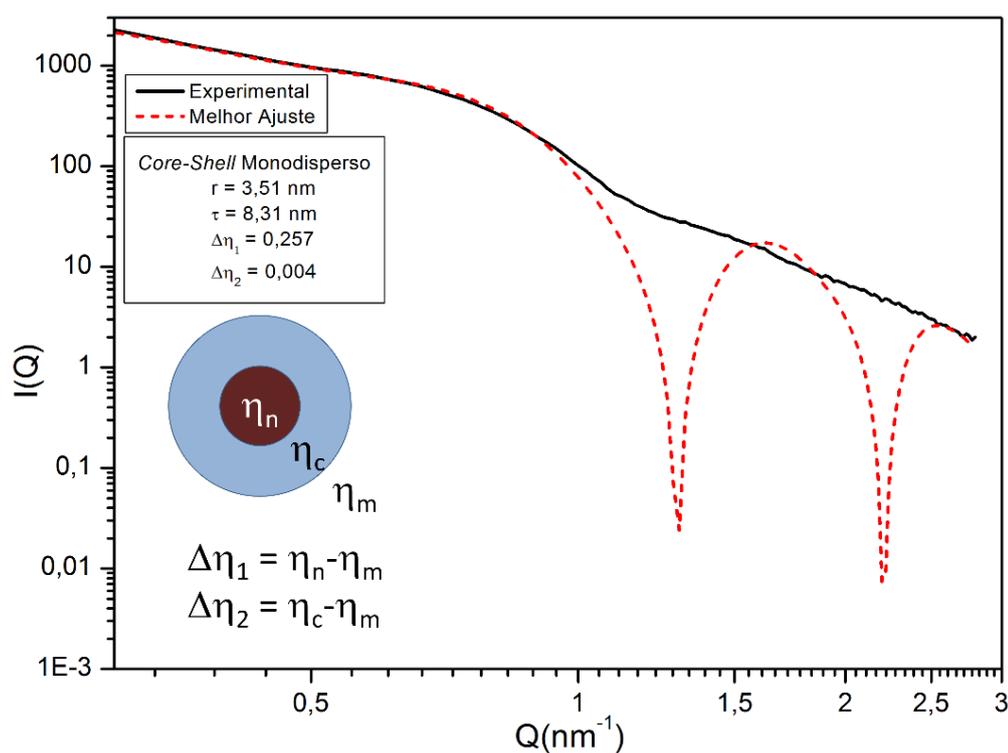


Figura 6.2.10 – Gráficos do resultado de SAXS experimental e melhor ajuste (SASfit) da amostra NC7. Detalhe com a tabela dos parâmetros de ajuste.

Esperava-se que a nova fase interfacial alterasse também as propriedades térmicas dos nanocompósitos, e para elucidar a sua influência

foram realizados ensaios DSC. Todas as amostras passaram por um ciclo inicial de aquecimento até 100 °C para homogeneizar a história térmica das amostras. Após resfriamento, as amostras foram aquecidas até 140 °C. Os resultados obtidos nessa segunda rampa de aquecimento estão nos gráficos da Figura 6.2.11 a). Todas as amostras apresentaram um comportamento com perfil semelhante, e para a determinação exata da temperatura de transição vítrea, T_g , foram usadas as derivadas de cada curva, como visto na Figura 6.2.11 b). Os dados de T_g de cada amostra estão na Figura 6.2.11 c). Nota-se uma diminuição na T_g com o aumento da fração de núcleos. Esse comportamento não era esperado e não é coerente com o modelo proposto anteriormente, uma vez que a estrutura da fase interfacial deveria apresentar maior T_g .

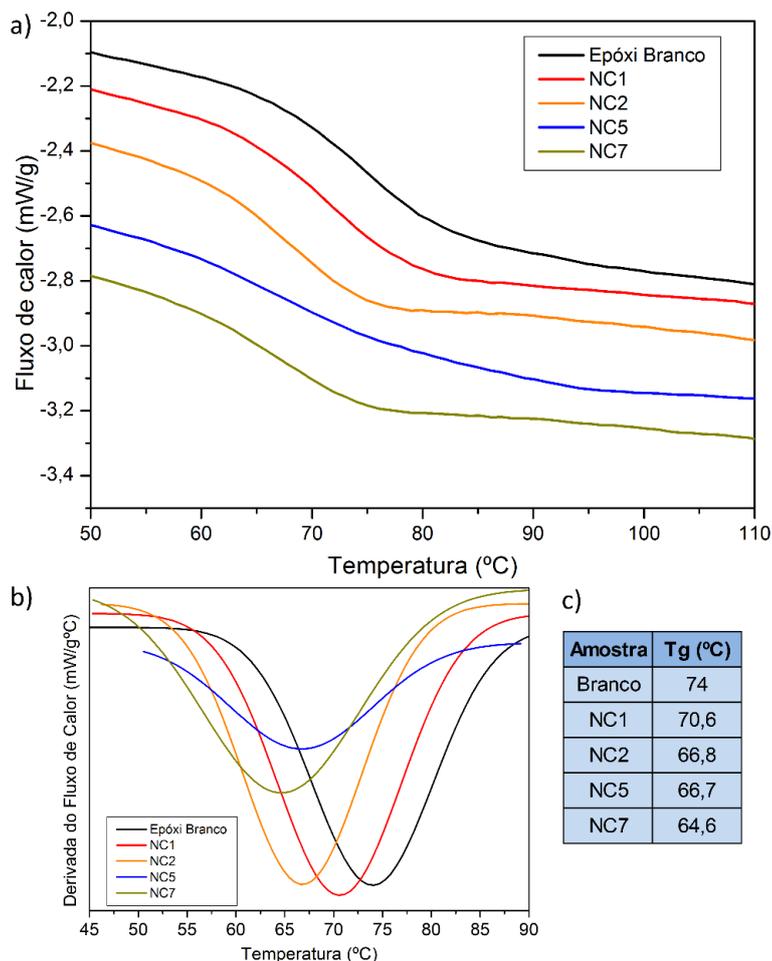


Figura 6.2.11 - a) Gráficos DSC (transladados verticalmente para apresentação), b) Gráficos das derivadas de DSC (*smooth* e *fitting*) c) Dados da temperatura de transição vítrea para cada amostra.

Os resultados não esperados de T_g levaram a uma nova consideração acerca da formação dos nanocompósitos. As propriedades da matriz de epóxi são dependentes de uma estequiometria fina entre DGEBA e poliamina, e mesmo pequenos desvios dessa estequiometria podem causar diferenças consideráveis nas propriedades finais. As moléculas de DGEBA que se intercalam com a capa orgânica deixam de fazer parte da composição da matriz e se tornam inativas no interior da nova fase interfacial, e assim o epóxi formado não está mais em sua estequiometria ideal. Considera-se que os grupos hidroxila da capa orgânica também podem influenciar a estequiometria, no entanto de maneira mais branda pois ambos os componentes, o DGEBA e a poliamina, podem reagir com esses grupos. No caso da intercalação de moléculas da fase interfacial, apenas o DGEBA é inativado.

Como os valores de massa de DGEBA incorporado à capa orgânica, M'_{BC} , já haviam sido previstos pelo modelo proposto, novas amostras de epóxi branco foram produzidas com uma escassez de massa de DGEBA equivalente a M'_{BC} de cada nanocompósito para que se pudesse verificar influência do desvio da estequiometria nas propriedades finais. O valor de M'_{BC} e as razões entre DGEBA e poliamina (PA) da matriz para cada amostra estão descritas na Tabela 6.2.2.

Tabela 6.2.2 – Relações entre o DGEBA e Poliamina na matriz epóxi.

Amostras	M'_n	DGEBA Total	M'_{BC}	DGEBA na Matriz	PA na Matriz	Razão DGEBA/PA na Matriz	Epóxi Branco
Padrão	0	0,65	0,000	0,65	0,35	1,86	Padrão
NC1	0,009	0,65	0,057	0,593	0,35	1,69	EP1
NC2	0,018	0,65	0,115	0,535	0,35	1,53	EP2
NC5	0,047	0,65	0,300	0,35	0,35	1,00	EP5
NC7	0,062	0,65	0,396	0,254	0,35	0,73	EP7

O desvio na estequiometria da matriz causado pela “captura” de DGEBA pelas NPs é muito elevado e o valor de M'_{BC} alcança 60% do valor total de DGEBA para a amostra NC7. Esses dados deixam claro que a influência das NPs nas amostras é mascarada pelo desvio estequiométrico da matriz. As novas amostras de epóxi branco foram também analisadas por DSC e os valores de T_g

determinados do mesmo modo que para os nanocompósitos. Esses valores, e os anteriores estão na Tabela 6.2.3.

Tabela 6.2.3 – Comparação entre T_g dos nanocompósitos (NC) e epóxis brancos (EP).

M'_n	V_i	T_g (°C)				$\Delta V'_i$
		NCi	EPI	Δ	NCi Corrigido	
0	0	74	74	0	74	0
0,009	0,053	70,6	68	2,6	76,6	49,1
0,018	0,108	66,8	61,3	5,5	79,5	50,9
0,047	0,301	66,7	53	13,7	87,7	45,5
0,062	0,412	64,6	46,9	17,7	91,7	43,0

Os valores de T_g das amostras de epóxi branco apresentaram um comportamento semelhante aos dos nanocompósitos, mas com uma queda mais acentuada. A menor queda na T_g dos nanocompósitos é causada pela presença das NPs, principalmente a fase interfacial de alta fração volumétrica e cuja estrutura deve proporcionar um aumento na T_g devido à grande interação entre suas moléculas. Considerado isso, foi feita uma estimativa, também presente na tabela 6.2.3, de quais seriam os valores de T_g caso a matriz fosse mantida dentro da estequiometria padrão. Nesse caso os valores de T_g seguiriam o padrão esperado, ou seja, aumentando com a fração de núcleos. A razão entre o ΔT_g e a fração volumétrica da fase interfacial, uma medida indireta da influência dessa fase sob os nanocompósitos, permaneceu praticamente constante para todas as amostras, o que indica uma boa coerência com o modelo proposto e confirma mais uma vez a importância da interfase no controle das propriedades finais dos nanocompósitos. Vale ressaltar que esse resultado é apenas uma estimativa que não leva em consideração efeitos sinérgicos entre as fases.

As informações apresentadas até o momento permitem um melhor entendimento do papel da capa orgânica na formação do nanocompósito e um esquema de como ocorrem as interações entre cada componente em cada etapa está ilustrado na Figura 6.2.12. Resumidamente, os nanocompósitos apresentam três fases bem definidas, cada qual com propriedades específicas que são regidas por interações covalentes e forças de Van der Waals.

A etapa seguinte de caracterização das amostras consistiu na obtenção de propriedades mecânicas através de ensaios de tensão deformação por tração e flexão de três pontos. Com base nos resultados já discutidos, espera-se que o comportamento mecânico das amostras apresente um balanço entre a queda da propriedade da matriz, causada pelo desvio da estequiometria, e o aumento devido à presença das NPs e formação da fase interfacial. Para o ensaio de tração também foram preparadas amostras com a matriz de epóxi fora de estequiometria para que a influência desse parâmetro fosse isolada.

Os primeiros resultados que serão discutidos serão os de ensaio de tração. Todos os dados estatísticos referentes ao ensaio estão na Tabela 6.2.4. Os gráficos representativos do comportamento de cada amostra estão representados na Figura 6.2.13 a).

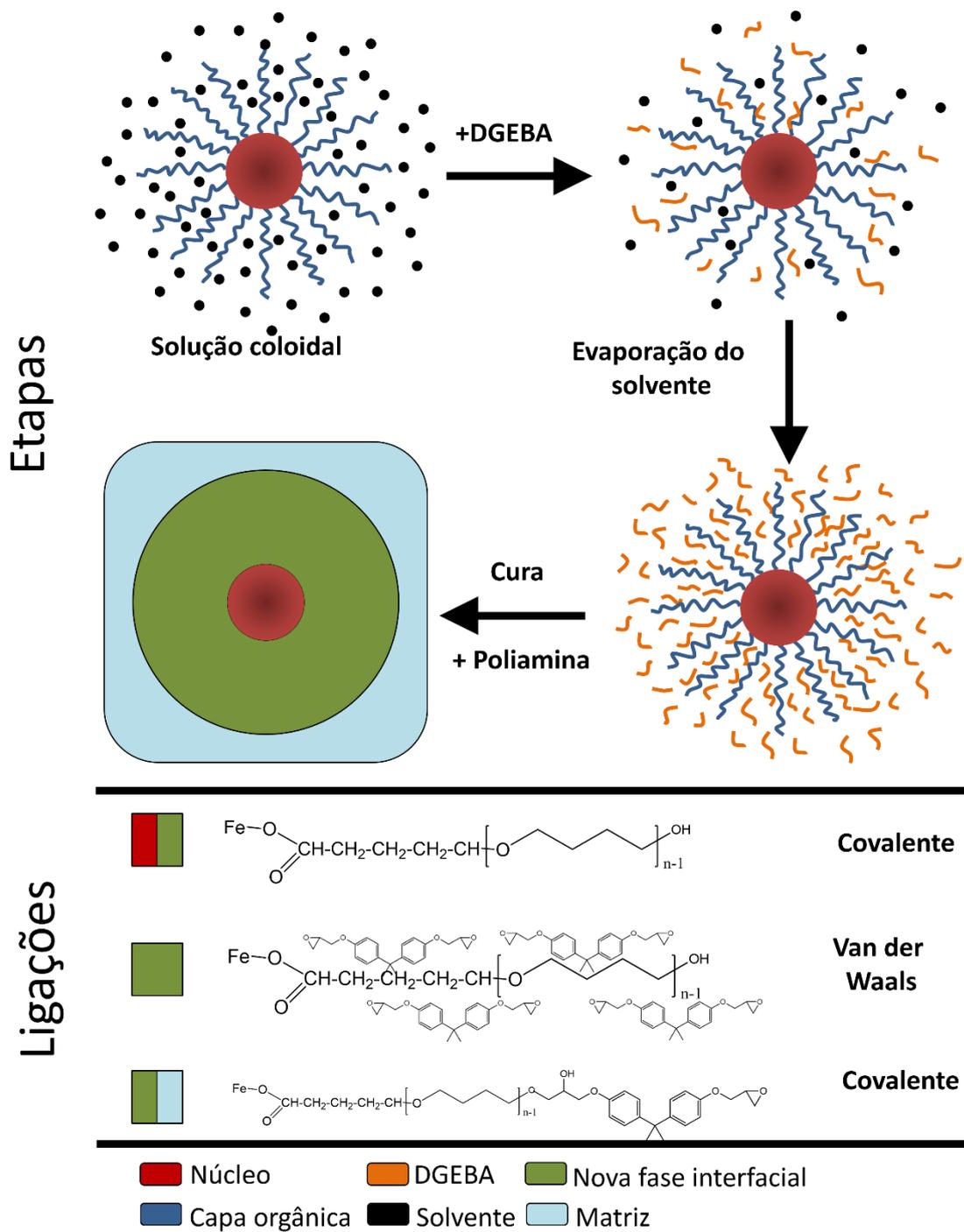


Figura 6.2.12 – Interações e ligações entre os componentes durante as etapas de formação dos nanocompósitos.

Tabela 6.2.4 – Média e erro padrão dos dados dos ensaios de tração.

Amostra	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação em Máxima Tensão	Deformação na Ruptura
Epóxi Branco	444,5 ±9,5	43,66 ±0,33	0,132 ±0,004	0,165 ±0,012
NC1	490,9 ±16,2	43,81 ±0,87	0,114 ±0,007	0,127 ±0,007
NC2	543,3 ±15,6	47,19 ±0,96	0,112 ±0,003	0,122 ±0,004
NC5	576,8 ±8,4	44,4 ±3,5	0,087 ±0,006	0,087 ±0,006
NC7	422,0 ±14,1	30,24 ±0,71	0,094 ±0,001	0,085 ±0,02

O módulo de elasticidade aumentou com o aumento da fração de núcleos até a amostra NC5 (0,047), a amostra NC7 (0,062) apresentou uma queda brusca no módulo e atingindo um valor menor que o próprio epóxi branco. A tensão máxima de deformação seguiu um comportamento similar, como visto na Figura 6.2.13 b). A deformação em máxima tensão diminuiu rapidamente com o aumento da fração de núcleos, Figura 6.2.13 c), e a amostra NC5 não atingiu o regime de deformação plástica, se rompendo ainda durante o regime elástico. A deformação de ruptura também diminuiu com a fração de núcleos. Esse comportamento não é coerente com o que foi proposto para a estrutura dos nanocompósitos, no entanto, essas amostras não foram produzidas levando em consideração o desvio da estequiometria da matriz, discutida anteriormente. Visando entender melhor a influência desse desvio, as amostras com desvio de estequiometria equivalente, com falta de DGEBA (Tabela 6.2.2), foram também ensaiadas. Nessas amostras não foi usado o THF, como feito nas outras amostras ensaiadas, e por isso os resultados estão normalizados em função do módulo do epóxi padrão sem THF. Os resultados dos módulos normalizados estão na Figura 6.2.14. Na mesma figura também estão os resultados experimentais normalizados dos nanocompósitos, nota-se que seu comportamento não pode ser explicado apenas pelo comportamento do módulo da matriz e, desse modo, é necessária uma abordagem mais complexa, como será visto mais adiante.

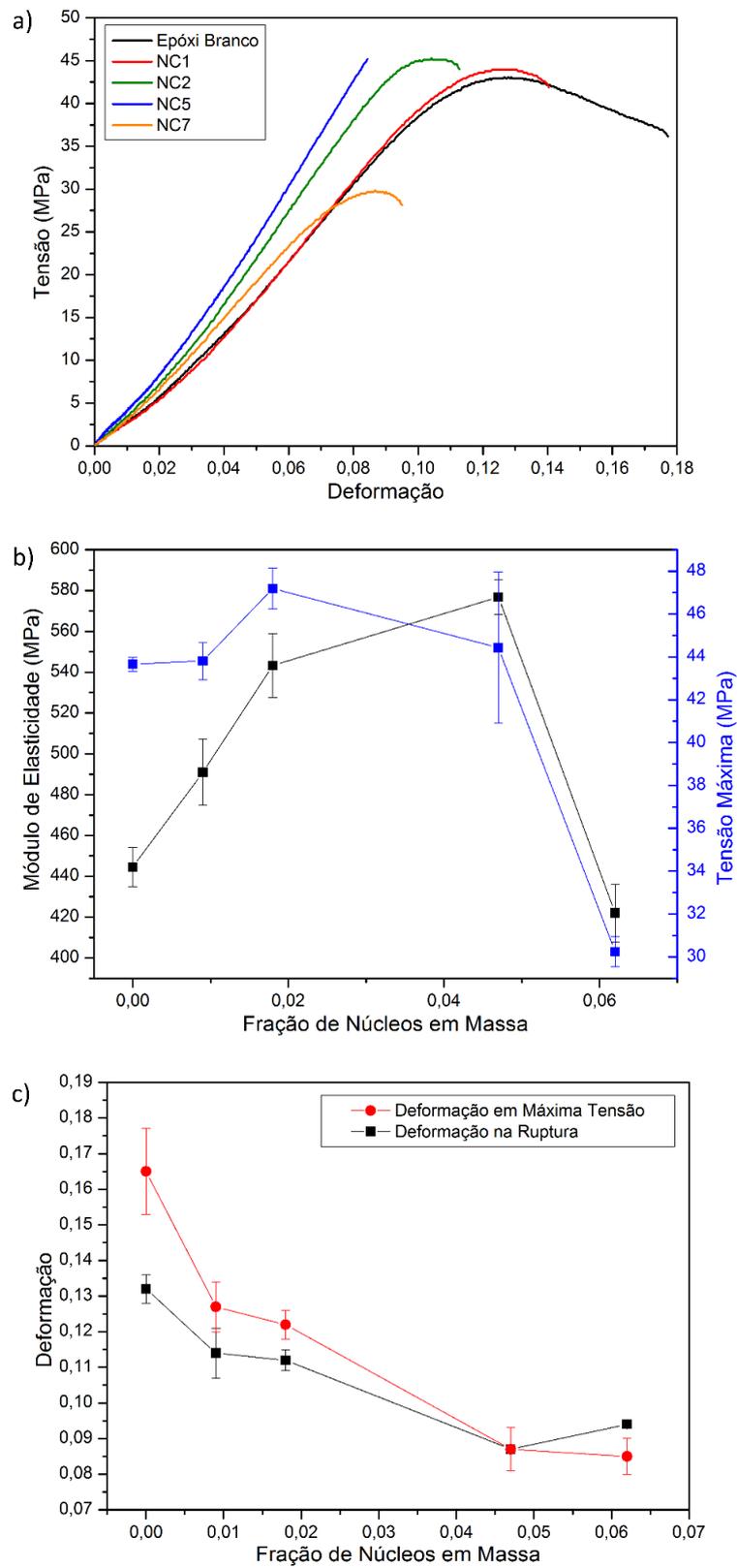


Figura 6.2.13 – a) Gráficos representativos das curvas de ensaio de tração. b) e c) Comparação de parâmetros dos gráficos.

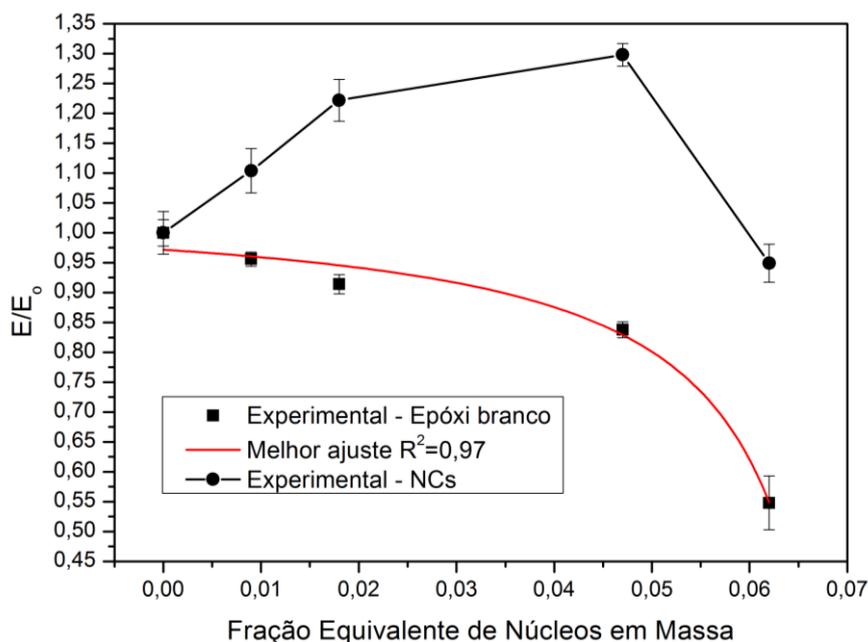


Figura 6.2.14 – Módulo normalizado das amostras com desvio da estequiometria da matriz.

Os resultados obtidos comprovam que o módulo de elasticidade do epóxi é extremamente dependente da relação entre DGEBA e poliamina. A degeneração do módulo do epóxi ocorre também com a fase matriz dos nanocompósitos, e afeta diretamente seu módulo final. Desse modo, os resultados apresentados pelos nanocompósitos estão também mascarados pela perda de módulo da matriz, que chega a mais de 40% de seu valor inicial para amostra com maior desvio de estequiometria.

O mesmo perfil de comportamento foi observado nos resultados obtidos pelo ensaio de flexão de três pontos representados na Figura 6.2.15 a). A amostra NC5 também apresentou maior módulo de flexão e tensão máxima, Figura 6.2.15 b), e a amostra NC7 uma queda abrupta nessas propriedades, conforme foi visto também nos ensaios de tração.

Analisando e comparando os gráficos os ensaios de flexão e tração, pode-se inferir que nas amostras com menor concentração o efeito da presença das NPs se sobrepõe ao efeito do desvio da estequiometria, e assim há um aumento no módulo do material. Para concentrações mais altas módulo da matriz decai

rapidamente e passa a sobrepor o efeito da presença das NPs, causando assim um módulo mais baixo. Durante a escolha de quais frações de núcleos seriam utilizadas nesse trabalho, além das já analisadas, também foi previsto produzir amostras com frações mais altas, como 0,1 e 0,15. Todavia, essas composições não formavam um epóxi rígido e continuavam como uma pasta viscosa. Amostras de epóxi branco simulando o desvio de estequiometria dessas frações foram também não apresentaram endurecimento, fato decorrente do extremo desvio da estequiometria que passa a impossibilitar a formação das ligações cruzadas típica de termofixos com o epóxi.

Porém, o balanço desses efeitos não explica o comportamento mais frágil apresentado pela amostra NC5. No trabalho de Akcora [77], a influência da distância entre partículas é estudada e foi concluído que há uma distância crítica abaixo da qual as moléculas da matriz, para aquele caso, deixam de interagir com a superfície das partículas por não haver volume suficiente para movimentação. Analogamente para os nanocompósitos aqui estudados, a distância entre NPs também apresenta influência nas propriedades mecânicas.

Considerando o modelo proposto no início da discussão e uma distribuição totalmente homogênea das NPs pelo volume da matriz, pode-se determinar a distância entre núcleos, D , e o tamanho das faixas de matriz, S_m , e de interfase, S_i , presentes entre duas NPs em função da fração de núcleos, como representado no esquema e nos gráficos da Figura 6.2.16. Sendo as NPs esféricas, foram considerados os menores valores possíveis de distância, e o esquema inserido na imagem é apenas uma maneira mais simples de representar as dimensões. Como pode ser notado, a faixa de interfase é constante, e a faixa de matriz e, conseqüentemente, a distância entre os núcleos, decaem exponencialmente com o aumento da fração de núcleos. Nas duas amostras com menor concentração, a faixa de matriz é superior a 15 nm, havendo assim um grande volume de matriz em que as moléculas de DGEBA e poliamina podem ser arranjar de maneira semelhante ao que aconteceria em um volume macroscópico. Para a amostra NC5 a faixa de matriz decai para menos de 5 nm, valor próximo ao esperado para a soma de duas moléculas de DGEBA

(2-3 nm), cada uma ligada covalentemente com a capa orgânica de uma das NPS, ou mesmo uma única molécula ligadas a duas NPs.

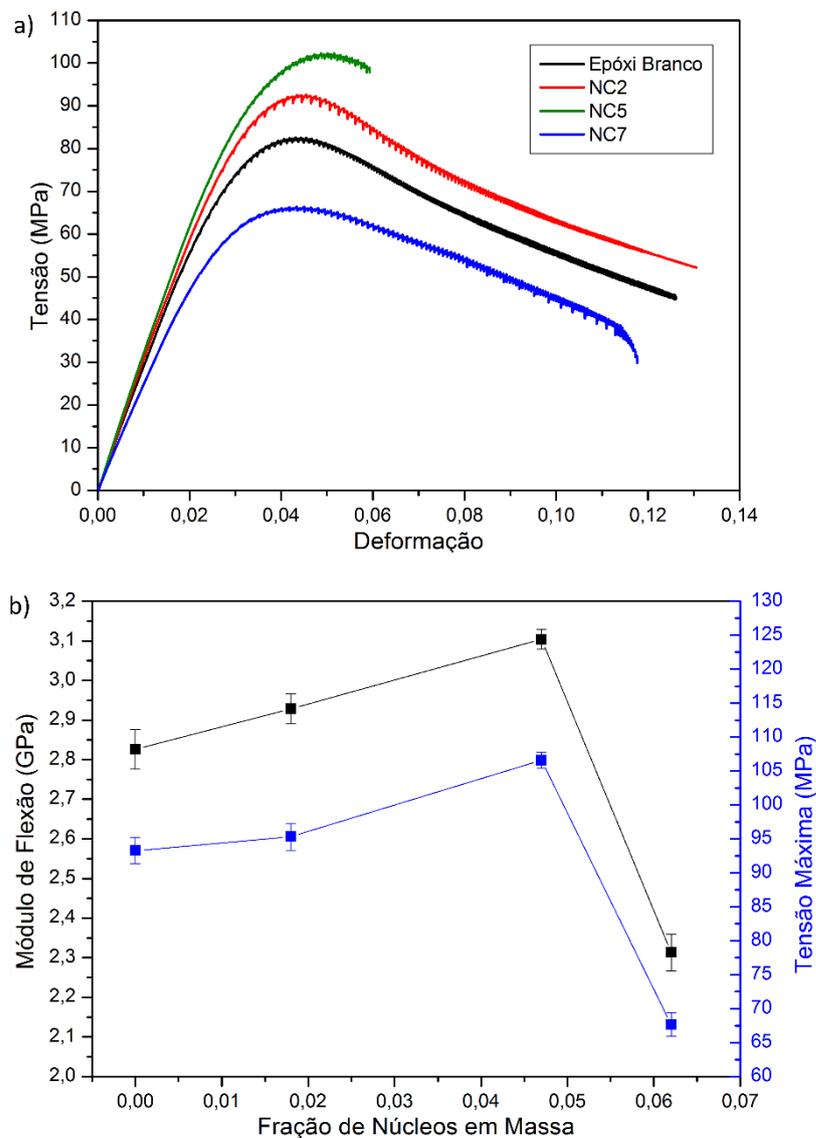


Figura 6.2.15 – a) Gráficos representativos das curvas de ensaio de flexão. b) e c) Comparação de parâmetros dos gráficos.

Nesse caso, a mobilidade nessa região seria muito comprometida, dificultando deformações plásticas e atribuindo assim um comportamento mais frágil ao nanocompósito. A amostras NC7 apresenta uma faixa de matriz menor que 2 nm e é esperado que em algumas regiões não haja de fato nenhuma molécula entre duas NPS, apenas a própria capa orgânica, o que causa um

“descolamento”, entre as NPs que contribui para a diminuição drástica do módulo de elasticidade. Todos esses efeitos são acentuados nas regiões em que há formação de aglomerados, mesmo que pequenos. É interessante notar que para amostras com frações ainda maiores, pelo modelo matemático, a faixa de matriz passaria a ser negativa, ou seja, haveria uma sobreposição das faixas de interfase, sem a presença de matriz, fato que deve ocorrer no interior de regiões aglomeradas.

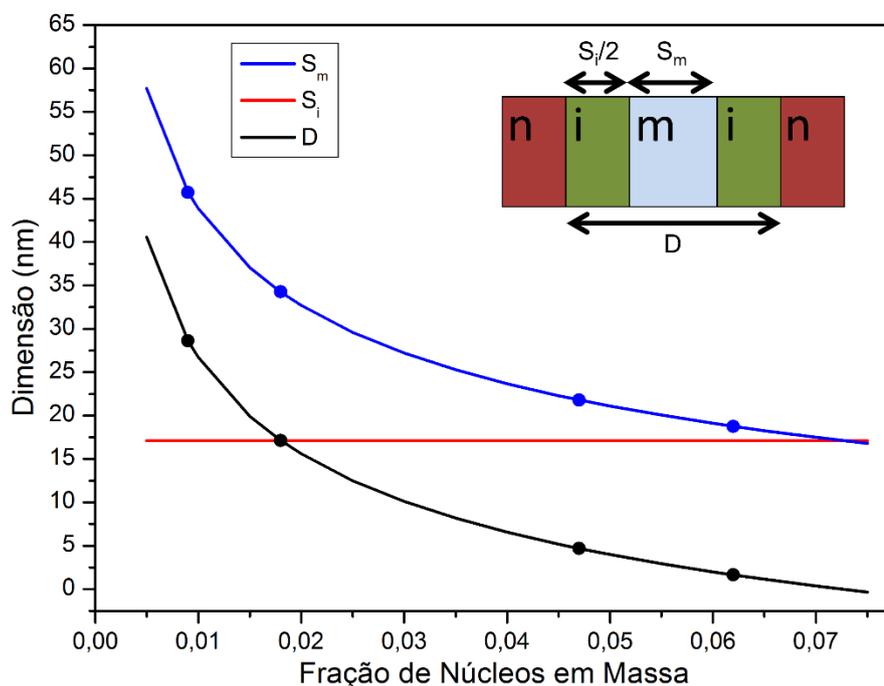


Figura 6.2.16 – Gráficos de distância entre núcleos, faixa de matriz e faixa de interfase entre dois núcleos.

Houve a tentativa de se produzir nanocompósitos com a estequiometria da matriz corrigida, no entanto há outros efeitos ainda desconhecidos que impediram a obtenção de resultados confiáveis. Portanto, como será mostrado mais a seguir, foi utilizado um modelo baseado nas características de cada fase para que se pudesse simular as propriedades dos nanocompósitos com matriz de estequiometria constante.

Como descrito anteriormente no capítulo de revisão, os modelos teóricos mais comuns para as propriedades de compósitos são baseados em misturas de fases e não consideram nenhum tipo de interação entre elas. Por terem sido desenvolvidos para compósitos em que a fase dispersa é formada por regiões (partículas ou domínios) micro ou milimétricas, nesses modelos a interface entre a fase dispersa e a matriz é desconsiderada. No entanto no caso de compósitos em que a fase dispersa é nanoestruturada essa interface passa a ser considerável e as propriedades dos compósitos deixam de seguir os modelos tradicionais. Como exemplo simples, um centímetro cúbico de um compósito contendo 10% em volume de partículas esféricas de 1 μm de diâmetro apresenta uma área de interface de 0,06 m^2 , enquanto o mesmo compósito contendo partículas de 10 nm de diâmetro apresenta uma área de interface de 60 m^2 . O modelo descrito por Jiang faz uma aproximação mais real de um nanocompósito ao considerar que há uma terceira fase interfacial que surge da influência da fase dispersa sobre a fase matriz e apresenta propriedades intermediárias entre as duas fases [49]. O volume dessa nova fase é dependente do alcance da influência e do tamanho dos domínios da fase dispersa.

O módulo de elasticidade do nanocompósito desenvolvido nessa tese pode ser modelado a partir de uma abordagem semelhante ao de Jiang, no entanto com algumas considerações mais adequadas ao sistema. A primeira consideração que deve ser feita é que a capa orgânica do compósito devido a sua forte interação com o DGEBA passa a ter um novo módulo de elasticidade, que é constante em todo seu volume, porém varia com a fração de núcleos devido à diminuição da distância entre NPs e a interação entre NPs. Esse comportamento será melhor detalhado em breve.

A segunda consideração é que a estequiometria entre a poliamina e o DGEBA da fase matriz é dependente da concentração de NPs, como discutido anteriormente.

Na Figura 6.2.17 observa-se um esquema simples da seção do compósito com NPs dispersas e um esquema das áreas equivalentes de cada fase para uso na modelagem, sendo V'_m , V'_i e V'_n , as frações volumétricas da matriz, da fase interfacial e dos núcleos das NPs respectivamente.

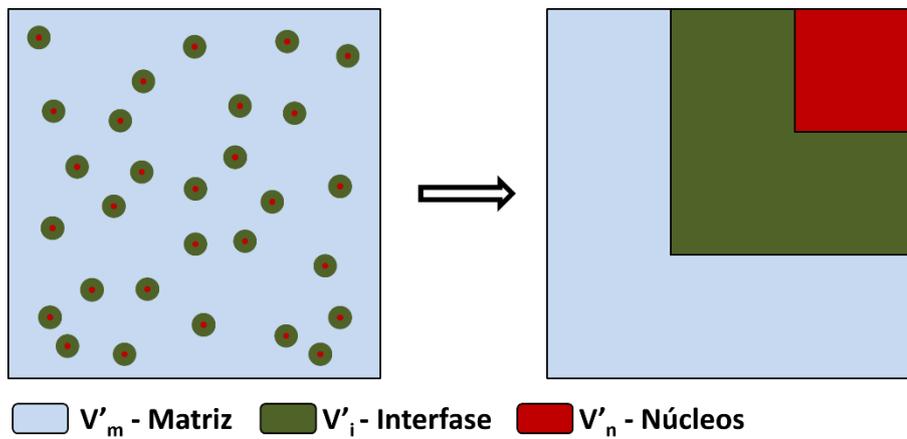


Figura 6.2.17 - Esquema simples da dispersão de nanopartículas no compósito (esq.) e esquema das áreas equivalente para uso em modelamento (dir.).

Para a modelagem do módulo elástico, uma seção do nanocompósito foi dividida em três regiões, 1, 2 e 3, conectadas em série e sendo solicitadas por uma força de tração T . Cada região apresenta composições diferentes, como mostrado na Figura 6.2.18.

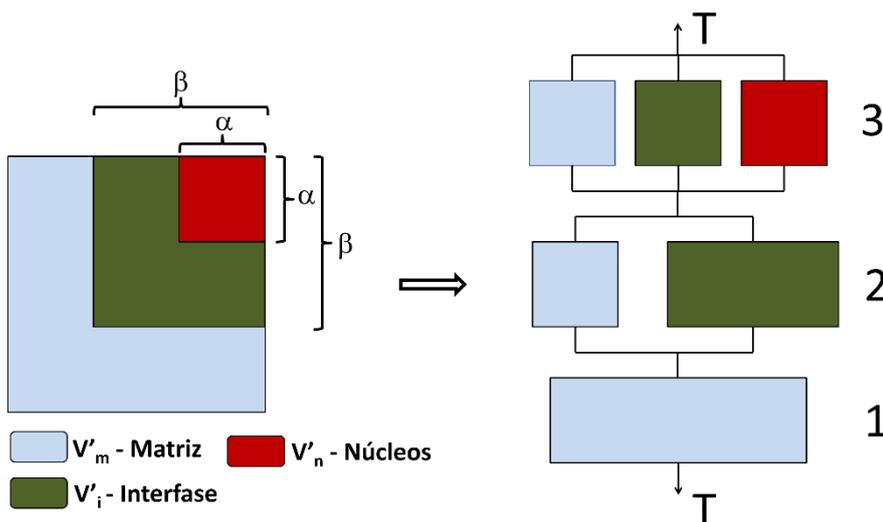


Figura 6.2.18 - Arranjo das regiões da seção do nanocompósito para modelagem das solicitações mecânicas.

Sendo ε_1 a alongação sofrida pela região 1, temos que:

$$\varepsilon_1 = \frac{T}{E_1} = \frac{T}{E_m} \quad (6.2.10)$$

em que E_1 é o módulo da região 1 e E_m o módulo da matriz, sendo $E_1 = E_m$ pois só há fase matriz presente. No entanto, o modelo aqui proposto considera que o módulo da fase matriz muda em função da fração de núcleos em massa. Essa relação foi observada na Figura 6.2.14, e a equação que melhor descreve os dados experimentais obtidos para o módulo da matriz e que será usada no para o restante da modelagem é:

$$E_m = E_m(M'_n) = E_0 e^{\left[0,051 + \left(\frac{0,0056}{M'_n - 0,0706}\right)\right]} \quad (6.2.11)$$

Na região 2, a deformação pode ser descrita por:

$$\varepsilon_2 = \frac{T}{E_2} = \frac{T}{(1-\beta)E_m + \beta E_{i2}} \quad (6.2.12)$$

em que E_{i2} representa o módulo de elasticidade da fase interfacial. O módulo da interfase é considerado constante em todo seu volume, e para frações baixas de núcleos a distância entre eles é grande o suficiente para que não haja sobreposição de regiões de interfases ou de sua influência sobre a matriz, exceto em regiões de aglomerados. No entanto, quando há um aumento na fração de núcleos a distância entre eles diminui rapidamente e a sobreposição de interfases deixa de ser desprezível e começa a influenciar as propriedades da amostra. Esse comportamento já foi descrito em outros sistemas [89, 90]. Há também a formação de mais aglomerados, que mesmo de tamanho nanométrico, modificam as propriedades ao seu redor. Pode ocorrer também uma escassez de moléculas de DGEBA tanto para preencher o volume livre da capa orgânica quanto para se ligar covalentemente às moléculas de T1k. A determinação exata de quais fenômenos ocorrem, onde ocorrem e com qual

intensidade é impossível com os resultados obtidos nessa tese. No entanto pode-se fazer uma estimativa de como a soma dessas características influencia o módulo final. Para isso, foi estipulado que apenas o módulo da interfase é afetado, facilitando assim a modelagem. Vale ressaltar que o modelo apenas se utiliza do módulo de elasticidade da fase interfacial para expressar o efeito da aproximação e interação das NPs, não há necessariamente a modificação localizada do módulo de uma interfase, apenas a diminuição do seu efeito sobre a propriedade final. Foi estipulado também que o comportamento do módulo da interfase em função da fração de núcleos é constante, E_{i0} , até uma fração crítica f_c , e então decresce linearmente até uma fração k_i do módulo inicial, para uma fração de 0,065, valor a partir do qual a distância entre interfases é praticamente zero [90]. Os gráficos que descrevem esse comportamento estão na Figura 6.2.19. Os valores dos parâmetros E_{i0} , k_i e f_c serão determinados de acordo com o melhor ajuste com os dados experimentais.

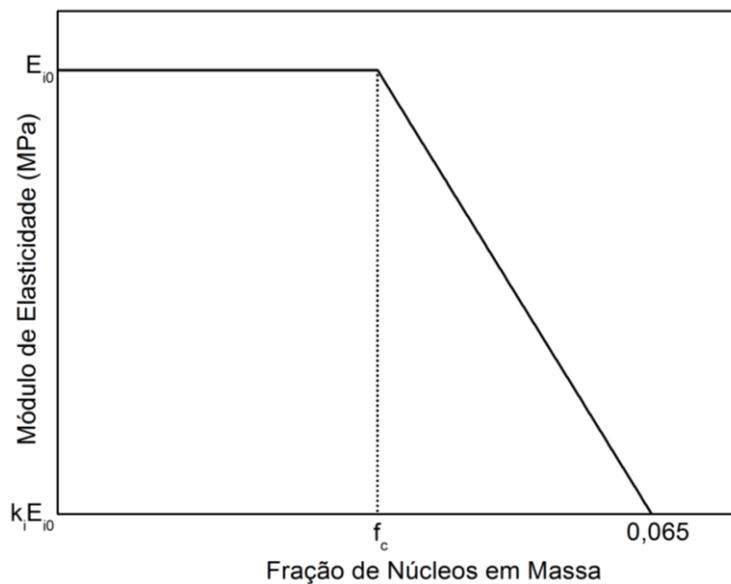


Figura 6.2.19 – Comportamento do módulo de elasticidade da fase interfacial em função da fração de núcleos.

Na região 3 temos a presença de três fases distintas e sua deformação pode ser descrita por:

$$\varepsilon_3 = \frac{T}{E_3} = \frac{T}{(1-\beta)E_m + (\beta-\alpha)E_{i3} + \alpha E_n} \quad (6.2.13)$$

sendo E_m o módulo de elasticidade da fase magnetita que compõe o núcleo das NPs. Desse modo temos que a elongação total do sistema é dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad (6.2.14)$$

substituindo as equações dos módulos de cada região temos:

$$\varepsilon = \frac{T}{E_m}(1 - \beta) + \frac{T}{(1-\beta)E_m + \beta E_{i2}}(\beta - \alpha) + \frac{T}{(1-\beta)E_m + (\beta-\alpha)E_{i3} + \alpha E_n}\alpha \quad (6.2.15)$$

Sendo a relação entre módulo elástico e elongação:

$$\frac{\varepsilon}{T} = \frac{1}{E} \quad (6.2.16)$$

O módulo elástico do compósito, E_c , passa a ser descrito pela equação:

$$\frac{1}{E_{NC}} = \frac{(1-\beta)}{E_m} + \frac{(\beta-\alpha)}{(1-\beta)E_m + \beta E_{i2}} + \frac{\alpha}{(1-\beta)E_m + (\beta-\alpha)E_{i3} + \alpha E_n} \quad (6.2.17)$$

Para a determinação dos parâmetros α e β , consideremos que $\alpha^2 = V'_n$ e que $\beta^2 - \alpha^2 = V'_i$, mas considerando que os valores de V_n e V_i são linearmente proporcionais, ou seja, $V_i = k_v V_n$, temos que:

$$\alpha = \sqrt{V'_n} \quad e \quad \beta = \sqrt{V'_n(k_v + 1)} \quad (6.2.18)$$

A constante k_v depende da relação entre o raio r da NP e a espessura τ da capa orgânica:

$$k_v = \frac{(\tau+r)^3}{r^3} - 1 \quad (6.2.19)$$

Dentre os parâmetros necessários para se obter um gráfico de E_{NC} , apenas os relacionados ao módulo de elasticidade da interfase, $E_i = E_{i2} = E_{i3}, E_{i0}$, k_i , f_c , não podem ser obtidos experimentalmente, sendo assim, foram atribuídos valores a esses parâmetros até que a melhor correlação fosse encontrada. Os valores de k_i e f_c foram definidos como 0,25 e 0,035 respectivamente. Com esses dois parâmetros fixados, foi variado o valor de E_{i0} , como pode ser observado na Figura 6.2.20. Pode-se observar que o modelo proposto descreve de maneira consistente o comportamento dos nanocompósitos, inclusive para as maiores concentrações, em que há uma queda brusca no módulo de elasticidade. O valor de E_{i0} que melhor descreve o comportamento das amostras é o de 1800 MPa. Esse valor é maior que o próprio módulo teórico da matriz, como era esperado segundo o modelo de intercalação de moléculas.

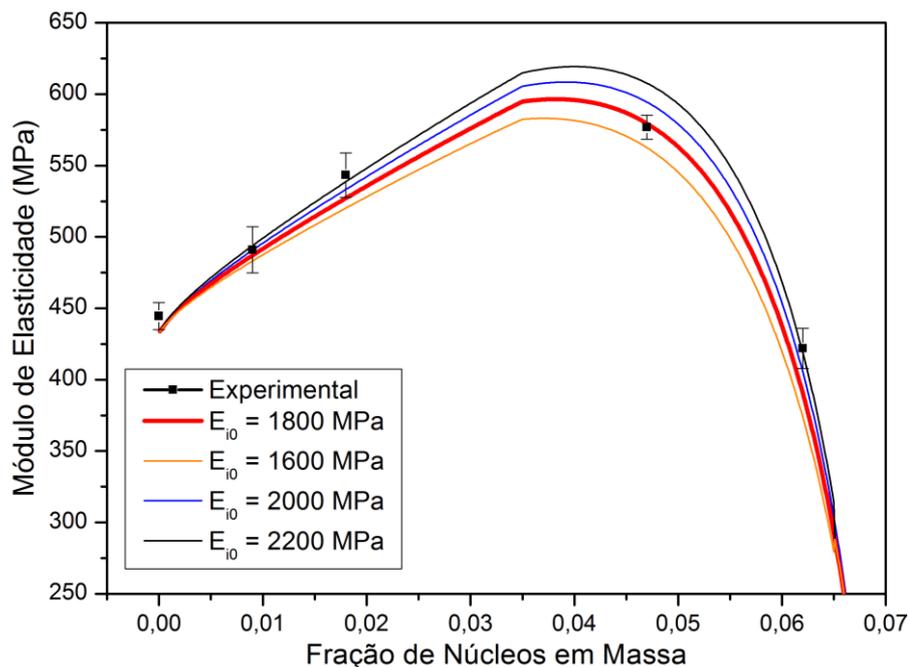


Figura 6.2.20 – Módulo de elasticidade experimental e calculado pelo modelo proposto para diferentes valores de E_{i0} .

Através do modelo proposto foi possível também simular como seria o comportamento dos nanocompósitos no caso em que o módulo de elasticidade

da matriz fosse mantido constante, o que pode ser obtido experimentalmente corrigindo a estequiometria entre os componentes da matriz. No gráfico da Figura 6.2.21 pode-se observar essa simulação para um valor de E_m calculado pela equação 6.2.1 para $M'_n=0$, 431,9 MPa, e mantendo $E_{i0}=1800$ MPa. Os valores alcançados com a matriz constante seriam superiores, principalmente para frações mais altas, nas quais o efeito do desvio da estequiometria da matriz é mais acentuado. Para uma fração de 0,047, o valor do módulo seria de cerca de 652 MPa no caso da matriz corrigida, valor 13% maior que o experimental para a mesma fração. No gráfico com E_m constante, nota-se que para frações maiores que 0,05 ainda há uma queda abrupta no módulo pois o efeito da queda do módulo da interfase ainda está presente. O módulo da interfase também poderia ser deixado constante pelo modelo, no entanto experimentalmente há possibilidade apenas de uma pequena melhora, através por exemplo da melhoria da dispersão, no entanto continuará ocorrendo a aproximação e interação das interfaces. Por isso essa simulação não foi executada.

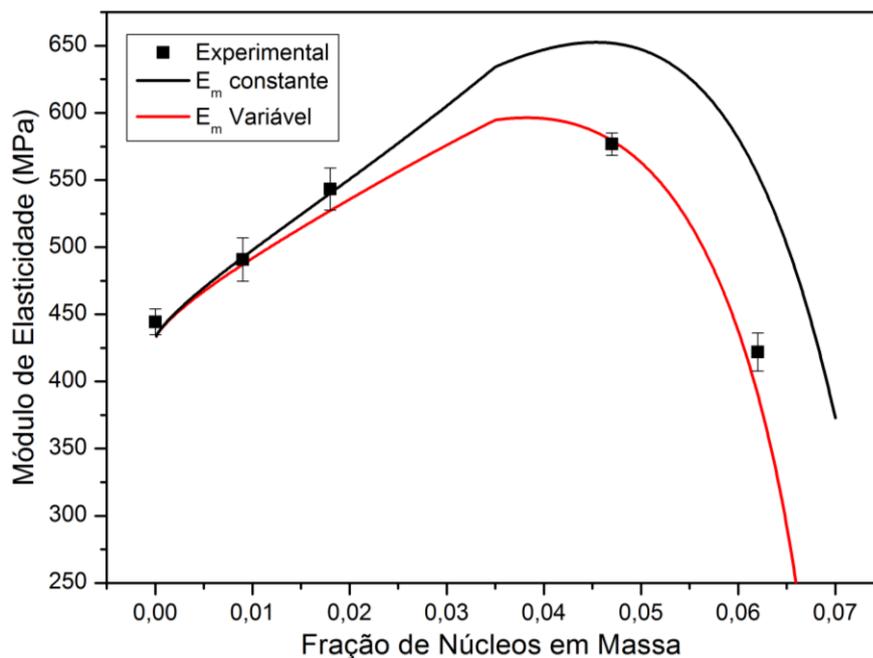


Figura 6.2.21 – Módulo de elasticidade calculado pelo modelo proposto para o caso do módulo da matriz constante e o caso variável.

Comparando-se os gráficos, nota-se ainda que falta de estequiometria no processo de formação da matriz tem influência drástica no módulo elástico do compósito e seu efeito se sobrepõe ao efeito benéfico causado pela presença das nanopartículas. Ainda, quando há variação do módulo matriz a queda abrupta no módulo do compósito prevista pelo modelo indica que não é possível a preparação de amostras com frações acima de cerca de 0,065 pois seu módulo seria próximo de zero. Na prática, com altas concentrações o desvio da estequiometria se torna tão grande que o processo de cura não ocorre. Esse fato foi observado experimentalmente para amostras produzidas com fração de núcleos acima de 0,1.

Os primeiros modelos desenvolvidos para estimativa do módulo de elasticidade de compósitos trabalham com duas hipóteses, a de que há exclusivamente reforços paralelos a direção da solicitação, provendo um grande aumento no módulo do compósito (máximo) e a de que os reforços estão perpendiculares a direção de solicitação e desse modo atuam seguindo um modelo em série. Quando comparado a esse modelo tradicional, Figura 6.2.22, o modelo aqui proposto apresenta um resultado intermediário, coerente com um sistema em que não há orientação preferencial e os reforços estão aleatoriamente distribuídos pela matriz, porém muito abaixo do máximo teórico. Isso pode ser explicado pelo fato de que esses modelos são extremamente simples, e não consideram imperfeições na interface entre a fase dispersa e a matriz, desse modo todo o esforço é transferido para a fase dispersa de alto módulo. Outro ponto importante, é que para o modelo tradicional, foram consideradas apenas duas fases, o núcleo e a matriz, sem a presença de fase interfacial.

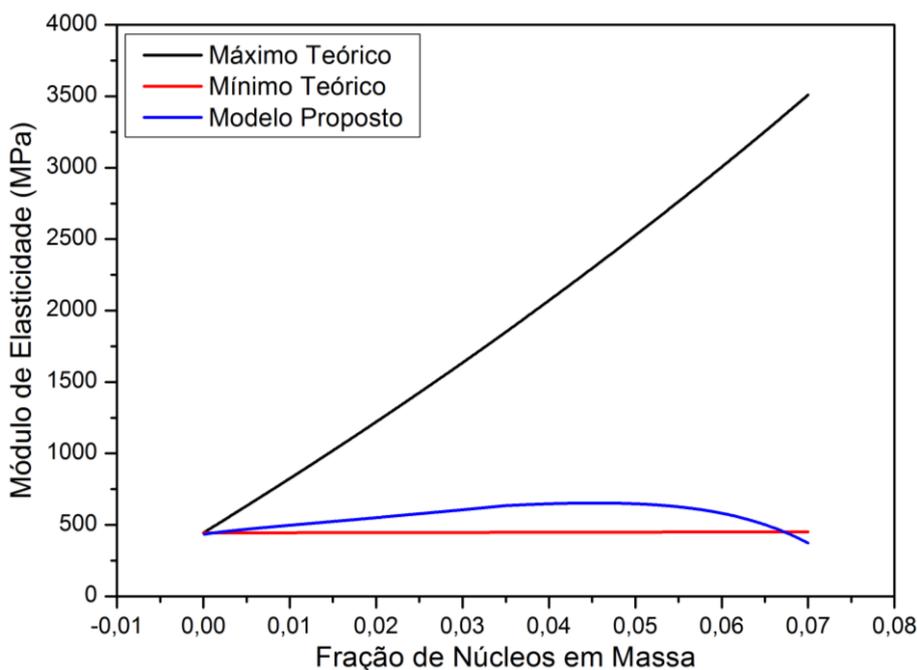


Figura 6.2.22 – Variação do módulo de elasticidade do compósito de acordo com o modelo tradicional e o modelo proposto para $E_{i0} = 1800$ MPa.

O modelo proposto também permitiu um estudo da influência do módulo de elasticidade do núcleo e da interfase no módulo do compósito, provendo informações que possibilitam o *design* inteligente de novos compósitos com propriedades pré-determinadas. Primeiramente, a influência do módulo do núcleo foi simulada mantendo-se a fração constante em 0,047 (melhor resultado experimental), o módulo da matriz constante em 431,9 MPa e o módulo da interfase inicial em 1800 MPa, como visto na Figura 6.2.23.

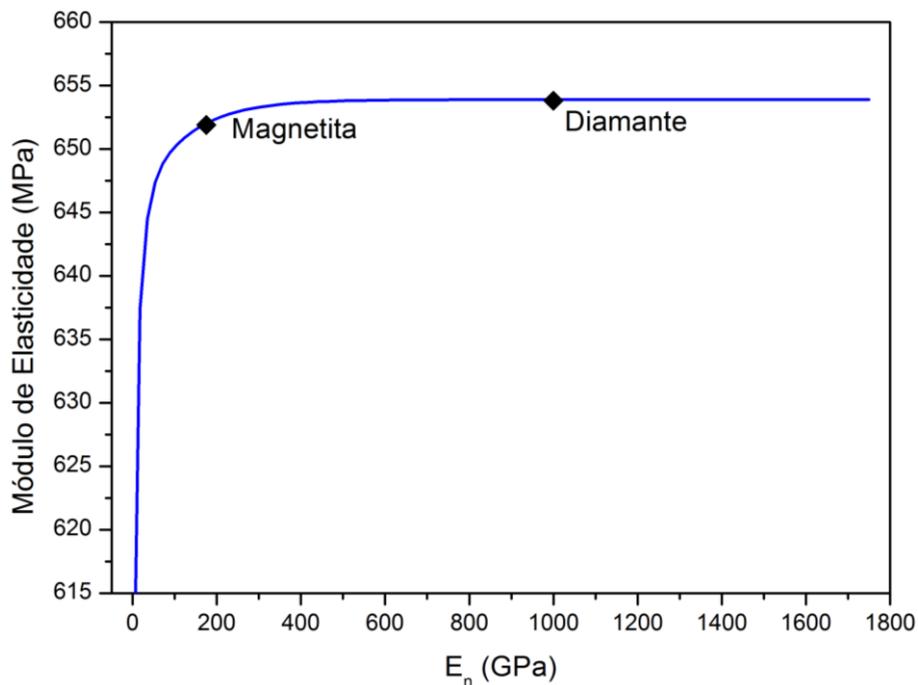


Figura 6.2.23 – Variação do módulo de elasticidade do compósito (E_c) em função do módulo de elasticidade do núcleo das NPs (E_n).

No gráfico acima nota-se que o módulo de elasticidade do compósito varia muito pouco com o módulo do núcleo das NPs, de modo que NPs com módulo tão alto quanto o do diamante produziram compósitos de módulo apenas cerca de 5% maior que compósitos produzidos com NPs de materiais de módulo abaixo de 1 GPa, como por exemplo alguns polímeros, inclusive o próprio epóxi. O módulo do compósito alcançado com NPs de magnetita foi próximo ao máximo possível segundo o modelo proposto, assim o material das NPs não foi um parâmetro crítico para os resultados obtidos. Esse resultado é significativo pois não segue o comportamento tradicional de compósitos, em que o módulo do compósito aumenta expressiva e linearmente com o aumento do módulo da fase dispersa. Por um lado, esse comportamento pode ser considerado indesejado, uma vez que o aumento do módulo final não é significativo, no entanto, por outro lado, abre-se a possibilidade do uso novos materiais com diferentes propriedades mesmo que estes apresentem um módulo baixo e sem que haja perdas significativas nas propriedades mecânicas.

Outra simulação foi realizada mantendo-se o módulo de elasticidade das NPs constante em 175 GPa (módulo da magnetita), mantendo também os mesmos parâmetros da última simulação, mas variando o módulo da interfase. O resultado dessa simulação pode ser visto no gráfico da Figura 6.2.24.

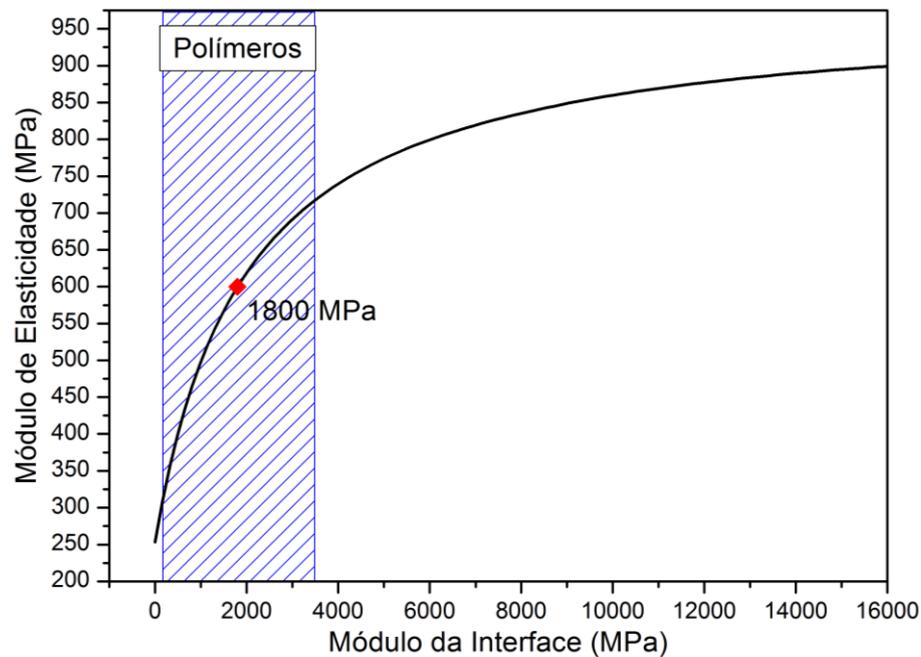


Figura 6.2.24 - Variação do módulo de elasticidade dos nanocompósitos em função do módulo de elasticidade da interfase e faixa de valores de módulos para polímeros comuns.

Como pode-se notar pelo gráfico, o módulo de elasticidade da interfase influencia de modo muito mais acentuado o módulo do nanocompósito, especialmente na faixa de módulos tipicamente encontrados em polímeros, que é também a faixa de maior interesse uma vez que o modelo trata de interfases formadas por cadeias orgânicas. Dentro dessa faixa, o módulo do compósito pode variar em mais de 150%, valor muito maior ao que seria alcançado com a variação do módulo da fase dispersa. Esse comportamento só é possível devido ao tamanho nanométrico das partículas da fase dispersa que geram um altíssimo volume interfacial, que para o caso estudado pode chegar a um terço do volume

total do compósito de concentração mais alta, e assim maximizar os efeitos dessa nova fase, exemplificando uma das vantagens do uso de nanoestruturas.

Como dito anteriormente, a magnetita foi escolhida como partícula dessa tese pois apresenta propriedade superparamagnética na faixa de tamanho utilizada, e desse modo além do reforço mecânico, os nanocompósitos contariam com uma propriedade extra. Para a caracterização da propriedade magnética atribuída aos nanocompósitos pelas NPs, foram realizados ensaios de magnetização em função do campo aplicado (MxH) em temperatura ambiente (300K) e também de ZFC (*zero field cooled*) para a amostra NC2. Essa medida é feita aplicando-se um campo magnético constante e variando a temperatura da amostra. Com a curva obtida foi possível confirmar o caráter superparamagnético das nanopartículas e obter sua temperatura de bloqueio (T_b).

Na Figura 6.2.25 observa-se a curva MxH do epóxi branco, a inclinação da curva indica uma susceptibilidade magnética menor do que 1, característica típica de materiais diamagnéticos, como os polímeros.

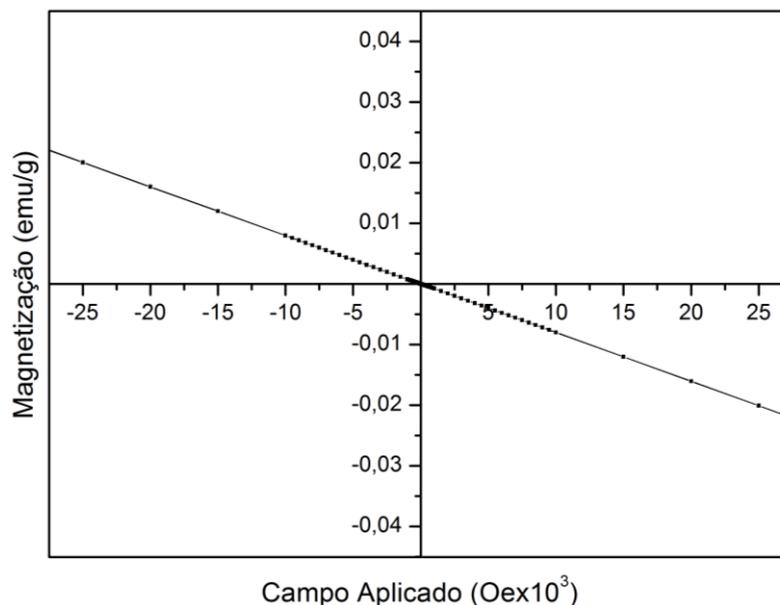


Figura 6.2.25 – Gráfico MxH do epóxi branco.

A amostra NC2 apresentou uma curva MxH com magnetização de saturação em torno de 1,5 emu/g para campos magnéticos acima de 5000 Oe, como observado na Figura 6.2.26. Para essa curva foi considerado a massa total da amostra, incluindo a matriz. Esse formato de curva pode ser atribuído a materiais ferromagnéticos ou superparamagnéticos, portanto uma análise mais detalhada da curva foi necessária para explicar o tipo de comportamento magnético do compósito.

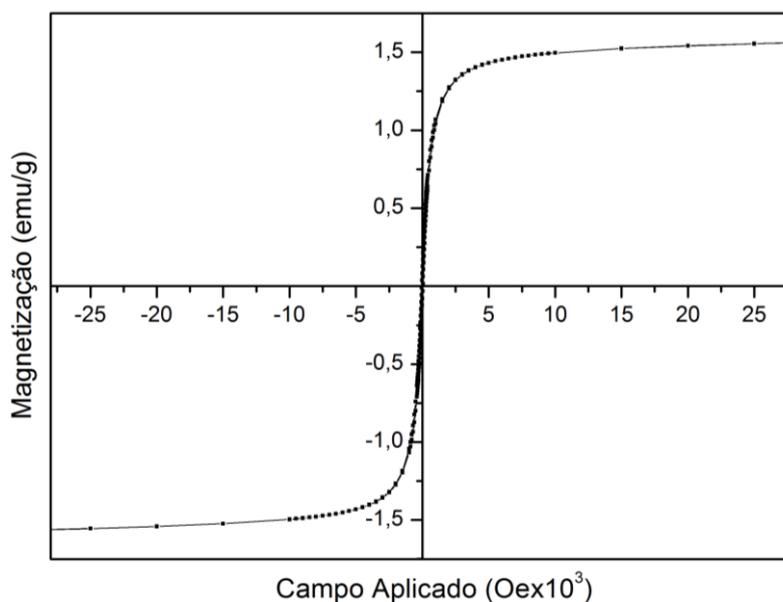


Figura 6.2.26 – Gráfico MxH da amostra NC2.

Uma observação mais detalhada da curva MxH do compósito para baixos campos magnéticos, Figura 6.2.27, mostra que a histerese magnética apresenta valores muito baixos de coercitividade ($h_c = 34$ Oe) e de magnetização remanescente ($m_{rs} = 0,08$ emu/g). Na literatura considera-se que materiais com coercitividade menor que 20 Oe são superparamagnéticos, no entanto, para o caso do nanocompósito há interação entre as nanopartículas, o que aumenta o valor de coercitividade[91]. Mais a frente serão mostradas curvas ZFC (*zero field cooling*) que indicam mais claramente o comportamento superparamagnético.

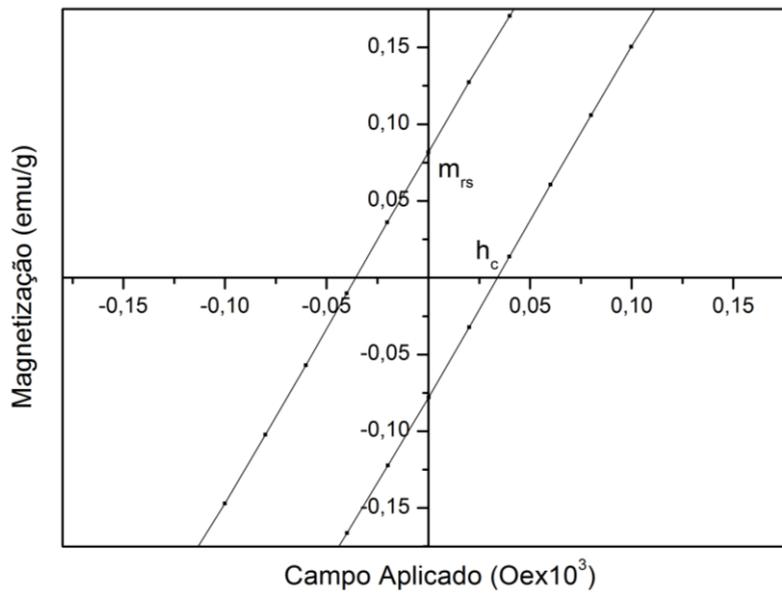


Figura 6.2.27 – Gráfico MxH da amostra NC2 para baixos campos.

Para se caracterizar melhor as propriedades magnéticas das nanopartículas de magnetita, a curva MxH foi refeita considerando apenas a massa das nanopartículas incorporadas no polímero, como visto na Figura 6.2.28. Observa-se que nesse caso a magnetização de saturação alcança um valor próximo a 60 emu/g para campos acima de 5000 Oe. Esse valor é coerente com os valores encontrados na literatura para esse tamanho de nanopartícula [92].

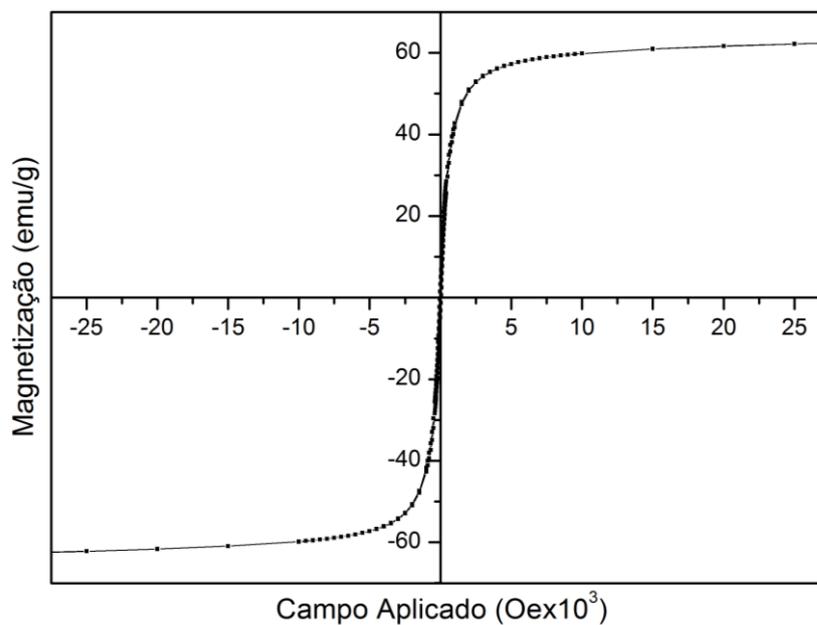


Figura 6.2.28 – Gráfico MxH da amostra NC2 normalizada pela massa de núcleos

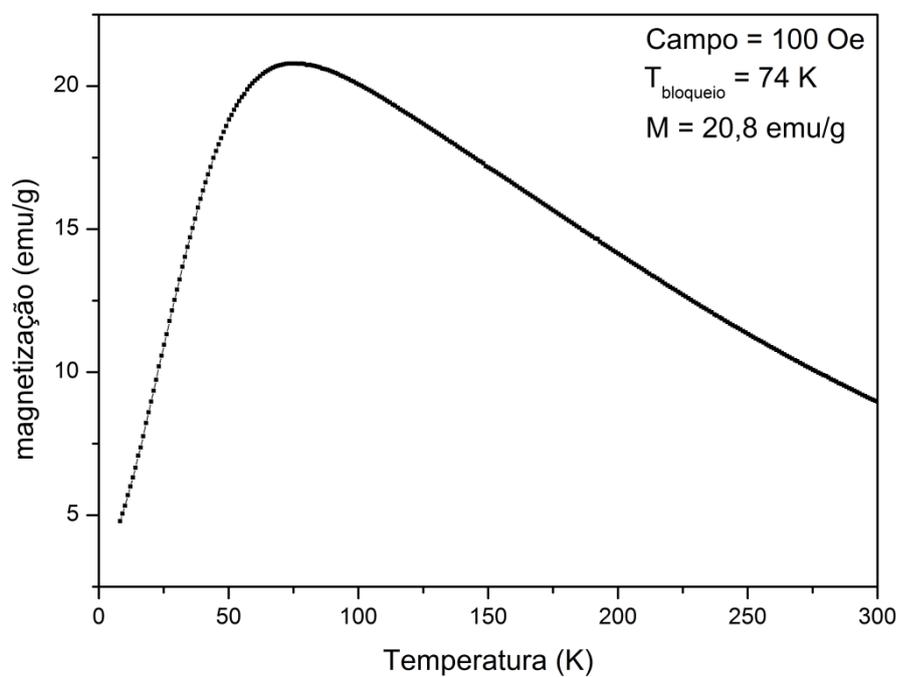


Figura 6.2.29 – Curva ZFC para o composto contendo 2.5% de magnetita, considerando apenas a massa de nanopartículas.

A T_b de 74 K está dentro dos valores encontrados na literatura [93] para nanopartículas dessa ordem de tamanho e demonstra que as NPs estão de fato dispersas na matriz e a uma distância em que não há fortes interações, pois essas aumentariam a T_b devido a criação de domínios magnéticos maiores. Apesar dos aglomerados observados nas imagens de MET, os núcleos nunca de fato se tocam devido à presença da capa orgânica, o que impede a formação de domínios maiores.

O desenvolvimento de compósitos que seguem o modelo aqui proposto, ou seja, que tem propriedades governadas pela interfase entre a matriz e a fase dispersa, abre uma gama de novas propriedades funcionais que podem ser alcançadas sem que haja mudanças indesejadas em propriedades mecânicas. Como por exemplo, se nanopartículas com módulo de elasticidade próximo ao da matriz fossem sintetizadas de modo a apresentar a mesma capa orgânica estudada, seria possível produzir um nanocompósito que apresentasse módulo de elasticidade maior que o módulo de qualquer fase separadamente. A edição de setembro desse ano da MRS Bulletin teve como tema principal os nanocompósitos, e um de seus artigos tinha como título *Greater than the sum: Synergy and emergent properties in nanoparticle-polymer composites* [94], e discutia justamente a obtenção de melhores propriedades através de efeitos sinérgicos entre NPs funcionalizadas e matrizes poliméricas, o que mostra o interesse da comunidade científica nesse tipo de material e a importância de estudos nessa área.

A possibilidade de intercalação de outras moléculas, ou mesmo átomos e clusters, no interior da capa orgânica das NPs também abre caminho para o desenvolvimento de novos nanocompósitos nos quais a interfase núcleo-matriz possua propriedades únicas, advindas desses componentes inseridos na capa orgânica.

Durante o desenvolvimento dessa tese foram obtidos resultados que não fizeram parte do foco principal da discussão, mas apresentam informações importantes acerca do uso das NPs desenvolvidas.

Um desses resultados é o de orientação das NPs no interior na matriz através do uso de campo magnético durante o processo de cura. Para esse experimento foram utilizados dois ímãs de Ferro-Neodímio com densidade de fluxo magnético de 1 Tesla arranjados no aparato mostrado na Figura 6.2.29, que também contém a simulação do campo magnético do sistema, inclusive com o posicionamento de uma amostra. A simulação foi feita através do software COMSOL Multiphysics 4.3. No detalhe da simulação nota-se que o campo magnético é homogêneo ao longo da amostra, como era requerido para esse experimento, e que a densidade de fluxo no interior da amostra é de cerca de 0,5 Tesla. Para a confecção das amostras, um volume de nanocompósito foi separado em dois moldes diferentes e em seguida um deles foi colocado sobre o efeito do campo, e os dois foram levados para o processo de cura em estufa, seguindo o procedimento padrão. O efeito do campo magnético sobre a distribuição das NPs pode ser observado nas imagens de MET da Figura 6.2.30. As NPs da amostra curada sobre efeito do campo magnético apresentaram faixas de 200 nm de largura orientadas com as linhas de campo, com espaçamento constante de cerca de 500 nm. A amostra curada sem o efeito do campo magnético não apresenta nenhum tipo de orientação, no entanto apresenta grandes regiões de aglomerados, muito diferente do que foi visto para as outras amostras discutidas no subcapítulo anterior. Esse tipo de aglomerado foi observado somente nesse caso, e sua reprodução ainda está sendo estudada. É provável que esses aglomerados reajam ao campo magnético como uma única entidade que não apresenta característica superparamagnética, ao contrário do que ocorre com as NPs dispersas. Acredita-se que sua formação está relacionada à parâmetros reológicos durante a mistura entre o DGEBA contendo as NPs e a poliamina, e não às características das NPs. Nas amostras em que as NPs apresentaram alta homogeneidade de dispersão, não houve a formação das faixas de orientação. Esse tipo de orientação poderia gerar anisotropia nas propriedades mecânicas e magnéticas, no entanto devido à dificuldade de reprodutibilidade ainda não foi possível estudar esses efeitos.

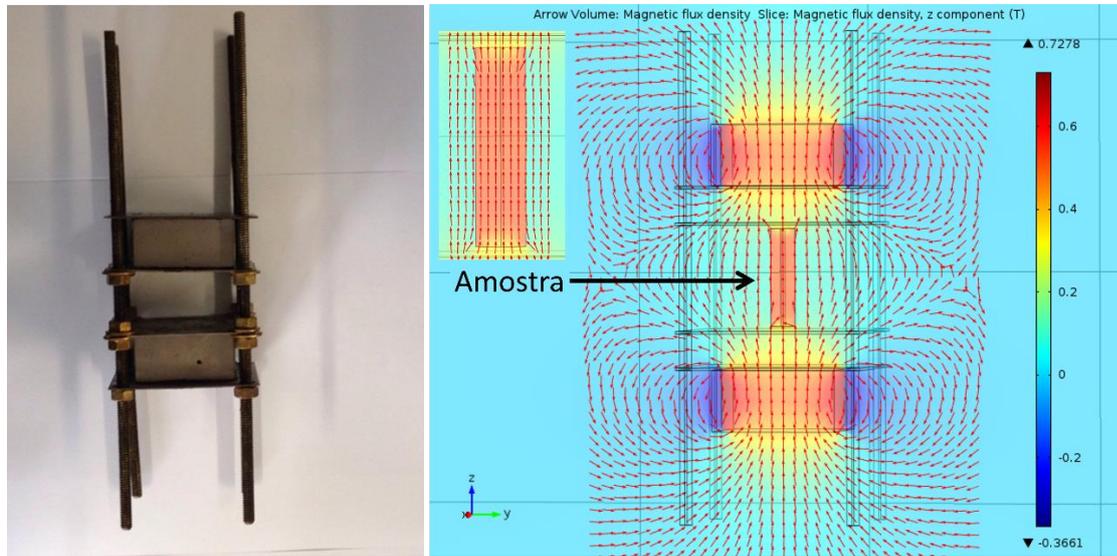


Figura 6.2.30 – Fotografia do aparato magnético utilizado no experimento e simulação do campo magnético.

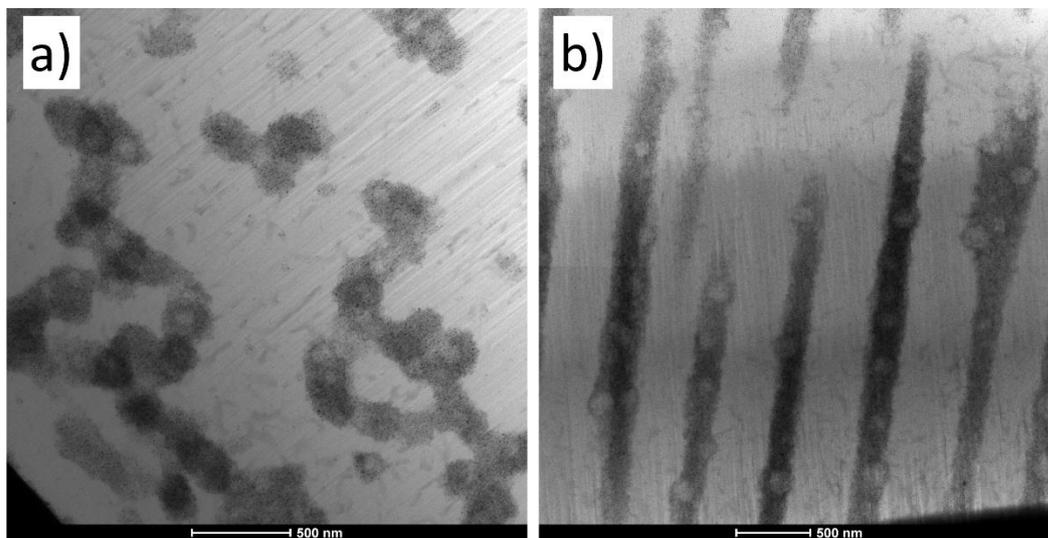


Figura 6.2.31 – Imagens de MET das amostras curadas sem (a) e com (b) efeito de campo magnético.

7 CONCLUSÕES

A alta reprodutibilidade e controle proporcionado pela rota utilizada para a síntese das NPs dessa tese se mostrou ideal para a obtenção de grandes volumes de produto e viabilizou a produção da quantidade de amostras necessária para a caracterização dos nanocompósitos, sem que houvesse diferenças entre os lotes produzidos. A síntese também permite o reaproveitamento do solvente reacional e o do usado para a lavagem das NPs através de destilação simples, gerando assim uma quantidade praticamente nula de resíduos, fato que está alinhado com a busca atual da indústria química e de materiais avançados por processos mais baratos e amigáveis com o meio ambiente. Essas características são essenciais para a transformação da pesquisa básica em tecnologia aplicável em larga escala, que caracteriza um dos principais gargalos para o aumento do uso de nanotecnologias.

Alta estabilidade das soluções coloidais obtidas em THF apenas foi possível devido a presença da capa orgânica ligada covalentemente aos núcleos de magnetita. Essa capa representa uma alta fração do volume total das NPs, >90%, e proporciona que o T1k transfira suas características de compatibilidade com o solvente para as NPs. Na prática, o solvente interage majoritariamente com a capa orgânica, que é solúvel, e faz com que suas cadeias apresentem uma conformação radial e de alto volume livre, que permite fortes interações entre moléculas de solvente e as cadeias de T1k.

O desenvolvimento de NPs com características específicas para sua compatibilização com resinas epóxi foi fundamental para que os resultados obtidos nessa tese fossem alcançados. Inicialmente esperava-se que a interação entre as NPs e a matriz de epóxi ocorresse principalmente através ligação entre os grupos –OH da capa orgânica e os grupos epóxi do DGEBA. Essa ligação foi de fato observada, no entanto um segundo tipo de interação ocorreu através da intercalação de moléculas de DGEBA entre as cadeias de T1k da capa orgânica, possibilitada pelo seu alto volume livre, como proposto pelo modelo aqui desenvolvido. Essa interação foi responsável pelas características únicas dos nanocompósitos, como a alta homogeneidade de dispersão, densidade e

comportamento mecânico. Ela também foi responsável pelo alto desvio da estequiometria da matriz com o aumento da fração de núcleos devido à “captura” e isolamento de moléculas de DGEBA no interior da capa orgânica, o que ocasionou uma queda abrupta nas propriedades mecânicas. Esse efeito era inesperado e por isso demorou a ser entendido.

Com esses resultados foi possível desenvolver um modelo de nanocompósito no qual a capa orgânica não apenas auxilia na compatibilização com a matriz, como é comumente visto na literatura, mas também se transforma numa nova fase com propriedades próprias e únicas. O grande comprimento das moléculas de T1k é diretamente proporcional à fração volumétrica que essa nova fase representa, que pode chegar a mais de um terço do volume total do nanocompósito. Através do modelo foi possível estimar a densidade e o módulo de elasticidade dessa nova fase, e ambas as propriedades e mostraram maiores que as da própria matriz. O comportamento do módulo de elasticidade e de densidade em função da concentração de núcleos foi melhor explicada pelo modelo proposto do que pelos modelos tradicionais, principalmente por considerar o efeito de intercalação que ocorre na capa orgânica.

O modelo permitiu também fazer considerações sobre a influência dos módulos de elasticidade da fase interfacial e do núcleo no módulo final e indicou que variações no módulo da fase interfacial afetam de maneira muito mais acentuada o nanocompósito, enquanto variações no módulo do núcleo causam praticamente nenhum impacto. Esse resultado é interessante pois abre a possibilidade de design de nanocompósitos em que as propriedades mecânicas são controladas pela interfase e não pela fase dispersa. Assim, seria possível escolher a fase dispersa considerando outras propriedades que não as mecânicas, como por exemplo magnéticas, elétricas ou ópticas.

A maior contribuição desse trabalho para área de compósitos está justamente na obtenção de um nanocompósito em que a fase interfacial domina as propriedades mecânicas de maneira mais pronunciada que a própria fase dispersa. Esse comportamento é amplamente procurado e exemplifica todo o potencial do uso de nanoestruturas em compósitos. O modelo proposto também apresenta contribuição importante para a área e é uma nova abordagem sobre

esse tipo de material. Apesar de relativamente simples, é um ponto inicial para futuras modificações e adequações a outros sistemas.

8 TRABALHOS FUTUROS

Há vários pontos que não foram abordados nessa tese e que certamente são importantes para o entendimento mais profundo sobre os nanocompósitos e desenvolvimento de novos materiais. Dentre as caracterizações possíveis, ensaios dinâmicos-mecânicos (DMTA) são uma das mais importantes a serem executadas e podem fornecer informações importantes sobre a fase interfacial e ajudar a entender como ocorre a transferência de tensões entre as fases. Um estudo mais aprofundado em SAXS também é essencial para melhorar o modelo proposto através de informações mais detalhadas sobre a conformação da capa orgânica e distribuição das NPs.

O estudo fundamental de como as NPs se comportam na presença de diferentes solventes pode trazer avanços importantes para o campo de coloides, e constituir uma nova teoria sobre sua estabilidade e interação.

A variação de parâmetros das NPs, como tamanho, forma, fase, tipo de capa orgânica e percentual de orgânico, bem como novas matrizes poliméricas, podem ajudar a validar o modelo proposto e torna-lo mais abrangente. A modificação da capa orgânica e a inserção de novas moléculas ou elementos em seu volume livre visando propriedades novas, é um tema interessante de estudo e pode trazer benefícios e inovações em diversas áreas. Como exemplo, a mudança de conformação da capa orgânica em diferentes solventes pode ser usada para a administração inteligente de fármacos diretamente em áreas de interesse, ou então para mecanismos de auto-cicatrização de polímeros.

9 REFERÊNCIAS

- [1] Drexler, K.E., **Engines of creation**. 1st ed. Garden City, N.Y., Anchor Press/Doubleday, 1986.
- [2] Feynman, R.P., *There's a Plenty of Room at the Bottom*. Engineering and Science, 1960. **23**: p. 22.
- [3] Pashley, R.M. and M.E. Karaman, **Applied Colloids and Surface Chemistry**. 1st ed. Chichester, John Wiley & Sons Inc., 2004.
- [4] Shaw, D.J., **Colloid & Surface Chemistry**. 4th ed. Burlington, Butterworth-Heinemann, 1992.
- [5] Liveri, V.T., **Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems**. 1^a ed. New York, Springer, 2006.
- [6] Cushing, B.L., V.L. Kolesnichenko, and C.J. O'Connor, *Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles*. Chemical Reviews, 2004. **104**(9): p. 3893-3946.
- [7] Furedimilhofer, H., *Spontaneous Precipitation from Electrolytic Solutions*. Pure and Applied Chemistry, 1981. **53**(11): p. 2041-2055.
- [8] Karpinski, P.H. and J.S. Wey, **Handbook of Industrial Crystalization**. 2nd ed. Stoneham, MA, 2001.
- [9] Ostwald, W., **Lehrbuch der Allgemeinen Chemie**. 1^a ed. Leipzig, W. Engelmann, 1885.
- [10] Subbiah, R., M. Veerapandian, and K.S. Yun, *Nanoparticles: Functionalization and Multifunctional Applications in Biomedical Sciences*. Current Medicinal Chemistry, 2010. **17**(36): p. 4559-4577.
- [11] Neouze, M.A. and U. Schubert, *Surface modification and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles by organic ligands*. Monatshefte Fur Chemie, 2008. **139**(3): p. 183-195.
- [12] Nakamura, M. and K. Ishimura, *Synthesis and characterization of organosilica nanoparticles prepared from 3-mercaptopropyltrimethoxysilane as the single silica source*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(51): p. 18892-18898.
- [13] Kim, S. and M.G. Bawendi, *Oligomeric Ligands for luminescent and stable nanocrystal quantum dots*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(48): p. 14652-14653.
- [14] Philipse, A.P., A.M. Nechifor, and C. Patmamanoharan, *Isotropic and Birefringent Dispersions of Surface-Modified Silica Rods with a Boehmite-Needle Core*. Langmuir, 1994. **10**(12): p. 4451-4458.
- [15] Gerion, D., et al., *Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor quantum dots*. Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(37): p. 8861-8871.
- [16] Dubertret, B., et al., *In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles*. Science, 2002. **298**(5599): p. 1759-1762.
- [17] Pellegrino, T., et al., *Hydrophobic nanocrystals coated with an amphiphilic polymer shell: A general route to water soluble nanocrystals*. Nano Letters, 2004. **4**(4): p. 703-707.

- [18] Brust, M., et al., *Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a 2-Phase Liquid-Liquid System*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1994(7): p. 801-802.
- [19] Simard, J., et al., *Formation and pH-controlled assembly of amphiphilic gold nanoparticles*. Chemical Communications, 2000(19): p. 1943-1944.
- [20] Xu, X.Q., et al., *Immobilization of trypsin on superparamagnetic nanoparticles for rapid and effective proteolysis*. Journal of Proteome Research, 2007. **6**(9): p. 3849-3855.
- [21] Koh, I., et al., *Magnetic iron oxide nanoparticles for biorecognition: Evaluation of surface coverage and activity*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(4): p. 1553-1558.
- [22] Chouly, C., et al., *Development of superparamagnetic nanoparticles for MRI: Effect of particle size, charge and surface nature on biodistribution*. Journal of Microencapsulation, 1996. **13**(3): p. 245-255.
- [23] Li, Z., et al., *One-pot reaction to synthesize biocompatible magnetite nanoparticles*. Advanced Materials, 2005. **17**(8): p. 1001-+.
- [24] Belete, A., et al., *Benchtop MRI for pharmacokinetic evaluation of two aqueous-based nano-scaled formulations of oleic acid stabilized magnetite nanocrystals*. Drug Development and Industrial Pharmacy, 2015. **41**(3): p. 406-414.
- [25] Wu, C.Q., et al., *Negatively Charged Magnetite Nanoparticle Clusters as Efficient MRI Probes for Dendritic Cell Labeling and In Vivo Tracking*. Advanced Functional Materials, 2015. **25**(23): p. 3581-3591.
- [26] Huang, S.S., et al., *Synthesis of magnetic and upconversion nanocapsules as multifunctional drug delivery system*. Journal of Solid State Chemistry, 2015. **229**: p. 322-329.
- [27] Wang, N., et al., *Biological characteristics of adipose tissue-derived stem cells labeled with amine-surface-modified superparamagnetic iron oxide nanoparticles*. Cell Biology International, 2015. **39**(8): p. 899-909.
- [28] Khalkhali, M., et al., *The impact of polymer coatings on magnetite nanoparticles performance as MRI contrast agents: a comparative study*. Daru-Journal of Pharmaceutical Sciences, 2015. **23**.
- [29] Liu, L., et al., *Doxorubicin-conjugated magnetic iron oxide nanoparticles for pH-sensitive and magnetic responsive drug delivery*. Journal of Controlled Release, 2015. **213**: p. E67-E67.
- [30] Meerod, S., et al., *Hydrophilic magnetic nanoclusters with thermo-responsive properties and their drug controlled release*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015. **392**: p. 83-90.
- [31] Chen, L., et al., *Thermoresponsive hollow magnetic microspheres with hyperthermia and controlled release properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**(40).
- [32] Dave, S.R. and X.H. Gao, *Monodisperse magnetic nanoparticles for biodetection, imaging, and drug delivery: a versatile and evolving technology*. Wiley Interdisciplinary Reviews-Nanomedicine and Nanobiotechnology, 2009. **1**(6): p. 583-609.
- [33] Laurent, S., et al., *Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications*. Chemical Reviews, 2008. **108**(6): p. 2064-2110.

- [34] Akbarzadeh, A., M. Samiei, and S. Davaran, *Magnetic Nanoparticles: Preparation, Physical Properties, and Applications in Biomedicine* Nanoscale Research Letters, 2012. **7**(144).
- [35] Néel, M.L., *Théorie du Traînage Magnétique des Substances Massives dans le Domaine de Rayleigh*. Le Journal de Physique, 1950. **11**(2).
- [36] Getzlaff, M., **Fundamentals of Magnetism**. 1^a ed. New York, Springer, 2008.
- [37] Pascault, J.P. and R.J.J. Williams, **Epoxy Polymers: New Materials and Innovations**. 1^a ed. Weinheim, Wiley-VCH, 2010.
- [38] Canevarolo, S.V., **Ciência dos Polímeros**. 2^a ed ed. São Paulo, ArtLiber, 2002.
- [39] Ratna, D., **Handbook of Thermoset Resins**. 1^a ed. Shawbury, Smithers, 2009.
- [40] Callister, W.D., **Materials Science and Engineering An Introduction**. 5th ed. New York, John Wiley, 2000.
- [41] Lai, D.W., D.X. Li, and J. Yang, *Improved Mechanical Properties of Montmorillonite/Nylon 6 Nanocomposites by the Modification of Novolac*. Journal of Macromolecular Science Part a-Pure and Applied Chemistry, 2015. **52**(12): p. 1009-1016.
- [42] Papageorgiou, D.G., I.A. Kinloch, and R.J. Young, *Graphene/elastomer nanocomposites*. Carbon, 2015. **95**: p. 460-484.
- [43] Barletta, M., et al., *Graphene-modified poly(lactic acid) for packaging: Material formulation, processing and performance*. Journal of Applied Polymer Science, 2016. **133**(2).
- [44] Bera, R., et al., *Carbon nanohorn and graphene nanoplate based polystyrene nanocomposites for superior electromagnetic interference shielding applications*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**(46).
- [45] Rakha, S.A., et al., *Preparation of Microwave Absorbing E-Glass/Epoxy Nanocomposites with Low Content of Binary Carbon Nanofillers*. Advances in Polymer Technology, 2015. **34**(4).
- [46] Li, D.X., et al., *Thermosensitive nanostructures comprising gold nanoparticles grafted with block copolymers*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(16): p. 3134-3140.
- [47] Friedrich, K., S. Fakirov, and Z. Zhang, **Polymer Composites From nano to macro-scale**. 1st ed. USA, Springer, 2015.
- [48] Lend, J. and A.K.-T. Lau, **Multifunctional Polymer Nanocomposites**. 1st ed. New York, CRC Press, 2010.
- [49] Ji, X.L., et al., *Tensile modulus of polymer nanocomposites*. Polymer Engineering and Science, 2002. **42**(5): p. 983-993.
- [50] Eissa, M.M., et al., *Amino-terminated hyperbranched polymer for toughness improvement of epoxy/clay nanocomposites*. Polymer Bulletin, 2015. **72**(12): p. 3147-3168.
- [51] Chouhan, D.K., et al., *Structure-reinforcement correlation and chain dynamics in graphene oxide and Laponite-filled epoxy nanocomposites*. Journal of Materials Science, 2015. **50**(22): p. 7458-7472.
- [52] Broutman, L.J. and R.H. Krock, **Modern Composite Materials**. 1st ed. Massachusetts, Addison Wesley, 1967.

- [53] Takayanagi, M., S. Minami, and S. Uemura, *Application of Equivalent Model Method to Dynamic Rheo-Optical Properties of Crystalline Polymer*. Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium, 1964(5pc): p. 113-&.
- [54] Slaten, L.E., *Precipitation of Dispersed Fine-Particle Magnetite*. Journal of Applied Physics, 1960. **31**(5): p. S74-S75.
- [55] Fujiwara, S. and Y. Fujiwara, *Superfine Particle Magnetite*. Journal of the Physical Society of Japan, 1962. **17**(2): p. 405-&.
- [56] Kaiser, R. and Miskolcz.G, *Magnetic Properties of Stable Dispersions of Subdomain Magnetite Particles*. Journal of Applied Physics, 1970. **41**(3): p. 1064-&.
- [57] Hassett, K.L., L.C. Stecher, and D.N. Hendrickson, *Polymer-Anchored Metal-Oxide Particles .1. Super-Paramagnetic Magnetite Microcrystals Stabilized by Lignosulfonate*. Inorganic Chemistry, 1980. **19**(2): p. 416-422.
- [58] Parry, L.G., *Magnetization of Multidomain Particles of Magnetite*. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1979. **19**(1): p. 21-30.
- [59] Sugimoto, T. and E. Matijevic, *Formation of Uniform Spherical Magnetite Particles by Crystallization from Ferrous Hydroxide Gels*. Journal of Colloid and Interface Science, 1980. **74**(1): p. 227-243.
- [60] Sada, E., H. Kumazawa, and H.M. Cho, *Formation of Magnetite Fine Particles by Chemical Absorption into Aqueous Suspensions of Ferrous Hydroxide*. Chemical Engineering Communications, 1989. **75**: p. 89-99.
- [61] Amin, N., S. Arajs, and E. Matijevic, *Magnetic-Properties of Uniform Spherical Magnetite Particles Prepared from Ferrous Hydroxide Gels*. Physica Status Solidi a-Applied Research, 1987. **101**(1): p. 233-238.
- [62] Stahlhofen, W. and W. Moller, *Using Spherical Magnetic Particles for Testing the Intracellular Viscosity*. Journal of Aerosol Science, 1990. **21**: p. S435-S438.
- [63] Saini, S., et al., *Mri Contrast Agents for Metastatic Liver-Cancer - Gd-Dtpa and Magnetite Iron Particles*. Gastrointestinal Radiology, 1986. **11**(3): p. 296-296.
- [64] Kawamura, Y., et al., *Use of Magnetite Particles as a Contrast Agent for Mr Imaging of the Liver*. Radiology, 1990. **174**(2): p. 357-360.
- [65] Kang, Y.S., et al., *Synthesis and characterization of nanometer-size Fe₃O₄ and gamma-Fe₂O₃ particles*. Chemistry of Materials, 1996. **8**(9): p. 2209-&.
- [66] Mann, S. and J.P. Hannington, *Formation of Iron-Oxides in Unilamellar Vesicles*. Journal of Colloid and Interface Science, 1988. **122**(2): p. 326-335.
- [67] Zhao, X.K., P.J. Herve, and J.H. Fendler, *Magnetic Particulate Thin-Films on Bilayer Lipid-Membranes*. Journal of Physical Chemistry, 1989. **93**(2): p. 908-916.
- [68] Qian, Y., et al., *Hydrothermal Preparation and Characterization of Ultrafine Magnetite Powders*. Materials Research Bulletin, 1994. **29**(9): p. 953-957.
- [69] Ge, S., et al., *Facile Hydrothermal Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles with Tunable Magnetic Properties*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(31): p. 13593-13599.

- [70] Kholam, Y.B., et al., *Microwave hydrothermal preparation of submicron-sized spherical magnetite (Fe₃O₄) powders*. *Materials Letters*, 2002. **56**(4): p. 571-577.
- [71] Dresco, P.A., et al., *Preparation and properties of magnetite and polymer magnetite nanoparticles*. *Langmuir*, 1999. **15**(6): p. 1945-1951.
- [72] Goncalves, R.H., C.A. Cardoso, and E.R. Leite, *Synthesis of colloidal magnetite nanocrystals using high molecular weight solvent*. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. **20**(6): p. 1167-1172.
- [73] Hussain, F., et al., *Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview*. *Journal of Composite Materials*, 2006. **40**(17): p. 1511-1575.
- [74] González, M., et al., *Magnetic Nanocomposites Based on Hydrogenated Epoxy Resin*. *Materials Chemistry and Physics*, 2012. **132**: p. 618-624.
- [75] Puig, J., et al., *Superparamagnetic Nanocomposites Based on the Dispersion of Oleic Acid-Stabilized Magnetite Nanoparticles in a Diglycidylether of Bisphenol A-Based Epoxy Matrix: Magnetic Hyperthermia and Shape Memory*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. **116**: p. 13421-13428.
- [76] Sciancalepore, C., et al., *Epoxy nanocomposites functionalized with in situ generated magnetite nanocrystals: Microstructure, magnetic properties, interaction among magnetic particles*. *Polymer*, 2015. **59**: p. 278-289.
- [77] Senses, E. and P. Akcora, *An Interface-Driven Stiffening Mechanism in Polymer Nanocomposites*. *Macromolecules*, 2013. **46**(5): p. 1868-1874.
- [78] Shen, J.X., et al., *Molecular dynamics simulations of the structural, mechanical and visco-elastic properties of polymer nanocomposites filled with grafted nanoparticles*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015. **17**(11): p. 7196-7207.
- [79] Goncalves, R.H., B.H.R. Lima, and E.R. Leite, *Magnetite Colloidal Nanocrystals: A Facile Pathway To Prepare Mesoporous Hematite Thin Films for Photoelectrochemical Water Splitting*. *Journal of the American Chemical Society*, 2011. **133**(15): p. 6012-6019.
- [80] Goncalves, R.H. and E.R. Leite, *The colloidal nanocrystal deposition process: an advanced method to prepare high performance hematite photoanodes for water splitting*. *Energy & Environmental Science*, 2014. **7**(7): p. 2250-2254.
- [81] Mahdavi, M., et al., *Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Biocompatible Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications*. *Molecules*, 2013. **18**(7): p. 7533-7548.
- [82] Gonçalves, R.H. **Síntese Coloidal de Nanocristais Magnéticos com Superfície Macromolecular**. 2009. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2009.
- [83] de Moura, A.F., et al., *Thermodynamic insights into the self-assembly of capped nanoparticles using molecular dynamic simulations*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015. **17**(5): p. 3820-3831.
- [84] Dukes, D., et al., *Conformational Transitions of Spherical Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, and Theory*. *Macromolecules*, 2010. **43**(3): p. 1564-1570.

- [85] Yang, H.M., et al., *Poly(amino acid)-coated iron oxide nanoparticles as ultra-small magnetic resonance probes*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(26): p. 4566-4574.
- [86] Ehrenstein, G.W., **Polymeric Materials : Structure, Properties, Applications**. 1st ed., Hanser Publishers, 2001.
- [87] Gao, J.N., et al., *Effect of graft density and molecular weight on mechanical properties of rubbery block copolymer grafted SiO₂ nanoparticle toughened epoxy*. Polymer, 2013. **54**(15): p. 3961-3973.
- [88] Kundalwal, S.I. and S.A. Meguid, *Micromechanics modelling of the effective thermoelastic response of nano-tailored composites*. European Journal of Mechanics a-Solids, 2015. **53**: p. 241-253.
- [89] Rong, M.Z., et al., *Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism*. Polymer, 2001. **42**(7): p. 3301-3304.
- [90] Papakonstantopoulos, G.J., et al., *Calculation of local mechanical properties of filled polymers*. Physical Review E, 2007. **75**(3).
- [91] Sangermano, M., et al., *Photo-Cured Epoxy Networks Functionalized With Fe₃O₄ Generated by Non-hydrolytic SolGel Process*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2013. **214**(4): p. 508-516.
- [92] Patil, R.M., et al., *Superparamagnetic iron oxide/chitosan core/shells for hyperthermia application: Improved colloidal stability and biocompatibility*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014. **355**: p. 22-30.
- [93] Jeun, M., et al., *Physical limits of pure superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles for a local hyperthermia agent in nanomedicine*. Applied Physics Letters, 2012. **100**(9).
- [94] Firestone, M.A., S.C. Hayden, and D.L. Huber, *Greater than the sum: Synergy and emergent properties in nanoparticle-polymer composites*. Mrs Bulletin, 2015. **40**(9): p. 760-767.