

THE  
GREAT  
WORLD  
OF

# NANOTECHNOLOGY

**Marcos Augusto de Lima Nobre**  
(Organizador)



**EDITORA  
ARTEMIS**  
2020

THE  
GREAT  
WORLD  
OF  
**NANOTECHNOLOGY**

**Marcos Augusto de Lima Nobre**  
**(Organizador)**

 **EDITORA  
ARTEMIS**  
2020

2020 by Editora Artemis  
Copyright © Editora Artemis  
Copyright do Texto © 2020 Os autores  
Copyright da Edição © 2020 Editora Artemis  
**Edição de Arte:** Bruna Bejarano  
**Diagramação:** Helber Pagani de Souza  
**Revisão:** Os autores



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*.  
Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores. Permitido o download da obra e o compartilhamento, desde que sejam atribuídos créditos aos autores, e sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

**Editora Chefe:**

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Antonella Carvalho de Oliveira

**Editora Executiva:**

Viviane Carvalho Mocellin

**Organizador:**

Marcos Augusto de Lima Nobre

**Bibliotecário:**

Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

**Conselho Editorial:**

Prof. Dr. Adalberto de Paula Paranhos, Universidade Federal de Uberlândia

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Amanda Ramalho de Freitas Brito, Universidade Federal da Paraíba

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Angela Ester Mallmann Centenaro, Universidade do Estado de Mato Grosso

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Carmen Pimentel, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Catarina Castro, Universidade Nova de Lisboa, Portugal

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cláudia Neves, Universidade Aberta de Portugal

Prof. Dr. Cleberton Correia Santos, Universidade Federal da Grande Dourados

Prof. Dr. Eduardo Eugênio Spers, Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Eloi Martins Senhoras, Universidade Federal de Roraima

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elvira Laura Hernández Carballido, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Emilas Darlene Carmen Lebus, Universidad Nacional del Nordeste/ Universidad Tecnológica Nacional, Argentina

Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass, Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Iara Lúcia Tescarollo Dias, Universidade São Francisco

Prof. Dr. Ivan Amaro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ivânia Maria Carneiro Vieira, Universidade Federal do Amazonas

Prof. Me. Javier Antonio Albornoz, University of Miami and Miami Dade College, USA

Prof. Dr. Joaquim Júlio Almeida Júnior, UniFIMES - Centro Universitário de Mineiros

Prof. Dr. Juan Diego Parra Valencia, Instituto Tecnológico Metropolitano de Medellín, Colômbia  
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli, Universidade Estadual Paulista  
Prof.ª Dr.ª Livia do Carmo, Universidade Federal de Goiás  
Prof.ª Dr.ª Luciane Spanhol Bordignon, Universidade de Passo Fundo  
Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre, Universidade Estadual Paulista  
Prof.ª Dr.ª Maria Aparecida José de Oliveira, Universidade Federal da Bahia  
Prof.ª Dr.ª Maria do Céu Caetano, Universidade Nova de Lisboa, Portugal  
Prof.ª Dr.ª Maria do Socorro Saraiva Pinheiro, Universidade Federal do Maranhão  
Prof.ª Dr.ª Mauriceia Silva de Paula Vieira, Universidade Federal de Lavras  
Prof.ª Dr.ª Odara Horta Boscolo, Universidade Federal Fluminense  
Prof.ª Dr.ª Patrícia Vasconcelos Almeida, Universidade Federal de Lavras  
Prof. Dr. Rodrigo Marques de Almeida Guerra, Universidade Federal do Pará  
Prof. Dr. Sergio Bitencourt Araújo Barros, Universidade Federal do Piauí  
Prof. Dr. Sérgio Luiz do Amaral Moretti, Universidade Federal de Uberlândia  
Prof. Dr. Turpo Gebera Osbaldo Washington, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Peru  
Prof. Dr. Valter Machado da Fonseca, Universidade Federal de Viçosa  
Prof.ª Dr.ª Vanessa Bordin Viera, Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. Wilson Noé Garcés Aguilar, Corporación Universitaria Autónoma del Cauca, Colômbia

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)**

G786 The great world of nanotechnology / Organizador Marcos Augusto Lima Nobre. – Curitiba, PR: Artemis, 2020.

Formato: PDF  
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader  
Modo de acesso: World Wide Web  
Inclui bibliografia  
Edição bilíngue  
ISBN 978-65-87396-17-0  
DOI: 10.37572/EdArt\_170251020

1. Nanociência. 2. Nanotecnologia. I. Nobre, Marcos Augusto Lima.

CDD 620.5

**Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422**

## APRESENTAÇÃO

O mundo em escala dos nanômetros tem-se mostrado cada vez mais presente no cotidiano. Em qualquer área encaixamos o nano, e muitas palavras têm sido criadas com o prefixo nano. Algo que exiba uma de suas dimensões na escala de um bilionésimo de metro pertence a este universo, que de forma gradual tem alcançado a ciência e a tecnologia. A nanociência e nanotecnologia têm modificado tintas, tecidos, metais, cerâmicas, polímeros a compreensão dos minérios e minerais, por fim criando a necessidade de cursos para otimizar a compreensão de seus conceitos aplicados a engenharia, a medicina e áreas correlatas. O mundo dos “nano” tem alcançado as ligas metálicas, os argilominerais, o ensino aplicado, a mecânicas dos fluidos e pós cerâmicos funcionais com partículas com tão baixa densidade que podem ser consideradas apenas casca. Cada um destes tópicos está sendo desenvolvido neste exato momento para ganharmos durabilidade, novos materiais mais fortes, mas com menos peso, novas técnicas de ensino para conceitos novos e inovadores, transporte mais eficiente de combustíveis e biocombustíveis em linhas e dutos cada vez menores e pós nanométricos funcionais capazes de acelerar reações químicas. Este livro traz um conjunto de textos abordando diversos aspectos dos conceitos materiais em escala dos nanômetros.

Desejo a todos uma excelente leitura!!

Marcos Augusto de Lima Nobre

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO INTERMETÁLICO TERMOELÉTRICO TINISN	
Ernest Pedroza Araujo Silva	
Daniela Menegon Triches	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1702510201</b>	
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>11</b>
MICROSTRUCTURAL AND RHEOLOGICAL CHARACTERIZATIONS OF A CLAY MINERAL FROM THE SOUTHWEST REGION OF THE BRAZILIAN STATE OF SÃO PAULO FOR APPLICATION IN NANOCOMPOSITES	
Delia do Carmo Vieira	
Felipe Ferreira Lopes	
Rebeca Abreu Nascimento	
Alessandra Stevanato	
Elisângela Corradini	
Janksyn Bertozzi	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1702510202</b>	
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>28</b>
ANALYSIS OF THE EFFECTIVENESS OF DISTANCED LEARNING STRATEGIES FOR NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY SUBJECTS APPLIED TO HEALTH SCIENCES	
Jackeline Neres Bellucci	
Felipe Silva Bellucci	
Gilberto Lacerda Santos	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1702510203</b>	
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>40</b>
SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS NANOESTRUTURADAS OCAS	
Marcos Augusto Lima Nobre	
Felipe Silva Bellucci	
Silvania Lanfredi	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1702510204</b>	
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>48</b>
EFEITOS DE NANOESTRUTURAS DE GRAFITE SOBRE A VISCOSIDADE DE BLENDDAS DIESEL-S10 E BIODIESEL	
Túlio Begena Araújo	
Marcos Augusto Lima Nobre	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1702510205</b>	

<b>CAPÍTULO 6</b> .....	<b>59</b>
FENÔMENO DE CONTORNO DE NANOGRÃO EM MICROESTRUTURAS NANOMÉTRICAS CERÂMICAS	
Marcos Augusto Lima Nobre Silvania Lanfredi	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1702510206</b>	
<b>CAPÍTULO 7</b> .....	<b>71</b>
SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITO CERÂMICO DE ZIRCÔNIA-HIDROXIAPATITA	
Carolina Cury Lopes Fabiana Barbara Piveta Flores Fabíola Stahlke Prado Ana Júlia Machado Merino Alejandra Hortencia Miranda González	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1702510207</b>	
<b>SOBRE O ORGANIZADOR</b> .....	<b>80</b>
<b>ÍNDICE REMISSIVO</b> .....	<b>81</b>

## PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO INTERMETÁLICO TERMOELÉTRICO TiNiSn

Data de submissão: 09/07/2020

Data de aceite: 18/10/2020

### Ernest Pedroza Araujo Silva

Department of Materials Engineering, Federal University of Amazonas  
Manaus – AM  
<http://lattes.cnpq.br/3251124674159611>

### Daniela Menegon Triches

Department of Physics, Federal University of Amazonas  
Manaus – AM  
<http://lattes.cnpq.br/8037054732461325>

**RESUMO:** Uma liga intermetálica dotada de propriedades termoelétricas foi sintetizada por Mechanical Alloying. Os pós elementares de alta pureza de Ti, Ni e Sn na composição de TiNiSn (uma liga Half Heusler) foram moídos por 4 horas. A evolução estrutural do material foi estudada por medidas de Difração de Raio X (DRX) e refinamentos de parâmetros estruturais pelo método de Rietveld. A estabilidade térmica do material foi investigada a partir de Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV). Baseado no termograma da calorimetria, a amostra foi recozida nas temperaturas de 310°C e 380°C, seguido de resfriamento a ar. Após o recozimento, constatou-se a observação de duas novas fases.

**PALAVRAS-CHAVE:** Mechanical Alloying, Moagem De Alta Energia, Termoelétrico, Half-Heusler, Intermetálico

### PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF THE INTERMETALLIC THERMOELECTRIC COMPOUND TiNiSn

**ABSTRACT:** An intermetallic alloy with thermoelectric properties was synthesized through Mechanical Alloying. The high purity elemental powders of Ti, Ni and Sn at the composition of TiNiSn (a Half Heusler Alloy) was milled for 4 hours. The structural evolution was studied through X-Ray Diffraction measurements and refinement of structural parameters using the Rietveld method. The thermal stability of the material was investigated through Differential Scanning Calorimetry. Based on the thermal chart obtained by the DSC measurement, the sample was annealed at the temperatures of 310°C e 380°C, followed by air cooling. After the annealing, new phases were observed.

**KEYWORDS:** Mechanical Alloying; High Energy Ball Milling; Thermoelectric; Half Heusler; Intermetallic



## 1 . INTRODUCTION

As world population increases, the use of energy sources to supply society's demands increases as well, regardless of whether they are renewable or not, which leads to one of the biggest problems of mankind: the search for renewable low-cost energy sources and ways of optimizing it. Recovery techniques have been developed for use on generators [2].

The search for thermoelectric materials are inserted in this context, on the broad spectrum of techniques and process developments towards energy harvesting; the operation of these materials consists on the physical principles of the Thermoelectric Effects (Seebeck Effect), which generates a tension from the migration of charge carriers on a temperature gradient; the guidance as a rule of thumb is from the higher energy part of the system towards the lower (from the hotter side to the cold) [7]. Such effects allow the direct conversion of electric energy to thermal energy and vice-versa; materials with this property are used on microelectronic components as well as the energy industry for harvesting energy waste.

The performance of thermoelectric materials is equated by the Figure of Merit ( $ZT$ ), defined as:  $ZT = (S^2\sigma T/\kappa)$ , where  $S$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$  e  $T$  represents respectively the Seebeck Coefficient, Electrical Conductivity, Thermal Conductivity (considering both contribution of the lattice and of the charge carriers) and Absolute Temperature (et al Yang Jiong). State of the art thermoelectric materials have intrinsic high conductivity, Seebeck Coefficient modulus and low thermal conductivity [9].

The bigger part on enhancing thermoelectric materials lies on the reduction of lattice thermal conductivity through the insertion of punctual defects in the atomic interstices and grain size reduction, as well as increase of interfaces or grain boundaries of the compound; high thermal conductivity of metallic alloys is the main reason for the limited application of such materials and their performance [3]. In order to make the application of metallic alloys viable on thermoelectric material, High Energy Ball Milling becomes the most effective processment, due to simplicity and low cost.

Several materials are studied for the application on thermoelectric semiconductor materials; however, one specific class of intermetallic compounds stands out from the others, being defined as Half Heusler. Specifically, these compounds have a 1:1:1 stoichiometry, where the number of electronic vacancies of the material's crystalline structure will directly influence on its optical and thermal properties. Structurally, they resemble to the structure of  $\text{SiO}_2$  and of semiconductors as GaAs, showing a similar structure to NaCl [10].

Half Heusler compounds of composition  $\text{MNiSn}$  ( $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) show promising thermoelectric properties due to a narrow gap, of around to 0,1-0,2 eV on the Fermi energy level. However, it is found to have great difficulty during processment in order

to achieve nucleation of the material (generally made by arc melting), often resulting in compositional segregation, which can be worked around through the annealing of the material for long durations, despite the formation of highly dense and coarse grain [5].

Welding, fracture and rewelding of particles on High Energy Ball Milling results on the creation of nanostructured materials on room temperature in solid state [8]. From this processment, nanometric order materials are obtained, with reduced grain size, as well as a higher number of interfacial defects, in such a way that thermal conductivity can be reduced to enhance the Power Factor of the Figure of Merit.

A material with the same characteristics as the ones made by wet chemical processes (precursor materials are dispersed or dissolved on solvents and then precipitate through manipulation of the media's Ph) can be obtained. Comparatively, materials with less defects are obtained through wet chemical process than high energy ball milling (which would lead to a higher charge mobility). However, practical results were the opposite; materials produced by high energy ball milling show higher charge mobility. The reason for this phenomenon according to scientists is that the surfaces of the crystal o wet chemical processes get covered by chemical stabilization agents, resulting on the displacement of atomic defects towards the grain boundary [1].

Studies show that the addition of Ni atoms to the alloy TiNiSn might increase the Figure of Merit  $ZT$  from the creation of secondary Full Heusler (TiNi<sub>2</sub>Sn) phases. The so called phase densification promotes the phonic dispersion on the phase TiNi<sub>2</sub>Sn, resulting on the reduction crystalline thermal conductivity, at the concentrations of 30% of Full Heusler phase and 5% of Half Heusler phase; the alloy's electrical conductivity might be increased by the addition of metallic phases to the microstructure, which contributes with electrons, reducing electric resistivity [6].

Materials characterization can be made in several ways, such as Raman Spectroscopy, X Ray Fluorescence Spectroscopy, Photoacoustic Absorption Spectroscopy, X Ray Diffraction and Absorption. However, when it comes to analyzing a particulate material, X Ray Diffraction becomes the most practical and effective technique, not being a complex operational process in order to complete the analysis. This technique in question is used for determining structural profiles of amorphous and crystalline materials, obtaining information such as special group, lattice parameters, atomic positions in the unit cell, microdeformation, coordination number. The diffraction phenomenon in the material happens whenever the wave length  $\lambda$  is of the same magnitude of the distance between the scattering centers in the center of the crystal. The entire phenomenon comprises of the scattering of the constructive and destructive rays.

With the obtained data after the XRD measurements, simulations can be made to gather data regarding the structure of a material after a processment that alters its physical-chemical nature (in this case High Energy Ball Milling), through

refinements and adjustments starting from theoretical models (Rietveld Method). It is also possible to make quantitative definitions referent to the phases that make up the material, besides determining preferred atomic orientations, mean size and crystallite microdeformation [4, 11, 12].

## 2 . MATERIALS AND METHODS

The synthesis of the material consisted on the following steps:

- Preparation of the TiNiSn compound

The compound was synthesized through Mechanical Alloying on a SPEX type high energy ball mill, according to the following order. High purity titanium, nickel and tin were weighed stoichiometrically in order to achieve TiNiSn. Then the powder mixture was placed inside the milling vessel, with steel balls which were the milling bodies for the process. The selected BPR was 5:1.

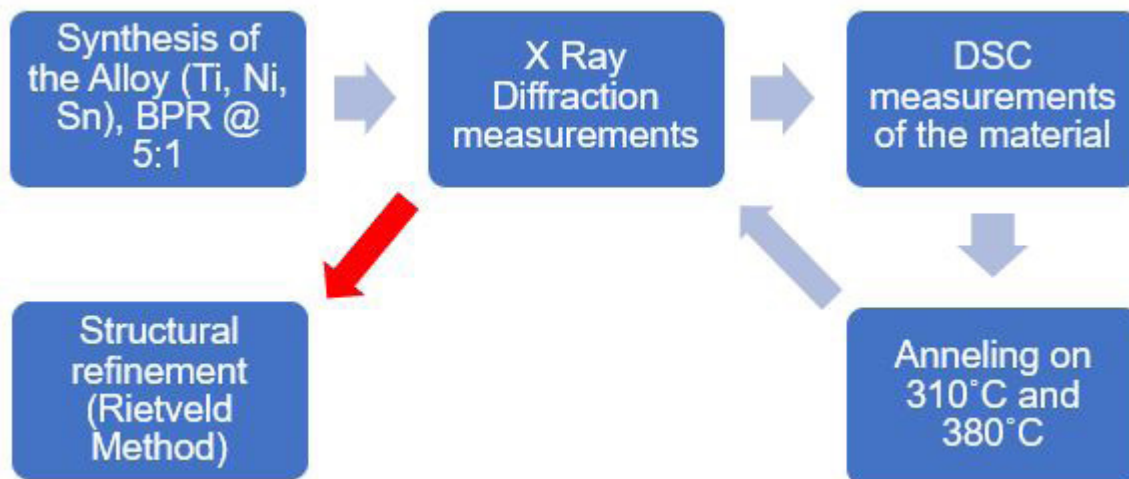
The vessel was closed with argon gas atmosphere in order to prevent oxidation. Then the vessel in question was placed into the mill for the processment of 1 hour. After this time, a small amount of the powder mixture was removed from the vessel and characterized through XRD (X-Ray Diffraction) measurements. When the formation of the desired compound was observed, the sample was stored separately. In case the compound wasn't observed, the powder was returned to the vessel, which was subjected to further milling for 1 hour. The proceeding was repeated until a completely pure compound was obtained.

- Alloy characterization

The characterization of the obtained compound was made using the following techniques:

1. Measurements of the XRD patterns, that allowed the identification of the formed phases in the material, with the support of databases such as ICSD. All XRD measurements were made on a Panalytical Empyrean diffractometer.
2. Simulations of the XRD patterns using the Rietveld method, which determines precisely the relevant structural parameter values for the present phases in the material, such as lattice parameter, crystallite size, preferential orientations, structural strain. This data was obtained through refinements using the software GSAS (General Structure Analysis System).
3. Differential Scanning Calorimetry to evaluate thermal stability, allowing the determination of temperatures where changes to the structure of the material happens, such as structural relaxation, crystallization of amorphous phases, enthalpy variation, specific heat calculations, formation kinetics.

Figura 1: Synthesis route of the TiNiSn thermoelectric compound



### 3 . RESULTS AND DISCUSSION

From the sample milled periodically each one hour, it's X-Ray Diffraction pattern was obtained, corresponding to each milling hour, from 1 to 4 hours, to then, analyze the variations between the diffractographic profiles, corresponding to each hour of processment, followed by the structural determination of the sample containing the desired phase, in this case, the sample that had the formed TiNiSn phase.

Using the software PANalytical X'Pert HighScore Plus, it was possible to identify that the in the sample milled for 3 hours, are phases of TiNiSn (N° PDF 03-065-0617), NiTi (N° PDF 03-065-5537) and TiNi<sub>2</sub>Sn (N° PDF 00-052-0905), while that in the sample milled for 4 hours there are only TiNiSn and NiTi phases.

For the simulations of the material's XRD profiles through the Rietveld method using the GSAS software, the samples milled for 4 hours, annealed at the temperatures of 310°C and 380°C were selected (because the DSC measurement showed exothermic events at these temperatures, which could indicate phase nucleation, thus it was interesting to evaluate those events, as seen on Figure 2; the measurement in question was conducted on a heating ramp from 100°C to 500°C). The phases in question and its ICSD number are displayed on tables 1 and 2.

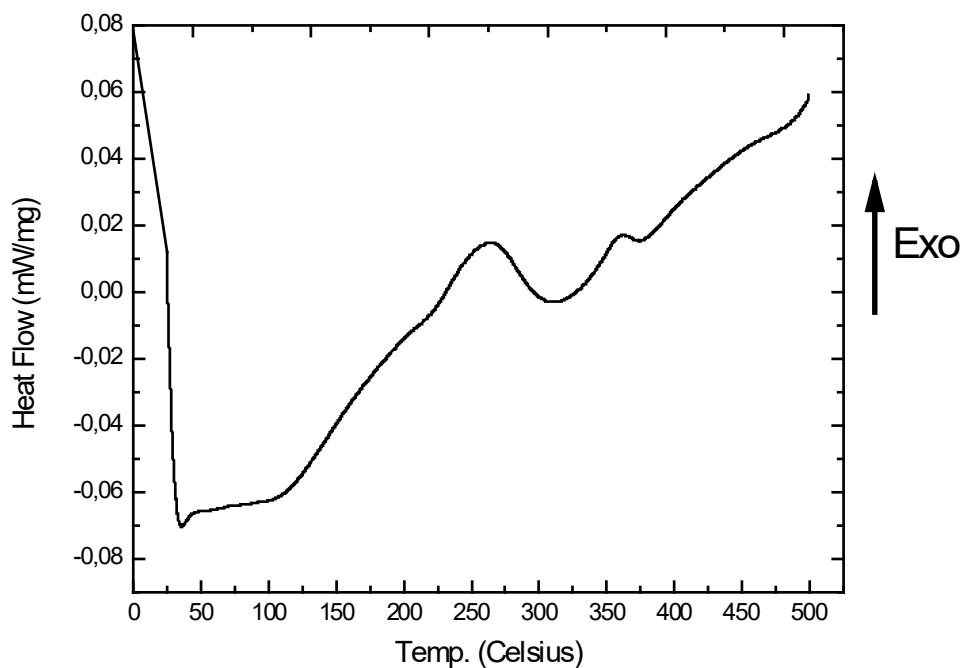
Table 1: Present phases on the powder sample milled for 4 hours and annealed at 310°C

Phase	CIF
TiNiSn	657175
Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>	105363

Table 2: Present phases on the powder sample milled for 4 hours and annealed at 380°C

Phase	CIF
TiNiSn	657175
Ni <sub>3.39</sub> Sn <sub>4</sub>	105362

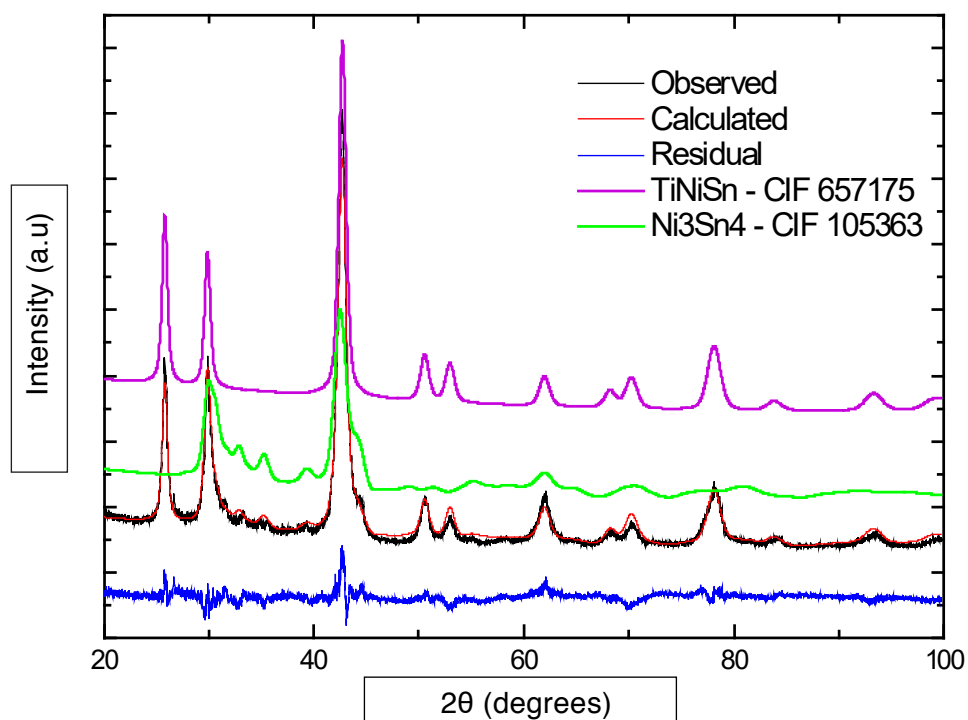
Figure 2: DSC measurement of the milled powder



Source: Created by the author

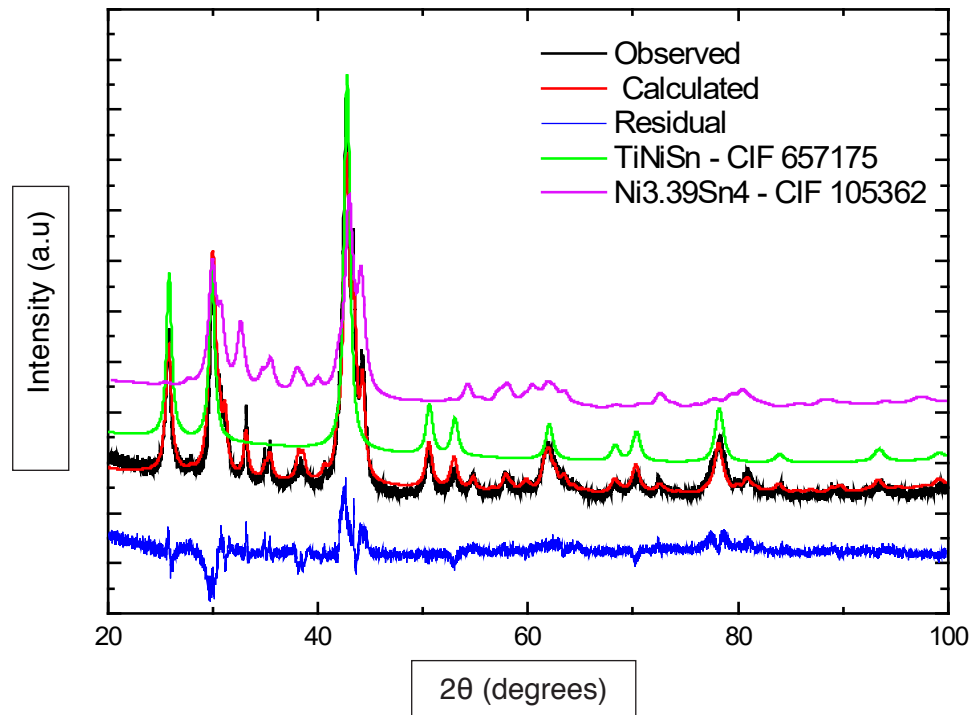
From the simulations of the diffractographic profiles, through the Rietveld method, an expected diffractogram for the synthesized materials was obtained.

Figure 3: XRD measurement of the sample milled for 4 hours and annealed at 310°C



Source: Created by the author

Figure 4: XRD measurement of the sample milled for 4 hours and annealed at 380°C

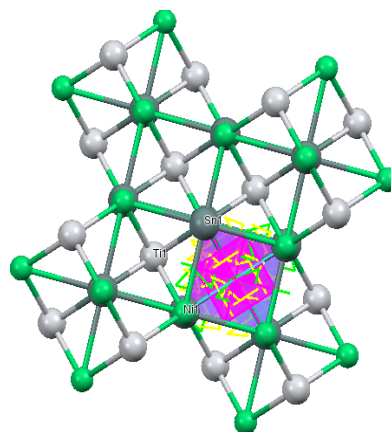


Source: Created by the author

With the Rietveld method, data such as unit cell volume, atomic density, crystalline lattice shape and parameter were obtained, however this information is not sufficient to determine properties as the lattice's thermal and electric conductivity.

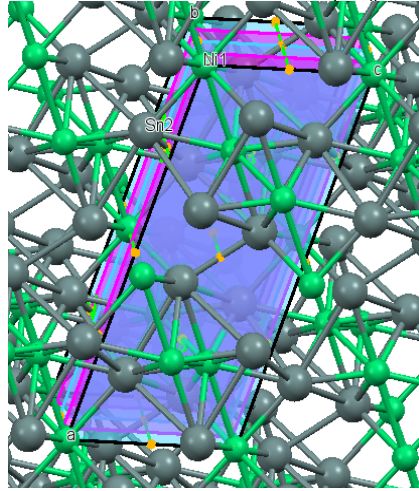
The two major thermal events observed on the DSC measurement at the temperatures at 260° C and 400° C were found out to be the crystallization of two distinct phases, that are Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> and Ni<sub>3.39</sub>Sn<sub>4</sub>, respectively. The phases were determined through the Rietveld method, which calculated the lattice profiles and matched with the XRD measurements of the processed powder.

Figure 5: Cubic structure of TiNiSn-CIF 657175



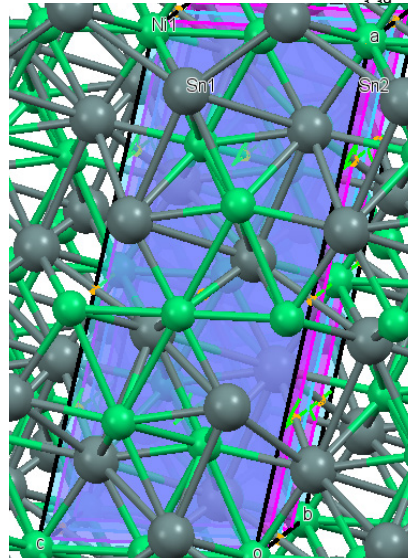
Source: The Cambridge Crystallographic Data Centre

Figure 6: Monoclinic structure of Ni<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>-CIF105363



Source: The Cambridge Crystallographic Data Centre

Figure 7: Mirrored monoclinic structure of Ni<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub>-CIF105362



Source: The Cambridge Crystallographic Data Centre

Information such as mean crystallite size and structural microdeformation can be obtained through algebraic calculation, using functions provided by the GSAS program manual [4]. The defined variable that represents the crystallite size is  $\rho$ , while  $s$  represents microdeformation and  $\mathbf{RwP}$  represents the qualitative parameters of the refinement. For each present phase, in each sample, the crystallite size and microdeformation values were calculated using equations 1 and 2.

$$\rho = \frac{18000K_s\lambda}{\pi LX} \text{ eq. 1}$$

$$s = \left( \frac{\pi}{18000} \sqrt{8 \ln 2 (GU - GU_0)} \right) \text{ eq. 2}$$

The parameters in question are shown below.

Table 3: Calculated structural parameters

Sample	Phase	Microdeformation (%)	Crystallite Size (nm)
TiNiSn 4H	TiNiSn – CIF 657175	0.02	18.8
TiNiSn 4H	NiTi – CIF 646967	0.03	13.6
TiNiSn 4H @ 310° C	TiNiSn – CIF 657175	3.99	25.2
TiNiSn 4H @ 310° C	NiTi – CIF 646967	1	13.98
TiNiSn 4H @ 310° C	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> – CIF 105363	2.17	20.5
TiNiSn 4H @ 380° C	TiNiSn – CIF 657175	2.80	36.7
TiNiSn 4H @ 380° C	Ni <sub>3.39</sub> Sn <sub>4</sub> – CIF 105362	1.63	14.9

Source: Created by the author

Table 4: Rietveld method qualitative parameter obtained through GSAS calculations

Sample	wRp
TiNiSn 4H	0.0926
TiNiSn 4H TT 310° C	0.01136
TiNiSn TT 380° C	0.0903

Source: Created by the author

#### 4 . CONCLUSION

Based on the obtained results through the XRD analysis, as well as the comparison between the profiles between the samples and PDF2003 database, using the software PANalytical X'Pert HighScore Plus, it can be affirmed that the nanostructured alloy TiNiSn can be synthesized through Mechanical Alloying (in stoichiometric proportions of 1:1:1), dispensing the need for additional synthesis methods such as Spark Plasma Sintering<sup>[5]</sup> e Mechanically Activated Annealing<sup>[10]</sup>.

The obtained results from the refinement through the Rietveld method indicates that the samples milled for 3 and 4 hours show biphasic cubic crystalline structure; in the sample milled for 3 hours, the obtained material had the profiles of the alloys Full Heusler (Ni<sub>2</sub>TiSn) and Half Heusler (TiNiSn), while that in the sample milled for 4 hours it is also verified the existence of the Half Heusler alloy; a NiTi phase is also present in the material.

In addition to these data, the Rietveld method proved to be efficient on providing information about the material's structure, as well as the crystallite size and phase microdeformation. Further analysis of the DSC measurement indicates that two exothermic events happened at approximately 260° C and 400° C. The XRD measurements alongside the Rietveld method refinements of the annealed samples reveal that the exothermic events observed on the DSC thermogram are correspond to the crystallization of two phases Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> and Ni<sub>3.39</sub>Sn<sub>4</sub>, respectively.



## REFERENCES

- [1] Fitriani, Ovik, r.; Long, B. D.; Barma, M. C.; Riaz, M.; Sabri, M. F.M.; Said, S. M.; Saidur, R. **A review on nanostructures of high-temperature thermoelectric materials for waste heat recovery.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 64, p. 635–659, 2016.
- [2] Demirel, Y. **Energy: Production, conversion, storage, conservation and coupling.** Springer, p.229-303, 2012.
- [3] Yang, J.; Li, H.; Wu, T.; Zhang, W.; Chen, L.;Yang, J. **Evaluation of Half-Heusler Compounds as Thermoelectric Materials Based on the Calculated Electrical Transport Properties,** Adv. Funct. Mater., vol. 18, p. 2880–2888, 2008
- [4] Toby, B. H.; **EXPGUI, a graphical user interface for GSAS.** Journal of Applied Crystallography, vol. 34, p. 210-213, 2001.
- [5] Zou, M.; Li, J.; Du, B.; Liu, D.; Kita, T. **Fabrication and thermoelectric properties of fine-grained TiNiSn compounds,** Journal of Solid State Chemistry, vol. 182, p. 3138–3142, 2009.
- [6] Birkel, C. S.; Douglas, J. E.; Lettiere, B. R.; Seward, G.; Zhang, Y.; Pollock, M. T.; Seshadri, R.; Stucky, G. D. **Influence of Ni nanoparticle addition and spark plasma sintering on the TiNiSn-Ni system: Structure, microstructure, and thermoelectric properties,** Solid State Sciences, vol. 26, p.16-22, 2013.
- [7] Terasaki, I. **Introduction to thermoelectricity. Materials for Energy Conversion Devices.** Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, p. 339-357, 2005.
- [8] Suryanarayana, C. **Mechanical alloying and milling,** Progress in Materials Science, vol. 46, p.1-184, 2001.
- [9] Gayner, C.; Kar, K. K. **Recent Advances in Thermoelectric Materials,** Progress in Materials Science, vol.83, p.330-382, 2016.
- [10] Graf, T.; Felser, C.; Parkin, S. S. P. **Simple rules for the understanding of Heusler compounds,** Progress in Solid State Chemistry, vol. 39, p.1-50, 2011.
- [11] Young, R. A.; **The Rietveld Method.** International Union of Crystallography Book Series, Oxford University Press, 1993.
- [12] Rietveld, H. M.; **The Rietveld method.** Physica Scripta, vol. 89(9), p. 98002, 2014

## MICROSTRUCTURAL AND RHEOLOGICAL CHARACTERIZATIONS OF A CLAY MINERAL FROM THE SOUTHWEST REGION OF THE BRAZILIAN STATE OF SÃO PAULO FOR APPLICATION IN NANOCOMPOSITES

Data de submissão: 25/07/2020

Data de aceite: 18/10/2020

### **Delia do Carmo Vieira**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
Campus Londrina  
Departamento Acadêmico de Engenharia de  
Materiais  
Londrina – PR  
<http://lattes.cnpq.br/8804475615271864>

### **Felipe Ferreira Lopes**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
Campus Londrina  
Programa de Pós Graduação em Ciências e  
Engenharia de Materiais  
Londrina – PR  
<http://lattes.cnpq.br/5327993372770932>

### **Rebeca Abreu Nascimento**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
Campus Londrina  
Departamento Acadêmico de Engenharia de  
Materiais  
Londrina – PR  
<http://lattes.cnpq.br/8054087456566400>

### **Alessandra Stevanato**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
Campus Londrina  
Departamento Acadêmico de Química  
Londrina – PR  
<http://lattes.cnpq.br/9881117368267928>

### **Elisângela Corradini**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
Campus Londrina  
Departamento Acadêmico de Engenharia de  
Materiais  
Londrina – PR  
<http://lattes.cnpq.br/1145425960313431>

### **Janksyn Bertozzi**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
Campus Londrina  
Departamento Acadêmico de Química  
Londrina – PR  
<http://lattes.cnpq.br/8529424268926357>

**ABSTRACT:** Clay minerals are low-cost materials, widely distributed in the earth's crust and they have several technological applications such as drilling fluids, biomaterials, cosmetics, environmental remediation, polymer – nanocomposites, and others. This research presents some previous results obtained with a clay from the southwest region of the state of São Paulo, Brazil. These clays, only by visual inspection have relevant physical characteristics, for example, fine texture and softness, tactile absorption and plasticity and easy formation of films on the glassy surface. Thermal analysis and SEM images seem to evidence that the majority clay minerals present in this clay

belongs to the smectite group, possibly, montmorillonite – nontronite species. The rheological characterization showed that a suspensions (60 wt%) presents thixotropic characteristics. The rheological characterization showed that this suspension has a real plastic behavior. These rheological results also contribute that 2: 1 clay minerals are present in this clay. Therefore, this clay may be a good candidate for polymer-nanocomposites and other technological applications. The authors did a brief review on structural characteristics of clay minerals, as well.

**KEYWORDS:** Thermal analysis. Thixotropic behavior. SEM images. Montmorillonite –nontronite species.

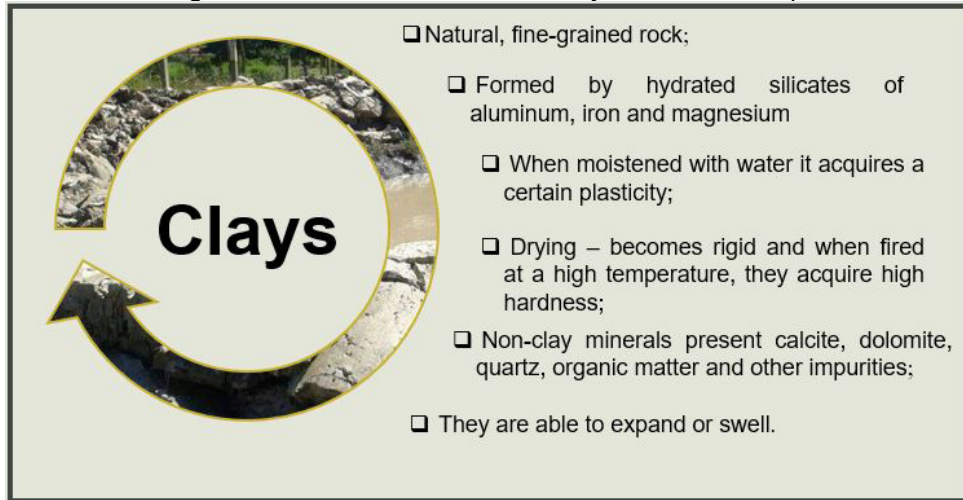
## 1 . INTRODUCTION

Clay is a type of soil constituent whose usage is intertwined to humanity's technological progress because learning to transform clay into pottery can be seen as an important development step of the prehistoric man (WAGNER et al., 1998). In this sense, clay is considered as the first truly material made by man (ANNABI-BERGAYA, 2008). Considering life, clay minerals might have had a key role in chemical evolution and in the origin of life due their ability to take up, protect against ultraviolet radiation, concentrate, and catalyze the polymerization of organic molecules (HASHIZUME, 2012).

Geologically, clays are sedimentary rocks formed by the alteration of aluminum silicates which are the main components of the rocks and its origin can be magmatic, metamorphic or sedimentary (BESOAIN, 1985). In addition, clays are fine-grained from earthy rock, generally when moistened with water acquire a certain plasticity that after drying become rigid and when fired at an elevated temperature, they can acquire high hardness. Clays, essentially contain hydrated silicates of aluminum, iron and magnesium, these constituents are clay minerals. They still contain the non-clay minerals as quartz, feldspar, carbonates and sulfates, as well as, organic matter and other impurities (SOUZA, 1989).

Therefore, clays contain primarily clay minerals. Clay minerals are part of the larger class of silicate minerals classified as phyllosilicates, or layer silicates. Clays are a mixture of clay minerals with several reasons of a specific mineral clay that contain also the associated minerals and impurities. This aspect influencing on properties and consequently, in their applications (BERGAYA; LAGALY, 2006). Figure 1 shows common definitions for clays reported in the literature.

Figure 1 - Common definition for clays own authorship.

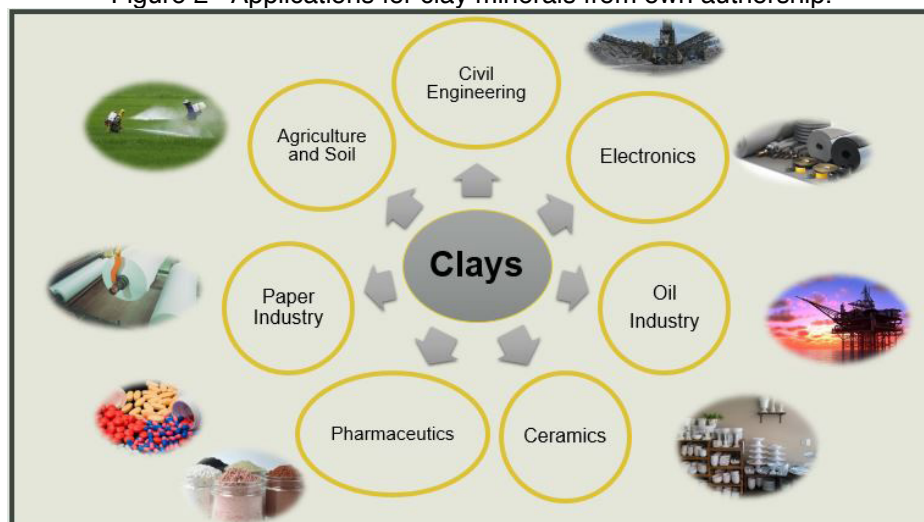


Clay minerals present important characteristics, such as:

- I. Mineral particles of microscopic sizes, generally equal to or less than  $2\ \mu\text{m}$  ( $< 0.002\ \text{mm}$ ), high surface area; expandable or not;
- II. Most are crystalline materials, and they have in common platy morphology and perfect (001) cleavage as consequence of their layered atomic structures and its atoms have a regular, organized arrangement with angles between their faces, which have defined sides. Chemical composition: Si, Al, O, (Mg, K) and H (hydrogen);
- III. High aspect ratio, high porosity, some clay minerals non swelling;
- IV. Cation exchange capacity (CEC). CEC represents the amount of exchangeable cations required to balance the charge deficiency, expressed as milliequivalents per 100 grams of dry clay.

Clay minerals are used in several industrial applications: as active principles or excipients in pharmaceutical formulations, oil refining and absorbents, animal feeds, fillers in paint and plastic, coating paper, etc. (CARRETERO, 2002; ZHOU; KEELING, 2013). Another relevant area of technological application concerns with nanocomposites to produce new materials with catalytic, photochemical, electrical and magnetic properties (ANNABI-BERGAYA, 2008; ZHOU; KEELING, 2013). Figure 2 presents the broad spectrum of applications for clay minerals.

Figure 2 - Applications for clay minerals from own authorship.



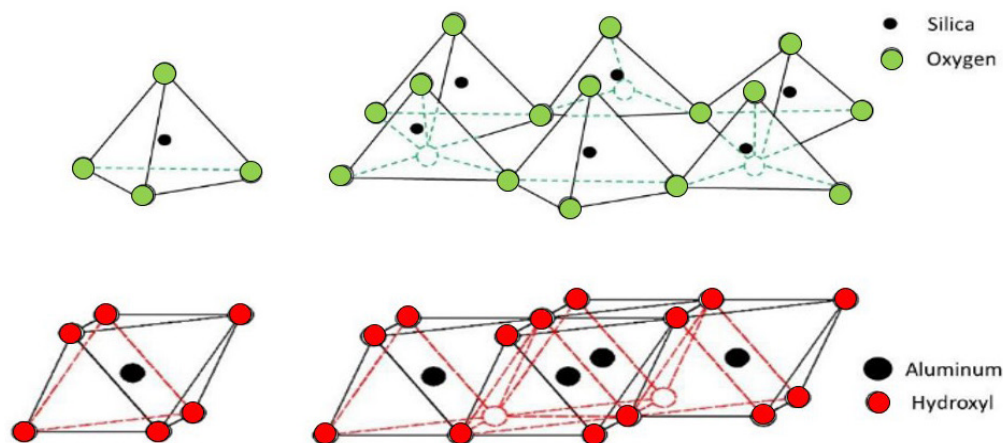
In order to evaluate potential applications of a clay it is extremely important and necessary to know which types of clay minerals are present in a soil sample. This research has the following main objectives: (i) characterize a clay from the southwest region of the state of São Paulo, Brazil and (ii) develop technological applications and knowledge in an area of strategic relevance, that is, to acquire knowledge of our mineral wealth.

This chapter presents a brief review on structural characteristics of clay minerals and preliminary results of the characterization of this clay: thermal analysis, rheological, microestrutural. Other studies have already been carried out and others are still in progress (MESQUITA, 2019; NASCIMENTO ABREU, 2018; FERREIRA LOPES, 2016).

## 2 . CHEMISTRY STRUCTURE AND CLASSIFICATION OF CLAY MINERALS

Clay minerals are hydrous aluminum silicates and classified as phyllosilicates (as leaf) or layer silicates. All phyllosilicates are made of two distinct structural units: (i) silica tetrahedron with a silicon ion tetrahedrally coordinated with four oxygen and (ii) an aluminum or magnesium octahedron with an aluminum or magnesium ions octahedrally coordinated with six oxygen or hydroxyls (Figure 3). Several of these structures are linked to form, respectively, a tetrahedral sheet (T) and an octahedral sheet (O). These basic units, tetrahedral (T) and octahedral (O) are linked together to form a distinct layer, that is, different combinations of these sheets make up the layers known as T-O and T-O-T. Thus, there are two types of layers, depending on the ratios of the component sheets: 1: 1 layer has one tetrahedral sheet and one octahedral sheet – only T-O repetitions and 2:1 layer has an octahedral sheet between two opposing tetrahedral sheets – T-O-T repetitions.

Figure 3- Illustration of basic unit and tetrahedral sheet (upper unit) and basic unit-octahedral Sheet (below unit) (adpted from GENEDY et al., 2014).



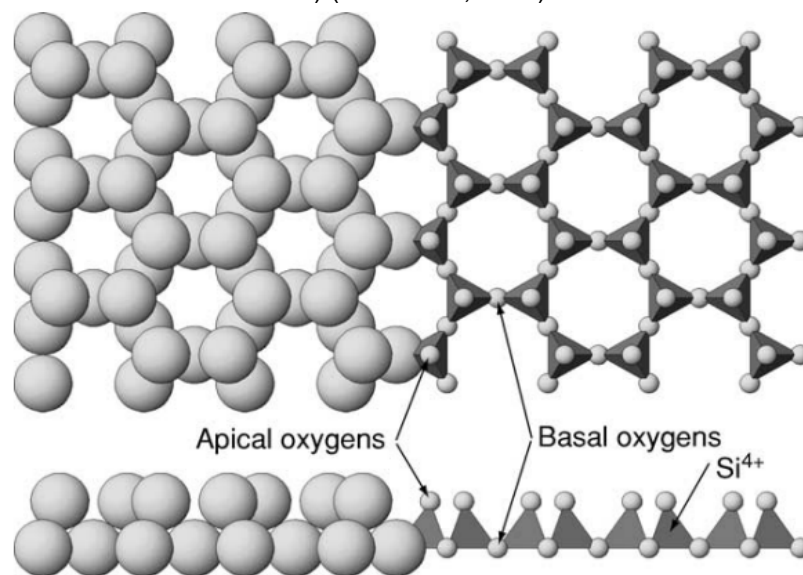
## 2.1 THE 1:1: LAYER TYPE

Clay minerals are presented as tetrahedral sheets and overlapping octahedral sheets. The tetrahedral sheet consists of  $\text{SiO}_4$  tetrahedra arranged such that three of the four  $\text{O}^{2-}$  ions of each tetrahedron are shared with three nearest-neighbor tetrahedral (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006). These shared  $\text{O}^{2-}$  ions are all in the same plane and they are referred to as basal oxygens.

The fourth  $\text{O}^{2-}$  ion of each tetrahedron is not shared with another  $\text{SiO}_4$  tetrahedron and is free to bond to other polyhedral elements. These unshared  $\text{O}^{2-}$  ions are referred to as apical oxygens. Since each basal oxygen contributes a charge<sup>-1</sup> to each  $\text{Si}^{4+}$  ion, the addition of  $\text{H}^+$  ions to the apical oxygens to form hydroxyls should result in an electrically neutral tetrahedral sheet (SCHULZE, 2005). Figure 4 has a schematic representation of the tetrahedral sheet.

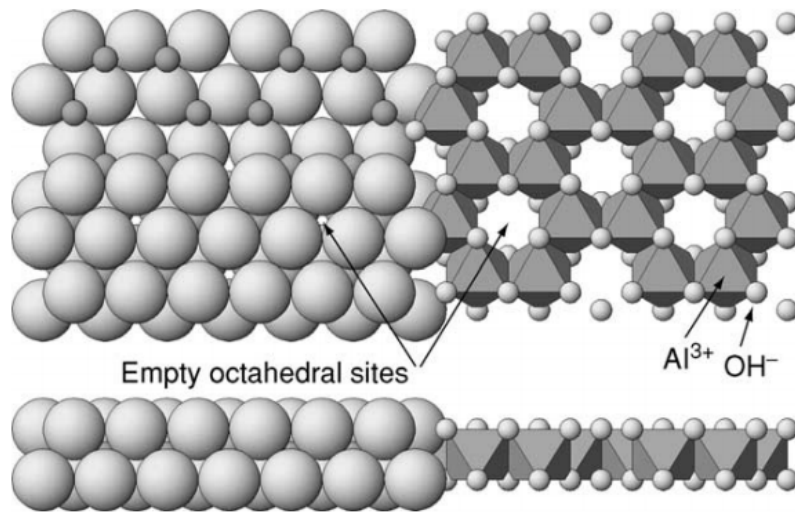
The 1:1 layer or TO layer usually has the tetrahedral sites occupied by  $\text{Si}^{4+}$  and the octahedral sites by  $\text{Al}^{3+}$  or  $\text{Mg}^{2+}$ , in this type of layer there is no charge or a very small charge. Examples of clay minerals of 1:1 layer: serpentine minerals, Kaolinite, dickite, nacrite and halloysite.

Figure 4- (left side) Tetrahedral sheet as a sphere packing model and a polyhedral model (right side) (SCHULZE, 2005).



In the octahedral sheets, the union between an octahedron O and an adjacent one occurs through shared edges. Some common tetrahedral cations are:  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ , while more common octahedral cations are  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006). Figure 5 has a schematic representation of the octahedral sheet.

Figure 5- (left side) Octahedral sheet as a sphere packing model and a polyhedral model (right side) (SCHULZE, 2005).



## 2.2 THE 2:1: LAYER TYPE

The clay mineral of this 2:1 layer have some characteristics in their structures: without charge, variable charges and in the interlayer space can have cations and water molecule. This 2:1 layer type represents a broader class of clay minerals.

The 2:1 layer structure consists of two tetrahedral sheets with one bound to each side of an octahedral sheet (Figure 6). There are four planes of anions. The outer two consist of the basal oxygens of the two tetrahedral sheets, while the two inner planes consist of oxygens common to the octahedral sheet and the two tetrahedral sheets, plus the hydroxyls belonging to the octahedral sheet (BARTON, 2002). As in the tetrahedral sheet, the connection with the adjacent sheets takes place through oxygen atoms (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006). Some examples of clay minerals of 1:1 layer: pyrophyllite, micas, vermiculites, chlorites and smectites.

In general, clay minerals are classified in according to the number and arrangement of tetrahedral and octahedral sheets in their structural arrangements (SCHULZE, 2005). The structure of these two groups, which are subdivided into other groups according to charge of these structure (Figure 6).

Figure 6 - Structures of the two main groups of layers clay minerals 1: 1 and 2: 1 (SCHULZE, 2005).

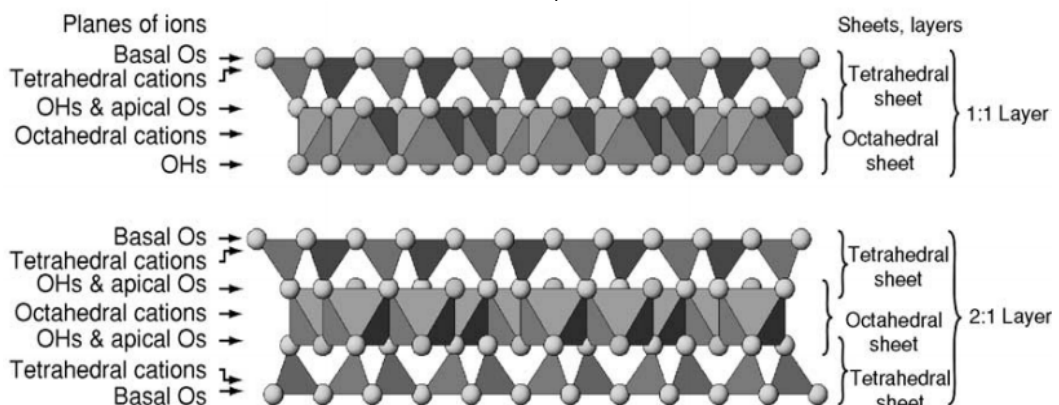


Table 1 shows the division according to the types of layers and within each

division, the layer charge as another criterion for classification. Within these subdivisions, we have subgroups based on whether clay minerals are trioctahedral (Tr) or dioctahedral (Di).

Table 1 - Classification of phyllosilicates according to the structural arrangement Tr= trioctahedral and Di = dioctahedral; x = charge per unitary formulae (MOORE; REYNOLDS, 1989).

Layer Type	Group	Subgroup	Species
1:1	Serpentine – Kaolin (x~0)	Serpentines (Tr)	Chrysotile, antigorite, lizardite, berthierine
		Kolins(Di)	Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite
	Talc – pyrophyllite (X~0)	Talc (Tr) Pyrophyllite(Di)	
2:1	Smectite (x~0.2 – 0.6)	Smectite (Tr) Smectite (Di)	Saponite, hectorite Montmorillonite, beidellite, nontronite
	Vermiculite (x~0.6 – 0.9)	Vermiculites (Tr) Vermiculites (Di)	
	Illite (x< 0.9 > 0.6)	Illite (Tr) ?	
		Illite (Di)	
	Mica (x~1.0)	Micas (Tr)	Biotite, phlogopite, Lepidolite
		Micas (Di)	Muscovite, paragonite
	Brittle mica (x~2.0)	Brittle micas (Di)	Margarite
2:1	Chlorite (x variable)	Chlorites(Tr , Tr)	Common, name based on Fe <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>
		Chlorites (Di , Di)	Donbassite
		Chlorites (Di , Tr)	Sudoite, cookeite (Li)
		Chlorites (Tr , Di)	
2:1	Sepiolite – palygorskite	Inverted ribbons (with x variable)	

## 2.3 DIOCTAHEDRAL AND TRIOCTAHEDRAL

In layer silicates, whether the brucite or gibbsite structure occurs depend on the valence of the cation that occupies octahedral sheets. The structure of these sheets can be: (i) dioctahedral or (ii) trioctahedral. Trioctahedral structure results when divalent cations (Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>) occupy the octahedral site, thus, the layer exhibits a geometry similar to brucite [Mg(OH)<sub>2</sub>], such that electrical neutrality is maintained. In this structure, the ratio of divalent cations to oxygens is 1:2 and all three possible sites in the octahedron are occupied. Dioctahedral structure results when the cations are trivalent (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>), the charge balance is maintained by leaving one of every three octahedral cation sites empty. In this arrangement, the ratio of trivalent cations to oxygens is 1:3 and the layer exhibits the gibbsite [(Al(OH)<sub>3</sub>]. The tetrahedral and the octahedral sheets are linked into a single layer by sharing the apical oxygens of tetrahedra and corners of MeO<sub>6</sub> octahedra. These arrangements form a variety of



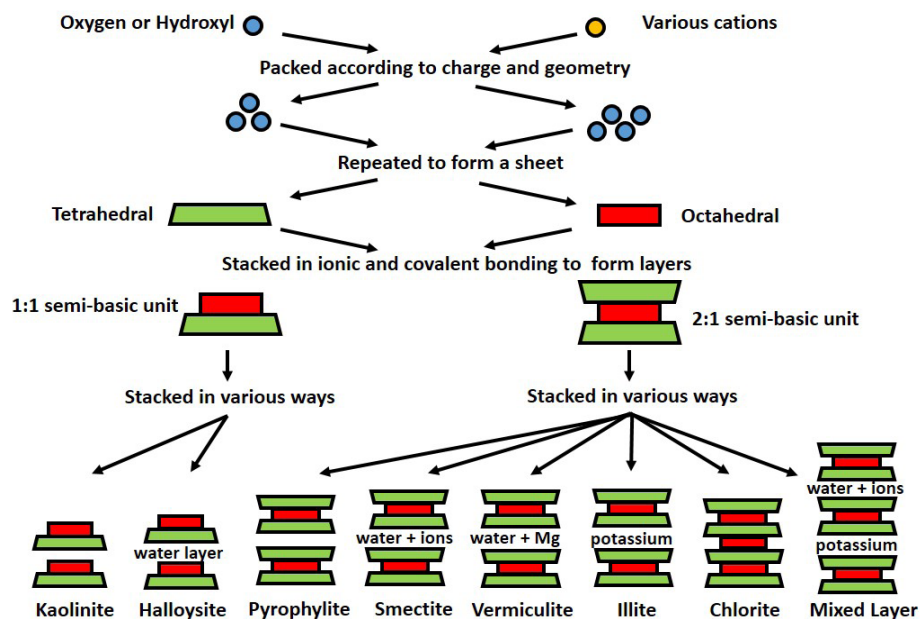
layered silicates, for example, the structural difference between kaolinite and antigorite is that the layers are formed by trioctahedral arrangement to kaolinite and dioctahedral arrangement to antigorite. However, these clay minerals have specific properties (MOORE; REYNOLDS, 1989; BARTON,2002).

## 2.4 MIXED LAYERED CLAY MINERALS

All of these terms are synonymous: mixed layering, interlayering, and interstratification. These terms are used for clay minerals formed of two or more kind of layers. According to this reference, the mixture of more than two components is rare, or maybe, we need to learn to identify them, as well. Illite/smectite mixed layered clay minerals are the most common; this kind of clay minerals may be more common than either discrete illite or discrete smectite. (MOORE; REYNOLDS, 1989).

The layered materials and phyllosilicates present the phenomenon of polytypism that is a special case of polymorphism. Most of clay minerals have polytypic forms (MOORE; REYNOLDS, 1989). In the Figure 7 has a schematic representation of the formation for clay minerals.

Figure 7 - Schematic representation of the formation for clay minerals (adapted from MITCHELL and SOGA, 2005).



The purpose of this review is to highlight the structural feature in the formation of clay minerals – their ability in forming peculiar layered atomic structures, each species within a group has specific properties. Consequently, clay minerals present a broad spectrum of applications in different areas: oil industry, paper industry, ceramic, agriculture, electronics, biomaterials pharmaceuticals, cosmetics, environmental remediation, catalysts, polymer nanocomposites and other areas (CYGAN et al., 2009; HEINZ, 2012; JOSHI et al., 2009; KURIAN; KAVITHA, 2016; MAITI; BHATTACHARYYA, 2013; UNAL et al., 2017; ZHOU et al., 2016).

## 3 . METHODOLOGY

### 3.1 CLAYS

The natural clays investigated were obtained from the southwest region of the state of São Paulo. First, we removed some grasses and vegetable residues manually (using a sieve like those used in domestic activities). After this, it was carried out the wet sieving (80, 150, 200, 270 and 400 mesh). Almost all material passed through the sieving column, except for the larger debris, which it were retained in the first sieve. After this step, the powder (400 mesh) was dried naturally; this powder was used to the thermal analysis and rheological characterization. The microscopy (SEM) analysis was carried out a suspension from the powder (400 mesh). Two distinct materials were obtained: (i) fast sedimentation, it was dried at 100 °C and (ii) suspended part it was naturally dried. Extraction process from clays from the soil: cleaning the surrounding area at a depth about 1.5 m.

### 3.2 THERMAL ANALYSIS

The TGA analysis was carried out using 18.869 mg of in natural clay, platinum crucible, from room temperature to 950 °C, 10 °C min<sup>-1</sup> under a dynamic atmosphere of nitrogen with 40 mL min<sup>-1</sup> in a Shimadzu TGA-51H instrument. The DSC analyses was conducted using 6.600 mg of powder of clay and an empty crucible was used as reference in aluminum closed crucibles, from room temperature to 500 °C, 10 °C min<sup>-1</sup> under a dynamic atmosphere of nitrogen with 40 mL min<sup>-1</sup> , DSC – 60 Shimadzu instrument. The powders that passed through 400 mesh sieve.

### 3.3 RHEOLOGICAL ANALYSIS

The suspensions were prepared from dry mass with the powder 400 mesh. Suspensions with 60 wt% were prepared with distilled water. The suspensions were prepared before of the rheological measurements with manual agitation. The rheological measurements were performed with a R/S + Rheometer using a vane geometry from Brookfield within of 600 mL container, at room temperature. We used two modes of acquisition of measures: control rate mode (CR) and in control stress mode (CS).

### 3.4 MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION

The scanning electron microscopy images were obtained at Electron Microscopy and Microanalysis Laboratory (LMEM), State University of Londrina (UEL) using a microscope FEI Quanta 200. Secondary electrons were used to acquire the images. The samples were put on the supports (*stub*) and a layer of gold was deposited on their surfaces (Sputter Coater - BAL-TEC SCD 050).

## 4 . RESULTS AND DISCUSSION

### 4.1 PHYSICAL CHARACTERISTICS OF CLAYS

The natural clay samples as received presented some relevant physical characteristics, for example, fine texture, smoothness and absorption by tactile perception, plasticity, white color with gray undertones and easy spreadability on the glass surfaces. Only by visual inspection, this clay presents desirable physical characteristics. Therefore, from this observed initial characteristics that originated the following research & development project: “Structural, Microstructural and Rheological properties of Clay from São Paulo State for the production of Polymer-Clay minerals Composites”.

Figure 8 shows some photographs of this clay. Figure 8 (a) shows a photograph from the original place of this natural clay, in which its color can be seen as well as their ability to form a plastic solid. Figure 8 (b) presents a photograph of a suspension, in which can be observed a phase separation; one phase settles very fast while the other remains in suspension. Figure 8 (c) shows the powder after dried naturally.

Figure 8: Clays features: (a) their original place, (b) in suspension and (c) the powder after drying naturally.

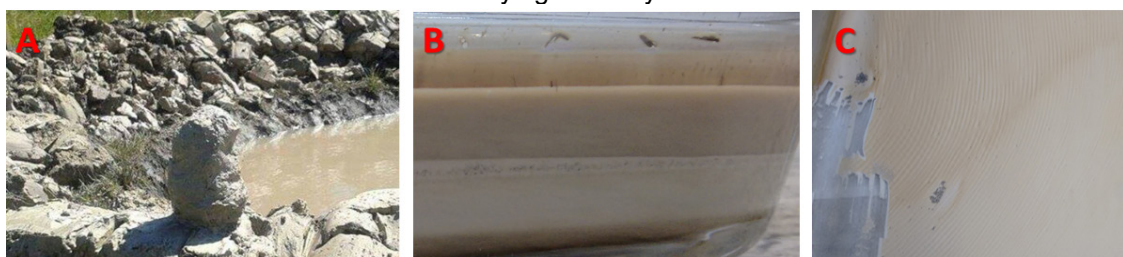


Figure 9 presents some photographs of the powder after the sieving process, the results showed that the sieving process is not effective in classifying this clay. These powders have a cohesive strength and their natural tendency is to form soft agglomerates. Thus, in subsequent studies, three fractions of powder were separated using only the decanting and drying process; more details information to see these references (MESQUITA, 2019; NASCIMENTO ABREU, 2018).

Figure 9: Powders after the sieving process: (a) Tyler 200, (b), Tyler 270 and (c) Tyler 400.



### 4.2 THERMAL ANALYSIS CHARACTERIZATION

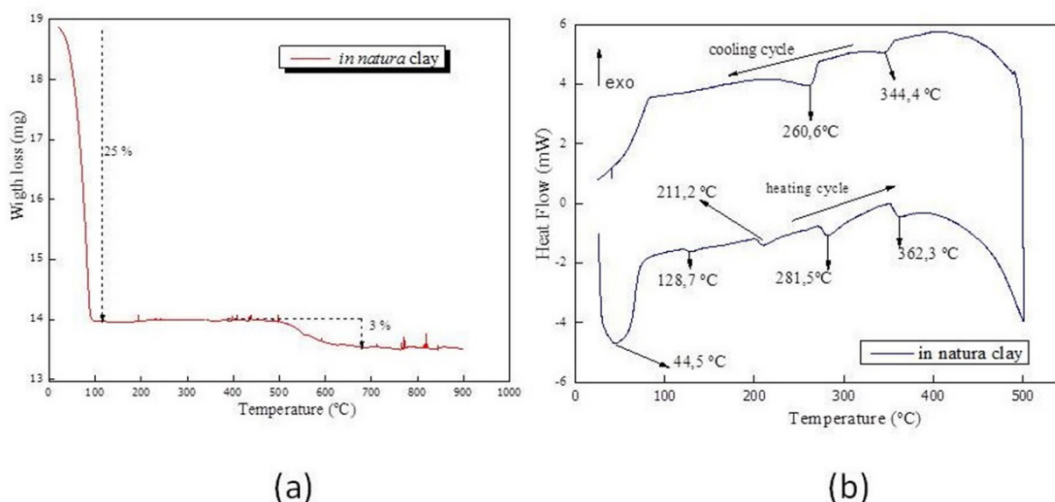
Figure 10 (a) shows the results of TGA and the DSC results are presented in the Figure 10 (b). From TGA curve, the sample presented two weight loss regions, losing approximately 28 wt% of the original mass.

The first event between 25 to 200 °C exhibits a decomposition of 25 wt% of the original mass. This thermic event is associated with loss of free water adsorbed on the clay surface and water coordinated to the exchangeable cations (MORAIS et al., 2020). Possibly, some thermal event in this interval can be associated with organic matter. Organic matter was not removed to avoid the destruction of the chemical structures of clay minerals.

The second thermic event between 500 and 700 °C with a 3 wt% weight loss was attributed to the dehydroxylation process (DE ALMEIDA NETO; VIEIRA; DA SILVA, 2014). Considering the shape of the curve and the mass losses, the mineral group that corresponds to these features is the smectite group (nontronite and/or montmorillonite) (FOLDVARI, 2011). Other hypothesis would be kaolinite group (fireclay), but its first mass loss is less than the smectite group.

Figure 10 (b) shows the DSC curve in which an endothermic peak occurs between 45 °C to 80 °C due to dehydration and decomposition of the volatile organic compounds present in the clay. Signs of second-order reactions are noticeable in the DSC curve between 120 and 362 °C. It seems to be due structural transitions and some reversible phenomenon were observed in the cooling curve.

Figure 10. (a) TGA analysis and. (b) DSC analysis.

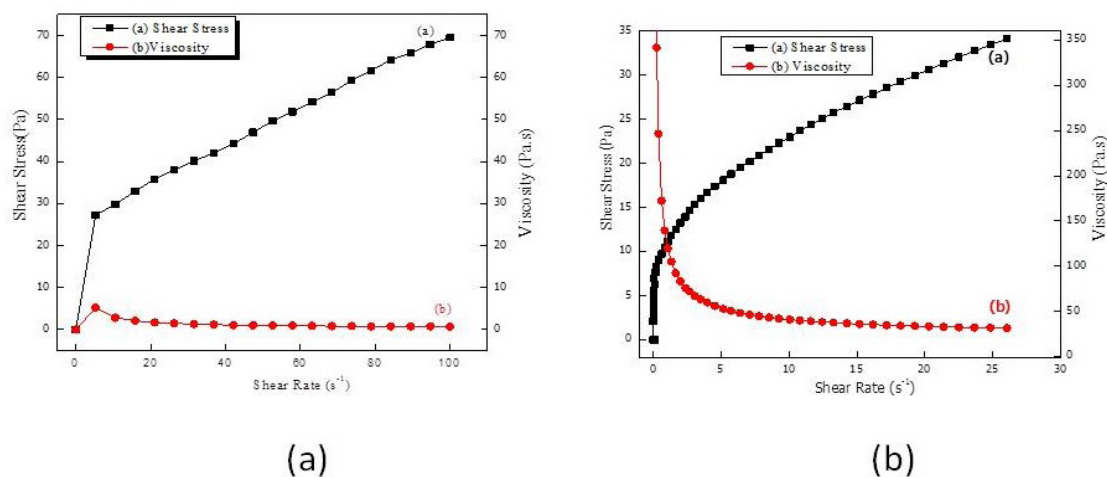


### 4.3 . RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION

The main rheological parameters of suspensions are viscosity, shear rate, yielding stress, plasticity, thixotropy and rheopexy. The CR mode measures, the shear stress ( $\tau$ ) imposed to a suspension when the velocity gradient or shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) changes. The response of shear stress shows a linear relationship after shear rate about  $10 \text{ s}^{-1}$  and in the viscosity curve there is an increase in the shear stress as a function of shear rate being almost constant after this rate. Figure 11 (a) shows the flow curve of suspensions 60 wt% in the CR mode, the rheological behavior of Bingham plastic fluid can be attributed because there is critical level of stress that must be attained to initiate the flow.

Disperse systems, which at rest can build up an intermolecular/inter-particle network due polar forces, van der Waals forces etc. These forces restrict the motion and give to the substance a solid character with a viscosity very high. External forces, if smaller than those forming the network, deform the solid material elastically. Only when the external forces are strong enough to overcome the internal forces, this shear stress to start the flow, then this is called yielding point. After this, the solid flowing as liquid (SCHRAMM, 1994). In the CR mode, this critical stress cannot identify with precision and the rheological behavior could be of Bingham plastic fluid.

Figure 11: Experimental flow curves (a) CR mode and (b) CS mode.



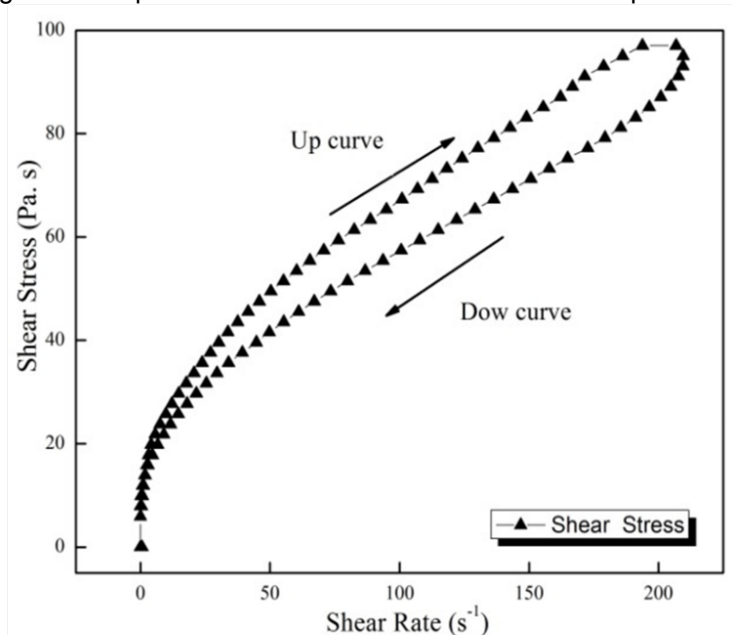
The controlled shear stress rheometer (CS mode) are designed to provide higher sensitivity between similar samples at a lot low values of shear rate (SCHRAMM, 1994). Figure 11 (b) shows the results of characterization of a suspensions (60 wt%), but now the measure was carried out in the CS mode, that measures the stress rate ( $\dot{\gamma}$ ) imposed to suspension when the velocity gradient or shear stress ( $\tau$ ) changes. In this mode of measurement can be determined the critical shear stress (yielding point or initial critical stress) needed to start the flow. The viscosity curve is a characteristic of a structured fluid that have a decrease of viscosity at higher shear rate and the phenomenon is characteristic of concentrated suspensions.

Thixotropy is a phenomenon that describes that the viscosity decrease by the increasing shear rate, it is time-dependent and shows a reversible character. This time-related particle/molecule-interaction creates a three-dimensional network structure often called gel. In general, these bonds are hydrogen or van der Waals bonds and are relatively weak, breaking easily this network structure when the dispersion is subjected to shear stress over an extended period of time, which lead to a less viscous state, called sol (SCHRAMM, 1994).

The viscosity of thixotropic materials does not follow the same path on structure breakdown and recovery, they form hysteresis loop, which then returns to a point lower than the initial shear stress. The area within of this hysteresis loop represents the energy consumed in structure breakdown, in the Figure 12 shows the hysteresis loop

of the clay suspension 60 wt%. Therefore, this clay presents thixotropic characteristics. The potential and degrees of thixotropy depend of the kind of clay minerals that are present in the clays. If there are more component from 1:1 layer structure of kaolin or 2:1 layer structure of montmorillonite. Comparing both groups, the 2:1 group has large specific surfaces, high activity, a high cation exchange capacity and electric charge on the mineral surfaces. Suspension of bentonite (main component is montmorillonite) is a typical example of thixotropic behavior, while kaolin showed almost no degree of thixotropy, illite presented a small effect about this behavior (ZHANG et al., 2017)

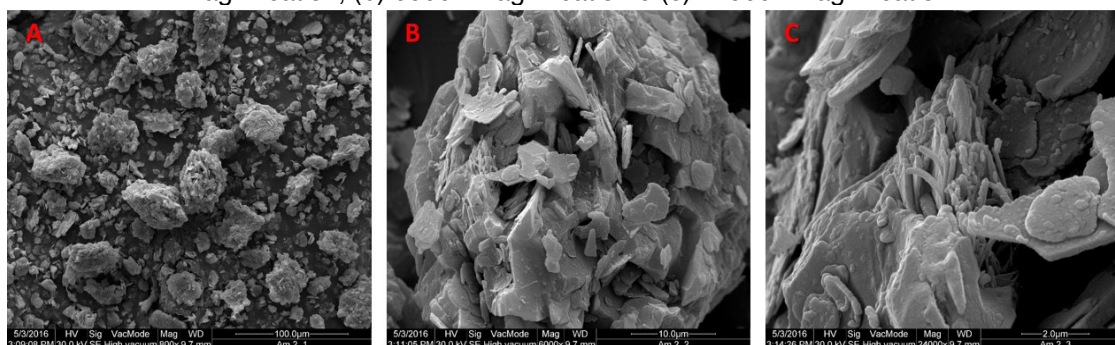
Figure 12: Experimental flow curves that shows thixotropic behavior.



#### 4.4 MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION

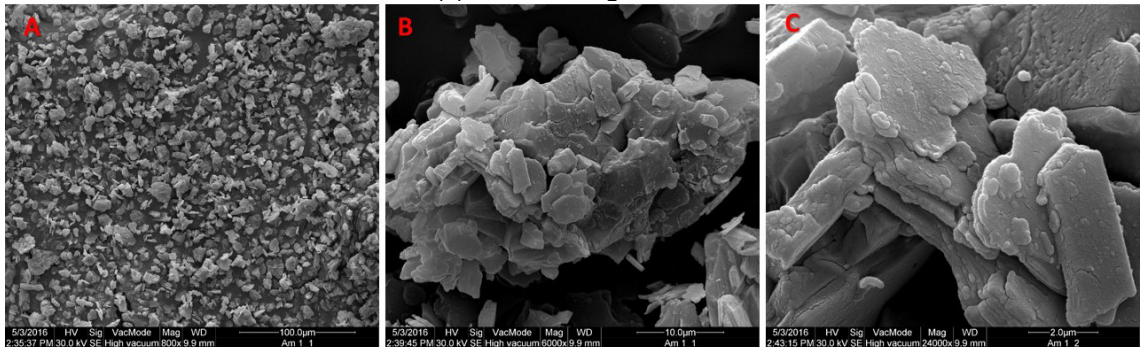
The morphology of the powders was studied by scanning electron microscope (SEM). The SEM images of clay powders that passed through 400-mesh sieve in same magnification which are presented in the Figure 13. At low magnification (Figure 13a) shows the formation of large agglomerates, in the Figure 13b shows these agglomerates at a higher magnification and a morphology as microtubes and platy morphology can be observed in these SEM images (Figure 13c).

Figure 13 - SEM micrographs of the powders that passed through 400-mesh sieve clay. (a) 800x magnification, (b) 6000x magnification e (c) 24000x magnification.



The SEM images of clay powders that they were obtained from the part that remained in suspension in same magnification are presented in the Figure 14. Figure 14a, at low magnification, shows a more uniform distribution when compared with previous powders, therefore, this sample had less agglomerates. Figure 14b shows a cluster with platy morphology as well small crystallites. In high magnification, Figure 14c shows this like platy morphology. This kind of morphology is characteristic of many clay minerals.

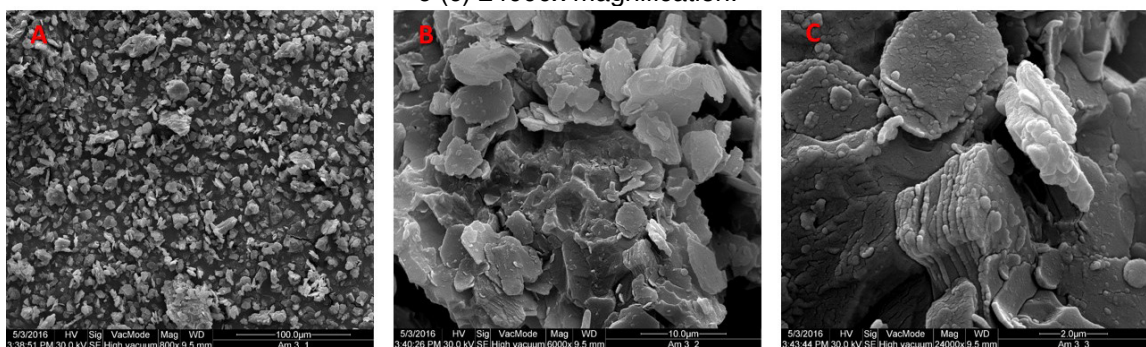
Figure 14 - SEM micrographs of the clay sample. (a) 800x magnification, (b) 6000x magnification e (c) 24000x magnification.



The SEM images of clay powders which obtained by fast settling in same magnification are presented in the Figure 15. In low magnification image, Figure 15a shows a distribution with less agglomerate than then others do. In the Figure15b shows this kind of platy morphology at a higher magnification, in the Figure 15 c shows this platy morphology, structures with different colors and small crystallites.

Halloysite presents several morphologies, such platy, spheroidal crystals, hollow tubular, among others. Tubular structure is the most common for this mineral. Other examples of these kind of structures are chrysotile and imogolite (DUARTE et al., 2012). Other authors have also argued that montmorillonite – nontronite series have a micromorphology as microtubes (ECE et al., 1999). The results of scanning electron microscopy appear to corroborate that clay minerals from the smectitie group are present in this clays.

Figure 15 - SEM micrographs of the clay sample. (a) 800x magnification, (b) 6000x magnification e (c) 24000x magnification.



## 5 . CONCLUSION

The powders presented homogeneity, fine texture, and cohesive strength by visual inspection and SEM micrographs.

Considering the shape of the curve and the mass losses, the mineral group that corresponds to these features is the Smectite group (nontronite and/or montmorillonite). Other hypothesis is kaolinite group (fireclay and/or ball clay), but its first mass loss is less than the Smectite group.

Rheological characterization showed plastic behavior and the phenomenon of thixotropy and the CS mode shows greater sensitivity for determination of the initial critical stress (yielding point). This study showed that the clays studied offer potential to be used as reinforcement for polymer matrices and other technological applications.

## REFERENCES

ANNABI-BERGAYA, F. Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, n. 1–2, p. 141–148, 2008.

BARTON, C. D. **Clay Minerals**. In: Rattan Lal (Ed.). Encyclopedia of Soil Science. New York: Marcel Dekker, p. 187-192, 2002.

BESOAIN, E. **Mineralogia de Arcillas de Suelos**. San José: IICA, 1985.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (Ed.). **Handbook of Clay Science**. Elsevier, p. 19-87, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/bookseries/developments-in-clay-science/vol/1/suppl/C>>. Acesso em 23 jun. 2020.

CARRETERO, M. I. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. **Applied Clay Science**, v. 21, n. 3–4, p. 155–163, 2002.

CYGAN, R. T. et al. Molecular models and simulations of layered materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 17, p. 2470–2481, 2009.

DE ALMEIDA NETO, A. F.; VIEIRA, M. G. A.; DA SILVA, M. G. C. Insight of the removal of nickel and copper ions in fixed bed through acid activation and treatment with sodium of clay. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 4, p. 1047–1056, 2014.

DUARTE, H. A. LOURENÇO, M. P.; HEINE, T.; GUIMARÃES, L. **Stoichiometry and Materials Science - when number matter**: clay mineral nanotubes: stability, structure and sroperties. Croatia: InTech, p. 3-24, 2012.

ECE, Ö. I. et al. Clay mineralogy and occurrence of ferrian smectites between serpentinite saprolites and basalts in Biga Peninsula, Northwest Turkey. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, n. 3, p. 241–251, 1999.

LOPES, F. F. **Obtenção e caracterização de um filme compósito de Argila/Quitossana**. 2016. 29 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2016.



FÖLDVÁRI, M. Handbook of thermo-gravimetric system of minerals and its use in geological practice. Budapest: Geological Institute of Hungary, 2011. Disponível em: <<http://mek.niif.hu/18000/18031/18031.pdf>>. Acesso em 23 jun. 2020.

GENEDY, M. et al. Examining epoxy-based nanocomposites in wellbore seal repair for effective CO<sub>2</sub> sequestration. **Energy Procedia**, v. 63, p. 5798–5807, 2014.

HASHIZUME, H. **Role of Clay Minerals in Chemical Evolution and the Origins of Life**. In: VALASKOVA, M. et al. (Org.). Clay Minerals in Nature - Their Characterization, Modification and Application. Rijeka: InTech, 2012, p. 191-208. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/clay-minerals-in-nature-their-characterization-modification-and-application/role-of-clay-minerals-in-chemical-evolution-and-the-origin-of-life>>. Acesso em: 23 jun. 2020.

HEINZ, H. Clay minerals for nanocomposites and biotechnology: surface modification, dynamics and responses to stimuli. **Clay Minerals**, v. 47, n. 2, p. 205–230, 2012.

JOSHI, G. V. et al. Montmorillonite as a drug delivery system: Intercalation and *in vitro* release of timolol maleate. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 374, n. 1–2, p. 53–57, 2009.

KURIAN, M.; KAVITHA, S. A review on the importance of pillared interlayered clays in green chemical catalysis. **Journal of Applied Chemistry**, p. 47-54, 2016. Disponível em: <[https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/45674330/04-47-54.pdf?1463432049=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DA\\_Review\\_on\\_the\\_Importance\\_of\\_Pillared\\_I.pdf&Expires=1595521681&Signature=XR1hSN7C~LgYpg5UHcg9qX~YvPjDE-bm-5kHal8rTpAhFOe2Je7KfqcTITbzgHMxgVBpxjiunB20YscoW9KFMixnUKicQA~ZXGtz7a9SgvFX5nJuDCXO0zGSAz13cd97vmoRmZj~Cs4EasHic44n~mf-u4KVtOk7SU624JMhim7wirc0FAdw0lswAzhYe05kOF4~33W9Pcq6OKT8tOVLd9gip~v6VH8-qN~uoeRLY3s3G6GVz7fSBhZLCDoQUEetxegHET0kumwjs078vjsE4vub0-H6QzIEslw~lQWL2PuVf7hbxTvoraAZ8KYqwKm1MFNYJLtpj9kehLqRRBRDA\\_\\_&Key-Pair-Id=APKAJLOHF5GGSLRBV4ZA](https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/45674330/04-47-54.pdf?1463432049=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DA_Review_on_the_Importance_of_Pillared_I.pdf&Expires=1595521681&Signature=XR1hSN7C~LgYpg5UHcg9qX~YvPjDE-bm-5kHal8rTpAhFOe2Je7KfqcTITbzgHMxgVBpxjiunB20YscoW9KFMixnUKicQA~ZXGtz7a9SgvFX5nJuDCXO0zGSAz13cd97vmoRmZj~Cs4EasHic44n~mf-u4KVtOk7SU624JMhim7wirc0FAdw0lswAzhYe05kOF4~33W9Pcq6OKT8tOVLd9gip~v6VH8-qN~uoeRLY3s3G6GVz7fSBhZLCDoQUEetxegHET0kumwjs078vjsE4vub0-H6QzIEslw~lQWL2PuVf7hbxTvoraAZ8KYqwKm1MFNYJLtpj9kehLqRRBRDA__&Key-Pair-Id=APKAJLOHF5GGSLRBV4ZA)>. Acesso em: 23 jun. 2020.

MAITI, A.; BHATTACHARYYA, S. **Review**: quantum dots and application in medical science. **International Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 37–42, 2013.

MESQUITA, O. V. **Estudo do Processo de Organofilização de uma Argila Proveniente da Região Sudoeste do Estado de São Paulo**. 2019. 66 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2019.

MITCHELL, J. K.; SOGA, K. **Fundamentals of Soil Behavior**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. Disponível em: <[https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/58321042/kupdf.net\\_fundamentals-of-soil-behavior-jk-mitchell-amp-k-soga.pdf?1549166909=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DKupdf.net\\_fundamentals\\_of\\_soil\\_behavior.pdf&Expires=1595521935&Signature=HRSdBIxHvycleJDBUDXBSyB-BQeb8FKsX26ACTHtAOFWz1mmAkckvZL08sp1wrUe15fZBQL-jnx24~079FQqNEfpP SDumAgpJU6MhuuqqzI9zVN7E9uqdlcUOXKd-giqwHxUHMWylq1LH2haReEzfFkXbTAI6f4vsZOgNv27G0vKDsZm33Wd6lLqhi3rBWsoPz~JdzKbWN-7cONZnT0bEoG2K4jkGBLw5PaEy7FM~aW6l~EL~82gFuPdlgXUicMDXkurBykWfssqGW4LanHKyXb4a01lq-gev0QgLCrDTTrscOkPiAvA7TjVjQaRERC4D1IshhkNDwVa-PCpNPx0oQ\\_\\_&Key-Pair-Id=APKAJLOHF5GGSLRBV4ZA](https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/58321042/kupdf.net_fundamentals-of-soil-behavior-jk-mitchell-amp-k-soga.pdf?1549166909=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DKupdf.net_fundamentals_of_soil_behavior.pdf&Expires=1595521935&Signature=HRSdBIxHvycleJDBUDXBSyB-BQeb8FKsX26ACTHtAOFWz1mmAkckvZL08sp1wrUe15fZBQL-jnx24~079FQqNEfpP SDumAgpJU6MhuuqqzI9zVN7E9uqdlcUOXKd-giqwHxUHMWylq1LH2haReEzfFkXbTAI6f4vsZOgNv27G0vKDsZm33Wd6lLqhi3rBWsoPz~JdzKbWN-7cONZnT0bEoG2K4jkGBLw5PaEy7FM~aW6l~EL~82gFuPdlgXUicMDXkurBykWfssqGW4LanHKyXb4a01lq-gev0QgLCrDTTrscOkPiAvA7TjVjQaRERC4D1IshhkNDwVa-PCpNPx0oQ__&Key-Pair-Id=APKAJLOHF5GGSLRBV4ZA)>. Acesso em: 23 jun. 2020.

LDS, R. C. **X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. New York: Oxford University Press, 1989.

MORAIS, I. C. G. et al. Influence of the additivition process on cation exchange capacity and viscosity of bentonitic clay dispersions. **Ceramica**, v. 66, n. 377, p. 81–87, 2020.

NASCIMENTO, R. A. **Caracterização de argilomineral proveniente da região sudeste do estado de São Paulo por difração de Raios X**: cristais orientados. 2018. 101 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

OLIVEIRA, A. L. N. F. **Pilarização das argilas montmorilonita e estevensita com oligômero de alumínio. Caracterização e estudo de propriedades catalíticas em reações de hidroisomerização de n-octano.** 2004. 146 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.

SCHRAMM, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry.** Karlsruhe: Gebrueder HAAKE GmbH, 1994. Disponível em: <<http://www.asi-team.com/asi%20team/haake/haake%20data/A%20practical%20approach%20to%20rheology%20and%20rhometry.pdf>>. Acesso em: 23 jun. 2020.

SCHULZE, D. G. CLAY MINERALS. In: HILLEL, D. (Ed.). **Encyclopedia of Soils in the Environment.** Oxford: Elsevier, p. 246–254, 2005.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas.** São Paulo: Edgard Blücher, 1989.

UNAL, B. et al. Polyglycolide-montmorillonite as a novel nanocomposite platform for biosensing applications. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 17, p. 9371–9379, 2017.

WAGNER, U. et al. **Clay**: an important raw material for prehistoric man. **Hyperfine Interactions**, v. 117, n. 1–4, p. 323–335, 1998.

ZHANG, X. W. et al. Thixotropic mechanism of clay: a microstructural investigation. **Soils and Foundations**, v. 57, n. 1, p. 23–35, 2017.

ZHOU, C. H.; KEELING, J. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology. **Applied Clay Science**, v. 74, p. 3–9, 2013.

ZHOU, T. et al. Multifunctional nanocomposite based on halloysite nanotubes for efficient luminescent bioimaging and magnetic resonance imaging. **International Journal of Nanomedicine**, v. 11, p. 4765–4776, 2016. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5034929/>>. Acesso em: 23 jun. 2020.

## ANALYSIS OF THE EFFECTIVENESS OF DISTANCED LEARNING STRATEGIES FOR NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY SUBJECTS APPLIED TO HEALTH SCIENCES

*Data de submissão: 25/07/2020*

*Data de aceite: 18/10/2020*

### **Jackeline Neres Bellucci**

University of Brasília (UnB),  
Faculty of Education (FE)

Brasília, Distrito Federal (DF), Brasil.

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/9519762291573941>

### **Felipe Silva Bellucci**

Ministério da Ciência,  
Tecnologia e Inovações (MCTI)

Brasília, Distrito Federal (DF), Brasil.

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/5606324184113459>

### **Gilberto Lacerda Santos, corresponding author**

University of Brasília (UnB), Faculty of Education  
(FE)

Brasília, Distrito Federal (DF), Brasil.

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2662302146560805>

**ABSTRACT:** The formation and training of society have been strongly impacted by digital technologies of information, communication and expression (TICE), a fact that has been emphasized in moments of health crises, such as that of COVID-19. Nevertheless, the development of more effective distance education (EaD) methodologies, capable of addressing highly complex issues such as nanoscience and

nanotechnology (N&N), and fields that need a more experimental approach, such as engineering and health sciences, remains challenging. This work presents the results of the application of a fully EaD course, which addressed topics of Nanoscience and Nanotechnology applied to Health Sciences, using three methodological variations and comparing their results in order to suggest the most efficient strategy. The course was structured in six thematic modules, provided to more than 300 students, from different levels and backgrounds. From the standpoint of provenance and predominance, as expected, the highest percentage of interested parties in the topic came from the field of health sciences. The main assessment was the Success Index, whose results suggest that the use of a methodological variation associated with the use of more traditional resources, such as informative texts and articles, was the most successful. The results of the study suggest that it is possible to approach complex themes such as N&N applied to Health Sciences, using fully distant education strategies, as well as indicating that there are more effective methodological variations in this subject.

**KEYWORDS:** Nanoscience and Nanotechnology; Distance Education; Health Sciences; and Methodological Strategies.

## ANÁLISE DA EFICÁCIA DE ESTRATÉGIAS DE ENSINO TOTALMENTE A DISTÂNCIA PARA TÓPICOS DE NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA APLICADOS ÀS CIÊNCIAS DA SAÚDE

**RESUMO:** A formação e capacitação da sociedade têm sido fortemente impactada pelas tecnologias digitais de informação, comunicação e expressão (TICE), fato que ficou evidenciado em momentos de crise sanitária, como a do Covid-19. No entanto, segue desafiador o desenvolvimento de metodologias de Educação a Distância (EaD) mais eficazes, capazes de abordar temas complexos, como a Nanociência e a Nanotecnologia (N&N), e as áreas que precisam de maior abordagem experimental, como as engenharias e as ciências da saúde. Este trabalho apresenta os resultados da aplicação de um curso totalmente EaD, que abordou tópicos de Nanociência e Nanotecnologia aplicadas às Ciências da Saúde, utilizando três variações metodológicas e comparando seus resultados para sugerir a estratégia mais eficiente. O curso foi estruturado em seis módulos temáticos e ofertado a mais de 300 estudantes, de diferentes níveis e procedências. Do ponto de vista da procedência e predominância, como esperado, o maior percentual de interessados no tema foi proveniente da área de ciências da saúde. O principal avaliado foi o Índice de Sucesso, cujos resultados sugerem que a utilização de uma variação metodológica associada a utilização de recursos mais tradicionais, como textos informativos e artigos, foi a mais exitosa. Os resultados do estudo sugerem que é possível abordar temas complexos como a N&N aplicada às Ciências da Saúde utilizando estratégias educacionais totalmente a distância, bem como indicam que há variações metodológicas mais eficazes para a temática.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanociência e Nanotecnologia; Educação a Distância; Ciências da Saúde; e Estratégias Metodológicas.

## ANÁLISIS DE LA EFECTIVIDAD DE ESTRATEGIAS DE EDUCACIÓN A DISTANCIA PARA LOS TEMAS DE NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA APLICADOS A LAS CIENCIAS DE LA SALUD

**RESUMEN:** La formación y calificación de la sociedad ha sido fuertemente impactada por las tecnologías digitales de información, comunicación y expresión (TICE), un hecho que se evidenció en momentos de crisis de salud, como el de Covid-19. Sin embargo, el desarrollo de metodologías de educación a distancia (DE) más efectivas, capaces de trabajar con temas complejos, como la nanociencia y la nanotecnología (N&N), y áreas que necesitan un mayor enfoque experimental, como la ingeniería y las ciencias de la salud. Este trabajo presenta los resultados de la aplicación de un curso de educación totalmente a distancia, que abarcó temas de Nanociencia y Nanotecnología aplicados a las ciencias de la salud, utilizando tres variaciones metodológicas y comparando

sus resultados para sugerir la estrategia más efectiva. El curso se estructuró en seis módulos temáticos y fue presentado a más de 300 estudiantes, de diferentes niveles y formaciones. Desde el punto de vista del origen y formación, como esperado, el mayor porcentaje de personas interesadas en el tema provino del área de las ciencias de la salud. El principal parámetro evaluado fue el Índice de éxito, cuyos resultados sugieren que la utilización de una variación metodológica asociada con el uso de recursos más tradicionales, como textos y artículos informativos, fue el más exitoso. Los resultados del estudio sugieren que es posible abordar temas complejos como las N&N aplicadas a las Ciencias de la Salud, utilizando estrategias educativas a distancia, así como sugieren que existen variaciones metodológicas más efectivas para el tema.

**PALABRAS CLAVE:** Nanociencia y Nanotecnología; Educación a Distancia; Ciencias de la Salud; y Estrategias Metodológicas.

## 1 . INTRODUCTION

For author Kenski (2012), distance education is not only an exclusive self-learning process, but mainly a method of education that allows individual management of space and time, so that students access the content and have the opportunity to seek learning in an individualized way, respecting their pace and limitations. In Brazil, there is an aging population, an increase in the middle class and a greater interest in schooling, therefore EaD appears as a great option for mass reach, reduced costs, as well as encountering a fertile environment in the Z generation individuals, digital natives born since 2000, and in the process of massification of Internet access in Brazil (IPEA, 2015).

Among the key advantages of this sort of education is the flexibility of time and place of learning, elimination of commuting time to traditional education venues, and an increase in the number of students per class. In distance education, the learning process is mainly built by the student himself; in other words, he becomes the main actor of knowledge, relying on the teacher as a mediator of this process, contributing to the learning to be highly effective (LACERDA SANTOS, 2014). Nevertheless, major challenges are still being overcome – including the improvement of teaching methodologies, the assessment of the teaching-learning process – and, more importantly, the wide-ranging extension of this sort of education to subjects of greater complexity and abstraction, such as: Health Sciences, Nanoscience and Nanotechnology and their interfaces (MCNEW *et al.*, 2016).

Nanoscience and Nanotechnology (N&N) are emerging, cross-sectional and interdisciplinary fields for the study and application of materials with a dimensional scale of the order of nanometers ( $1 \times 10^{-9}$  m) (MULVANEY, 2015). Specifically, Nanoscience studies the phenomena and their influence on the properties

of materials at the nanoscale, whereas Nanotechnology delves into the knowledge resulting from Nanoscience to create structures, devices, and systems that exhibit new properties and functions due to the dimensional scale used (BELLUCCI, F., 2008). N&N studies are currently fostering major scientific breakthroughs and new ways to understand and create materials, devices, and systems. New generations of materials are under development and improvement, such as nanoparticles, thin films, and nanocomposites, with applications in the fields of electronics, telecommunications, computing, and biotechnology (MCNEW *et al.*, 2016).

Technological and innovative applications related to N&N in sciences are mainly centered on the diagnosis of differentiated diseases and cells, more precise therapy, prevention of extraordinarily complex diseases, understanding of biological mechanisms, and development of cosmetic and cosmeceutical products. Therefore, health professionals must become familiar with drug-delivery concepts, hyperthermia treatments, nanobiosensors, among others, thus being able to provide their patients with new treatment options and provide better health actions (FECYT, 2009). However, analyses and discussions on the use of fully distant education actions of the subject “Nanoscience and Nanotechnology Applied to Health Sciences” are still scarce in scientific literature.

The main objective of this multidisciplinary study was to suggest the possibility and potentiality of using the modality of distance education for complex and multidisciplinary themes, specifically Nanoscience and Nanotechnology applied to health sciences, specially developing a teaching action in this subject using 03 different educational strategies based on EaD and comparing their results in order to suggest the most efficient strategy. It must be mentioned that this work is part of the studies carried out by the first author during her master’s degree, and the other results of the study can be found at (BELLUCCI, J., 2016).

## 2 . METHODOLOGICAL APPROACH

**Research Method:** With the intent to gather information and conduct the construction of the stages of this work, a comparative study was adopted. The comparative method is concerned with the search for systemic patterns, convergences, and divergences of phenomena between two or more sample groups. It scrutinizes similarities and differences between different types of groups, not necessarily of the same nature, contributing to a better understanding of the relationship and temporal evolution of the groups. In this method, the researcher attempts to ascertain the cause or reason that justifies the existence of differences in the behavior or condition of groups of individuals or sample spaces (LAKATOS; MARCONI, 2007).

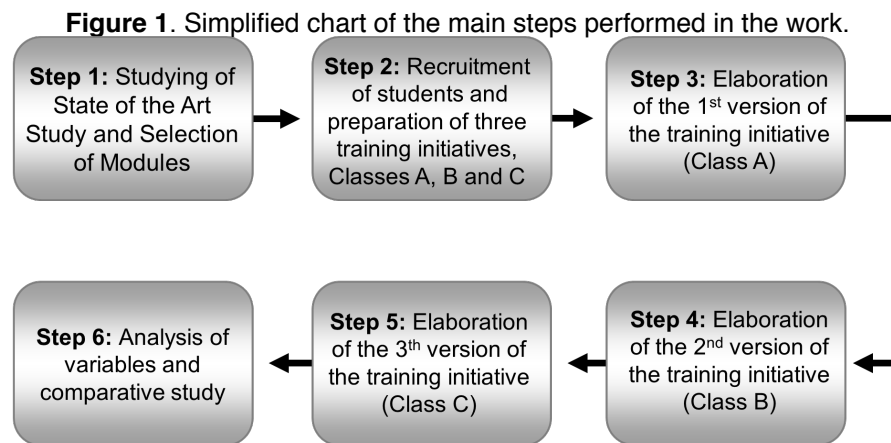
**Ethical Procedure:** Before starting the project, the research plan was submitted and obtained approval from the Research Ethics Committee of the Faculty of Health, University of Brasilia (CEP-FS / UnB), according to the National Health Council resolution (CNS) n° 466/2012, under Number: 010355/2015 and the project identifier CAAE n° 41860815.0.0000.0030.

**Teaching Action:** With the intent to select a statistically significant sample of students/cursors for the study, 311 students were enrolled for free in the course entitled “Topics of Nanoscience and Nanotechnology Applied to Health Sciences”. The students were then divided into 03 classes (A, B, and C) the same content was worked on by all classes, albeit with different methodologies. In class A, the methodology was based exclusively on articles and informative texts. In class B, the methodology was centered on technical videos. In class C, the methodology was based on video lectures recorded specifically for the course. It should be emphasized that the 03 versions of the course were conducted fully EaD, in the Learning Platform of the UnB MOODLE environment.

**Course Composition:** The teaching action integrated six finalist modules of the course and one evaluation module. Module 1 – General Aspects of Nanoscience and Nanotechnology; Module 2 – Consolidated Applications in Nanoscience and Nanotechnology; Module 3 – Nanomaterials Designed for Drug-Delivery Type Systems; Module 4 – Nanoscience Applied to Cancer Technology, Oncology, and Radiology; Module 5 – Nanomaterials Applied as Biomaterials and Nanobiosensors; Module 6 – Perspectives on the Use of Nanobiomachines and Nanobatteries in Health Sciences; and Module 7 – Final Evaluation.

**Mention System of the University of Brasília:** The following is registered: (i) SS – Superior (9.0 to 10.0); (ii) MS – Upper middle (7.0 to 8.9); (iii) MM – Middle (5.0 to 6.9); (iv) MI - Lower middle (3.0 to 4.9); (v) II – Lower (0.1 to 2.9); (vi) SR - No performance (zero). The mentions for approval are SS, MS and MM, whereas the mentions MI and II refer to those not approved and, finally, the mention SR is attributed to failure due to absences, when the student did not attend at least 75% of the classes.

**Variables Analyzed in the Comparative Study:** At the end of the three teaching actions, it was conducted a comparison of parameters, their characteristic values and the influence of their variation on the students’ teaching-learning process. The parameters analyzed were: (i) Target Audience Reached by the Actions and (ii) Parameter Success Index. The other variables assessed in the complete study are mentioned and discussed in (BELLUCCI, J., 2016). Figure 1 reveals an organization chart of the main steps developed in the work from the State-of-the-Art multidisciplinary study to the analysis of the results.



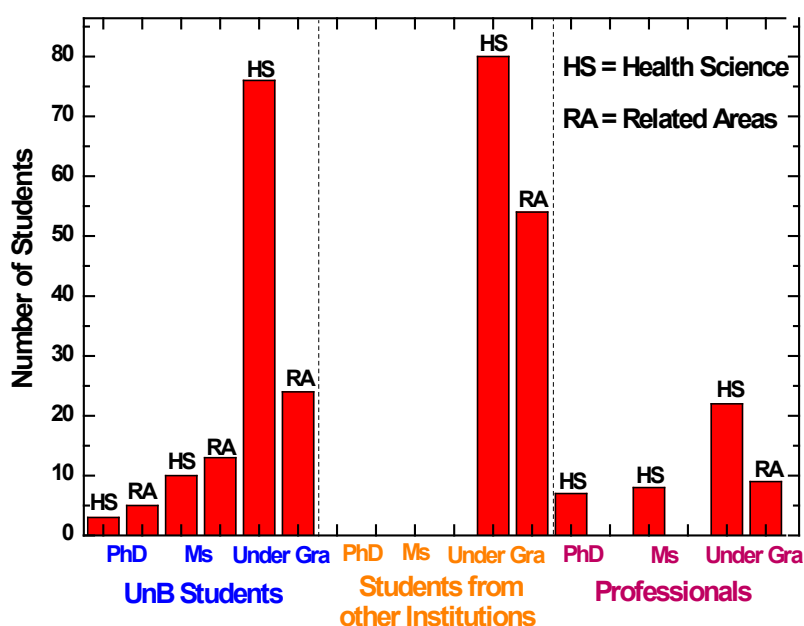
Source: Own Author.

### 3 . RESULTS AND DISCUSSIONS

#### 3.1 Analysis of the Target Audience Reached by the Actions

Understanding the students’ origin, educational background, and field of interest simplifies the process of delivery and adding value, while also facilitating the understanding of the results obtained. Therefore, Figure 2 reveals the distribution of students enrolled in the course “Topics of Nanoscience and Nanotechnology Applied to Health Sciences” by origin, level of education, and area of operation, while Table 1 enlists the percentage related to the distribution. As expected, the columns connected to graduation stand out from the others in both complex and contemporary themes, such as N&N and its interfaces with Health Sciences.

**Figure 2.** Distribution of students enrolled in the course by origin, education background, and field. As expected, the columns related to the level of education stand out.



Source: Own Author.



**Table 1.** List of the absolute number and percentage of students enrolled in the educational action by origin, education background and main area.

Origin	Education Background	Main Area	# of Students	Percentage (%)
UnB Students	PhD	Health Science	3	1.0%
		Related Areas	5	1.6%
	Master	Health Science	10	3.2%
		Related Areas	13	4.2%
	Under graduation	Health Science	76	24.4%
		Related Areas	24	7.7%
Students from other institution	PhD	Health Science	0	0
		Related Areas	0	0
	Master	Health Science	0	0
		Related Areas	0	0
	Under graduation	Health Science	80	25.7%
		Related Areas	54	17.4%
Professionals	PhD	Health Science	7	2.3%
		Related Areas	0	0
	Master	Health Science	8	2.6%
		Related Areas	0	0
	Under graduation	Health Science	22	7.1%
		Related Areas	9	2.9%
<b>Number of Students</b>			<b>311</b>	<b>100%</b>

Source: Own Author.

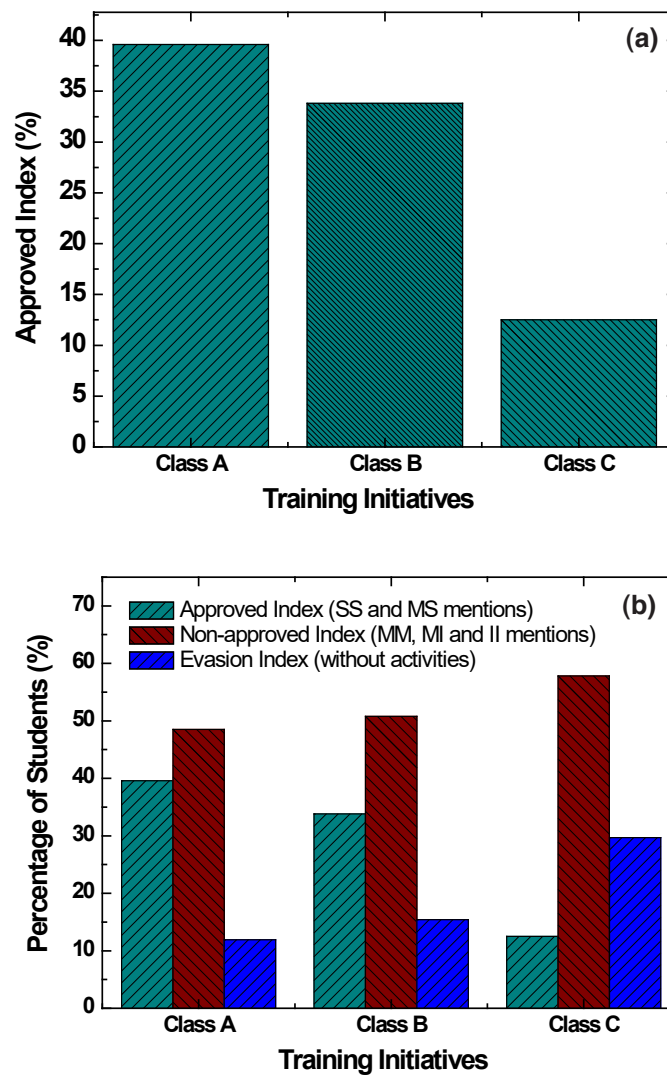
Multidisciplinary research initiatives in N&N have substantially increased in recent years. Nevertheless, the reflective actions on the teaching-learning process in the subject continue to be scarcely debated. In this regard, Figure 2 and Table 1 disclose the quantitative results referring to the number of students enrolled in N&N teaching actions, distributed according to the institutional origin, level of education, and field. The most significant target audience was undergraduate students from outside the UnB in the field of health sciences (25.7%). As expected, given the specificity of the topics addressed in the course, most of the interested parties have originated from the field of health sciences and related areas. Reports forwarded by the students revealed that the subject is regarded as having the potential to revolutionize the theme in health-related treatments. Nevertheless, due to the timeliness and cross-sectional nature of the N&N theme, there was a considerable number of interested people from other fields of knowledge.

### 3.2 Analysis of the Parameters Success, Failure and Evasion Indexes

Generally speaking, the main indexes assessed by managers and teachers of a given education field in face-to-face or remote education are the success, failure, and evasion indexes. These are associated, among many factors, to the application's effectiveness and the quality of the course and socio-cultural factors. Figure 3 (a)

presents the percentage values calculated for the Success or Approved Index (SS and MS Mentions), whereas (b) shows the comparison between the percentage values calculated for the Success or Approved, Failure or Non-approved Index (MM, MI and II Mentions) and the Evasion Index (SR Mention - Dropouts without Activities) for the three education actions in the fully EaD modality applied to classes A, B and C. Table 2 shows the absolute and percentage values for the aforementioned Indexes, referencing the mentions and equivalences in grades attained by the students/students.

**Figure 3.** (a) Percentage of success or approved index (SS and MS mentions) and (b) comparison between success or approved, failure or non-approved indexes (MM, MI and II mentions) and evasion (without activities) for teaching actions applied to classes A, B and C.



Source: Own Author.

**Table 2.** List of absolute values (frequency) and percentages associated with success, failure, and evasion indexes of education actions in the fully EaD modality, applied to classes A, B, and C.

Training Initiatives	Approved Index (SS and MS mentions)		Non-approved Indexes (MM, MI and II mentions)		Evasion Index (without activities)	
	f	(%)	f	(%)	f	(%)
<b>Class A</b>	40	39.6	49	48.5	12	11.9
<b>Class B</b>	22	33.8	33	50.8	10	15.4
<b>Class C</b>	8	12.5	37	57.8	19	29.7

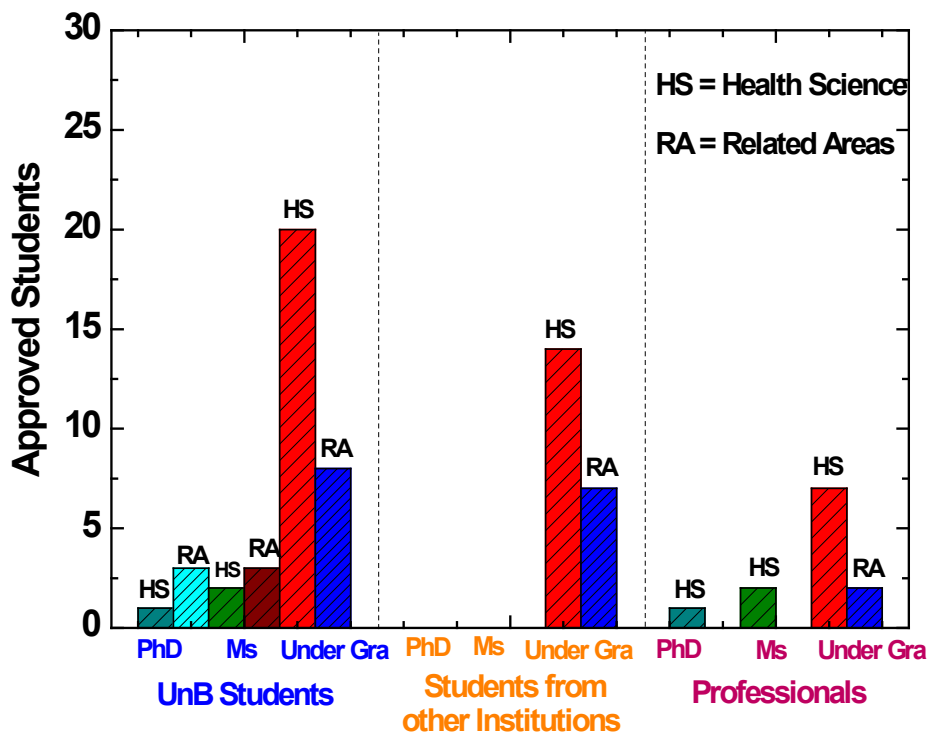
Source: Own Author.

According to Figure 3 (a) and Table 2, the highest value obtained for the parameter success index was equal to 39.6% (Class A), whereas the lowest value was equal to 12.5% (Class C). The difference between the highest and lowest value is approximately 27.1%. It should also be mentioned that the values obtained for this parameter decrease with the type of action performed. In Figure 3 (b), it is seen that the highest value obtained for the parameter failure index was equal to 57.8% (Class C), whereas the lowest value was equal to 48.5% (Class A). For the evasion index parameter, it should be emphasized that Class C obtained the highest value (29.7%) in this index, while Class A had the lowest value (11.9%). For the teaching activities conducted in this study, it is important to point out that the average success index obtained was higher than 28%. Based on the scientific literature, the success index in actions regarding the EaD modality, in the most diverse subjects, is found to be in the range between 10 and 25% (ABED, 2015). Therefore, the average success index obtained is consistent with the values reported in the literature. Based on the success index parameters, success stratification index, the methodology that proved to be most effective was the one based fundamentally on written content (Class A), which was technically based on less interactive and more conceptual activities. The main factors associated with these results are discussed in (BELLUCCI, J. 2016).

### 3.3 Correlation of Indexes with the Origin of the Students

When attempting to find a correspondence between the parameters success, failure, and evasion indexes, and the origin of the course participants by origin (UnB students, external UnB students, and professionals), level of education (Ph.D., master's degree and undergraduate) and field (health sciences and related areas), may point to factors and indications that acted decisively to verify the values observed. Figure 4 presents the percentage values calculated for the Success Index or Approved Index by the origin of the course participants, for the three fully EaD teaching actions applied to classes A, B, and C. Table 3 lists the absolute values associated to the Success, Failure and Evasion Indexes, by origin, level of education and field, of the teaching activities.

**Figure 4:** The percentage values calculated from the Success or Approved by the origin of the students for the three teaching actions fully encompassed in the EaD modality, applied to classes A, B, and C. Source: Own Author.



**Table 3.** It presents the absolute values associated with the Success Index by origin, level of education, and field, of the three teaching actions fully encompassed in the EaD modality.

Origin	Education Background	Main Area	Approved Index	Percentage (%)
UnB Students	PhD	Health Science	1	33%
		Related Areas	3	60%
	Master	Health Science	2	20%
		Related Areas	3	23%
	Under graduation	Health Science	20	26%
		Related Areas	8	33%
Students from other institution	PhD	Health Science	0	0%
		Related Areas	0	0%
	Master	Health Science	0	0%
		Related Areas	0	0%
	Under graduation	Health Science	14	18%
		Related Areas	7	13%
Professionals	PhD	Health Science	1	14%
		Related Areas	0	0%
	Master	Health Science	2	25%
		Related Areas	0	0%
	Under graduation	Health Science	7	32%
		Related Areas	2	22%
<b>Number of Students</b>			<b>70</b>	<b>23%</b>

Source: Own Author.

According to Figure 4 (a) and Table 3, the highest number of approved course participants reveals a graduation level in the field of health sciences. This pattern was repeated for the three classes of origin, UnB students (20), UnB external students (14), and professionals (07). The lower quantitative value of approved students reveals the Ph.D. level in the field of health sciences from UnB (01) and professionals (01). There were no approved UnB external students in the course. Of the students approved by UnB, most (29%) are graduated in health sciences. This value has a justification, since the largest number of students enrolled had this profile – undergraduate students – and, in general, with greater availability to invest in complementary courses, while also having more interest in training based on current topics. Regarding the non-approved students (failure) in the three teaching actions (total of 119), about 90% are students in different levels and only 11% are professionals. Of the non-approved internal and external students, the majority (80%) are graduates. This figure may have a justification, given that the largest number of students enrolled had this profile and, in general, they are more prone to not managing their time properly and struggle more with multidisciplinary and complex subjects. Key factors for the student enrollment have been studied by several authors, such as Law *et al.* (2019).

#### 4 . CONCLUSIONS

In recent years, the popularization and propagation of digital technology have vastly transformed society, while bringing changes in individuals' personal and professional lives. Due to its strengths, such as time flexibility, low cost *per capita*, absence of geographical boundaries, the possibility of providing a large number of vacancies, among others, EaD has been expanding its insertion in society and complementing the learning methods and access to knowledge. As we speak, multidisciplinary and complex subjects, such as N&N, have begun to be disseminated through these teaching actions. The effect of different methodologies fully encompassed in EaD in the students' performance was tested, through the development and application of a technological extension course, with 40 hours, addressing Topics of Nanoscience and Nanotechnology Applied to Health Sciences. Three methodological approaches for the same course were developed and applied in 03 classes (A, B, and C). Among the main results attained in the work, the following should be underlined: (i) the most expressive target audience was undergraduate students from UnB in the field of health sciences (25.7%); (ii) the parameter "Success or Approved Index" had a higher evaluation for Class A (39.6%), while Class C exhibited the lowest value (12.5%) and, therefore, Class A presented the lowest value of "Failure or Non-Approved Index"; and (iv) for the correlation of the "Success, Failure and Evasion" Indexes, regarding the students' origin, the undergraduate students in the field of health sciences were the ones with the best performance overall.. With the results, the use of distant learning methodologies is effective for the teaching of complex subjects, such as N&N applied to health sciences, and that the predominant

methodology in the teaching possesses a strategic role in the learning process of individuals and the most effective methodology studied (A, B and C) was based exclusively on articles and informative texts.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are thankful to the Brazilian agencies that promote research, particularly CAPES (Social Demand Scholarship) for its financial support and the Post-Graduate Programs in Education (PPGE) and Nursing (PPGENF), both from UnB.

## REFERENCES

- BELLUCCI, F. S. **Caracterização Dielétrica de Partículas Nanométricas e Nanoestruturadas de Óxido de Niobato da Família Tetragonal Tungstênio Bronze com Estequiometria  $KSr_2Nb_5O_{15}$** . 2008. 158f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2008.
- BELLUCCI, J. N. **Comparative Effectiveness of Distance Educational Methods for Nanoscience and Nanotechnology Topics, Applied to the Study of Health Sciences and Nursing**. 2016. 124p. Dissertation (Master Degree in Nursing) – Department of Nursing, Faculty of Health Sciences, University of Brasília, Brasília, 2016.
- FECYT - Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología. Unidad Didáctica Nanociencia y Nanotecnología. **Entre la ciencia Ficción del Presente y la Tecnología del Futuro**. Gobierno de España. Ministerio de Ciencia y Innovación. 2009. Available at: <<http://www.fecyt.es>>. Accessed on: 05 jul. 2020.
- Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea). **Megatendências Mundiais 2030: o que Entidades e Personalidades Internacionais Pensam Sobre o Futuro do Mundo? Contribuição para um Debate de Longo Prazo para o Brasil**. Organizadora: Elaine C. Marcial. – Brasília: Ipea, 2015. 175 p. Available at: <[http://www.ipea.gov.br/portal/index.php?option=com\\_content&view=article&id=26450](http://www.ipea.gov.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=26450)>. Accessed on: 04 jul. 2020.
- KENSKI, V. M. **Educação e Tecnologias: o Novo Ritmo da Informação**. Campinas: Editora Papirus. 2012. 141 p.
- LACERDA SANTOS, G. **Educação a Distância na Formação Profissional Continuada de Professores da Educação Básica: Analisando Contratos e Destratos Didáticos a Partir de um Estudo de Caso**. Educar em Revista. 2014; v. 52, p. 275-290. Available at: <<https://doi.org/10.1590/0104-4060.36096>>. Accessed on: 05 jul. 2020.
- LAKATOS, E. M.; MARCONI, M. de A. **Fundamentos de Metodologia Científica**. 6. ed. 5. reimp. São Paulo: Atlas, 2007.
- LAW, K, M. Y; GENG, S.; LI, T. **Student Enrollment, Motivation and Learning Performance in a Blended Learning Environment: The Mediating Effects of Social, Teaching, and Cognitive Presence**. Computers & Education. 2019; v.136, p. 1-12. Available at: <<https://doi.org/10.1016/j.compedu.2019.02.021>>. Accessed on: 05 jul. 2020.
- MCNEW, R. E. *et al.* **Distance Education Programs: The Technical Support to Be Successful**. Studies in Health Technology and Informatics. 2016; v. 225, p. 987-988. Available at: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27332445>>. Accessed on: 06 jul. 2020.
- MULVANEY, P. **Nanoscience vs Nanotechnology-Defining the Field**. ACS Nano, v. 9, n. 3, p. 2215-2217, 2015. Available at: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnano.5b01418>>. Accessed on: 06 jul. 2020.

## SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS NANOESTRUTURADAS OCAS

*Data de submissão: 25/07/2020*

*Data de aceite: 18/10/2020*

### **Marcos Augusto Lima Nobre**

Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista – FCT/UNESP, Departamento de Física, Presidente Prudente – SP,  
<http://orcid.org/0000-0003-4843-3975>

### **Felipe Silva Bellucci**

Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI)  
Brasília, Distrito Federal (DF), Brasil.

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/5606324184113459>

### **Silvania Lanfredi**

Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista – FCT/UNESP, Departamento de Química e Bioquímica, Presidente Prudente – SP  
<http://lattes.cnpq.br/0239752189917951>

**RESUMO:** Uma parte da nanotecnologia é função da síntese de novos materiais com partículas em escala nanométrica. Nanopartículas podem unir-se de forma química formando nanoestruturas. Se a nanoestrutura permanece no intervalo de 1 a 100 nm, têm-se nanopartículas nanoestruturadas. Tais nanoestruturas podem ser ocas, baixa densidade, como função do material e método de preparação, como alguns titanatos sintetizados pelo método de spray

pirólise. As variáveis que afetam a preparação de nanoestruturas ocas de titanato de cálcio são analisadas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanotecnologia, nanoestruturas, nanopartículas nanoestruturadas, nanopartículas ocas.

### CHEMICAL SYNTHESIS OF HOLLOW NANOSTRUCTURED NANOPARTICLES

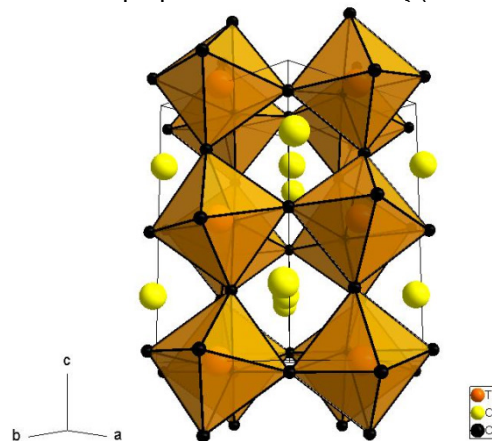
**ABSTRACT:** A part of the nanotechnology is function of both method of synthesis and type of oxide materials with size particle belong to nanometric scale. Nanoparticles can be joined in a chemical way resulting in the nanostructures. Such nanoparticles nanostructured can reach low density material due mass distribution in a shell type structure with hollow characteristic, which are function of the synthesis method and compound, as example calcium titanate synthesized by Spray Pyrolysis method. The variables that affect the preparation de hollow nanostructured nanoparticles of calcium titanate are analyzed.

**KEYWORDS:** Nanotechnology, nanostructures, nanostructured nanoparticles, hollow nanoparticles.

## 1 . INTRODUÇÃO

Os nanomateriais têm atraído atenção da área acadêmica, industrial e governamental, devido às suas excelentes propriedades elétricas, ópticas, magnéticas, catalíticas e fotocatalíticas, além do potencial disruptivo e de agregação de valor tecnológico e econômico. Dentre os nanomateriais, destaca-se aqueles de estrutura perovskita, os quais têm atraído a atenção devido grande potencial e diversidade de suas propriedades físicas e químicas, além da capacidade em acomodar uma variedade de íons de diferentes valências nos sítios A e B. A estrutura perovskita simples é representada pela estequiometria  $ABO_3$ , sendo A um cátion de tamanho grande e coordenado por 12 íons de oxigênio, enquanto B é um cátion de tamanho menor, coordenado por 6 íons de oxigênio, como mostrado na Figura 1.

**Figura 1.** Estrutura do tipo perovskita do  $CaTiO_3$  (Lanfredi et al., 2017).



Compostos de estrutura perovskita são versáteis, capazes de originar uma grande família de sólidos. Estes compostos foram inicialmente estudados devido às suas propriedades físicas como: semicondutoras, ferroelétricas, dielétricas, piroelétricas, piezoelétricas, além de serem multiferróicos, podendo ser utilizados em áreas de telecomunicações, na região de micro-ondas e satélites (Davies et al., 1997). As propriedades dielétricas/ferroelétricas (dielétrico não lineares) e semicondutoras exibem um maior potencial de aplicação envolvendo dispositivos como sensores, atuadores, memórias, transdutores, filtros e capacitores (Koduri Lopez, 2008). Ainda, compostos de estrutura perovskita têm sido utilizados como catalisadores para decomposição direta de NO e CO (Tanabe e Assaf, 2006), catalisadores para combustão de fuligem diesel (Ura et al., 2011) e na síntese de biodiesel (Suarez et al., 2011). Dentre a classe de óxidos da estrutura perovskita, destaca-se o  $CaTiO_3$ . O titanato de cálcio é um importante material, o qual é usado como base para a obtenção de novos materiais em muitos campos de pesquisa (Lee et al., 2005; Wang et al., 2005). No entanto, fatores como o processamento, estequiometria, homogeneidade química e textura podem influenciar nas suas propriedades. Assim, o controle da síntese de nanomateriais, com novas morfologias, tem recebido muita atenção.



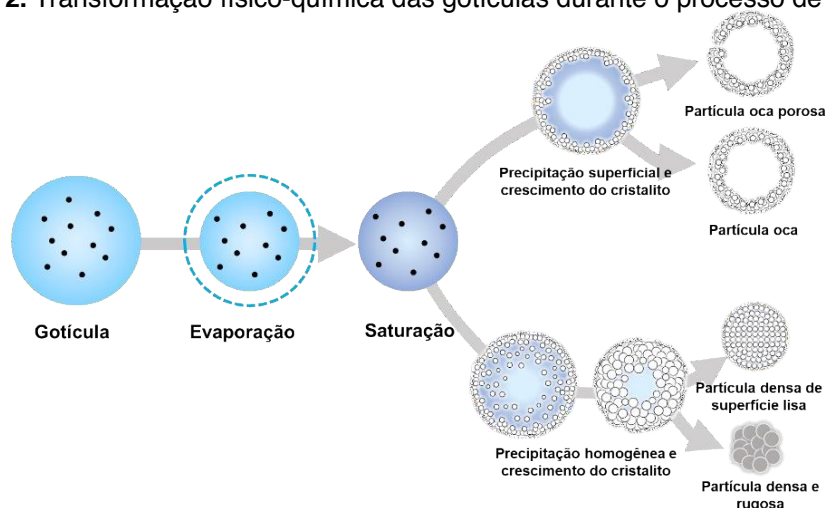
Neste trabalho, um conjunto de materiais nanométricos, baseados na estrutura hospedeira do  $\text{CaTiO}_3$ , foi sintetizado pelo método de spray pirólise. Este método permitiu obter esferas ocas nanoestruturadas com alta reprodutibilidade química e estrutural. Partículas ocas têm sido aplicadas em vários campos, sendo utilizadas na administração de medicamentos (Liu et al., 2010), como catalisadores (Arai et al., 2008) e em baterias recarregáveis (Wang et al., 2012). Devido à sua alta área superficial e porosidade, as partículas esféricas ocas receberam grande atenção na catálise. Esses materiais, com a fórmula  $\text{Ca}_{1-x}\text{K}_x\text{TiCu}_{x/2}\text{O}_3$ , onde  $x = 0, 0,2$  e  $0,3$ , foram estudados como catalisadores heterogêneos promissores na reação de transesterificação para a produção de biodiesel pela rota etílica.

## 2 . SÍNTESE DOS PÓS DE TITANATOS PELO MÉTODO DE SPRAY PIRÓLISE

O método de spray pirólise consiste na pirólise de um aerossol produzida por pulverização ultrassônica. A nebulização da solução precursora ocorre por meio da vibração ultrassônica de uma pastilha piezoelétrica direcionada a uma interface gás-líquida, cuja altura da fonte de água quente é em função da intensidade acústica. O comprimento de onda da vibração é dependente da frequência de ultrassom e das características da solução precursora (Rayleigh, 1945). O diâmetro das gotículas, formadas no processo, podem ser relacionadas com a frequência e a densidade da solução precursora. A solução, contendo os sais precursores, é atomizada e o aerossol formado é transportado pelo gás de arraste para a zona de pirólise. O processo de pirólise inicial consiste na evaporação do solvente na superfície da gotícula e saturação da solução no núcleo, resultando na precipitação do óxido na superfície. A precipitação poderá ser homogênea, com a formação de partículas densas, ou heterogênea, com a formação de partículas ocas.

A formação de partículas ocas é devido a uma pressão interna, gerada pelos gases provenientes da decomposição da solução remanescente, no interior do sistema partícula/gotícula (Cho et al., 2014). A representação do processo, desde a formação da gotícula até a etapa no qual são obtidas as partículas ocas ou densas, é ilustrado na Figura 2.

**Figura 2.** Transformação físico-química das gotículas durante o processo de pirólise.



Fonte. Autoria própria.

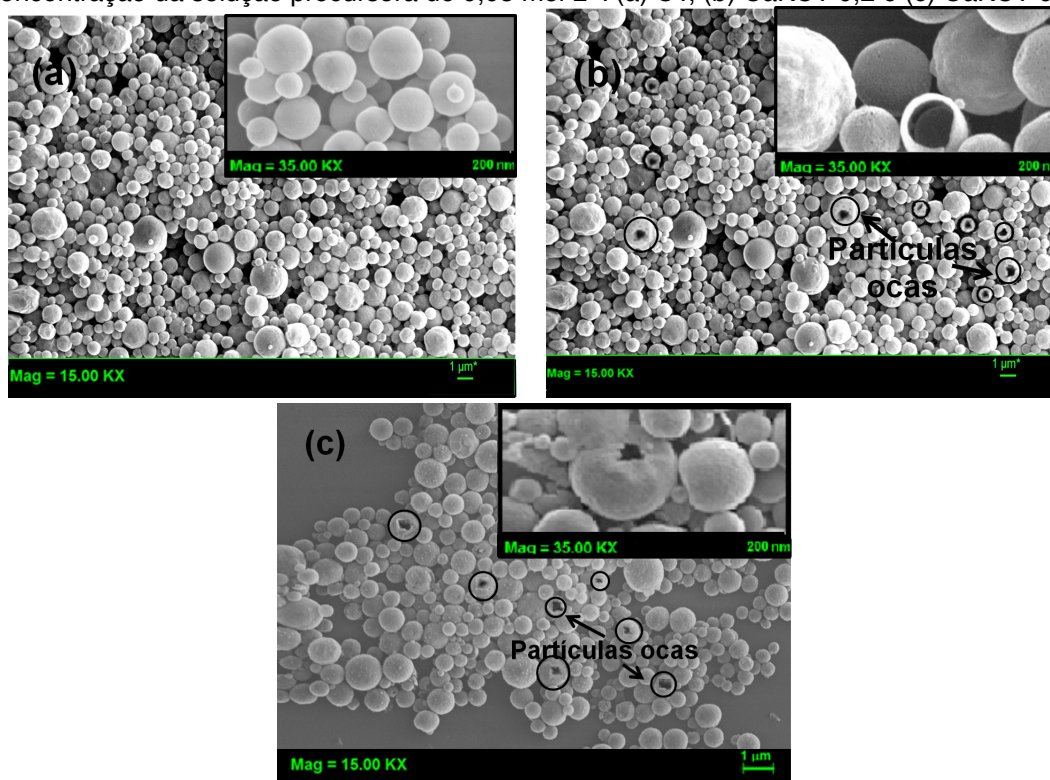
A síntese, por spray pirólise, de novos compostos, baseados em titanato de cálcio (CT) e titanato de cálcio dopado com cátions de cobre e potássio,  $\text{Ca}_{1-x}\text{K}_x\text{Cu}_{x/2}\text{TiO}_3$  (CaKCT-x), onde  $x = 0,2$  e  $0,3$ , denominadas de CaKCT-0,2 e CaKCT-03, respectivamente, foram otimizadas variando-se a concentração da solução precursora e a temperatura do forno, mantendo fixas a velocidade do fluxo de ar e a frequência de vibração do ultrassom. As soluções precursoras foram preparadas a partir da mistura estequiométrica de isopropóxido de titânio ( $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ , 97% Aldrich) com ácido cítrico monohidratado, ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 99.5% Nuclear) e nitrato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 99.0% Reagen). A solução de titânio foi preparada a partir da reação de ácido cítrico e isopropóxido de titânio na razão molar 3:1 com aquecimento a  $70^\circ\text{C}$ . As concentrações investigadas foram  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . As soluções foram atomizadas por um gerador de ultrassom a alta frequência (1,7 Mhz). O aerosol gerado foi transportado para um forno tubular de 60 mm em diâmetro e 1000 mm de comprimento, usando um gás de arraste constituído de  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  com velocidade de fluxo  $3 \text{ L.mim}^{-1}$ . O forno foi programado para as temperaturas entre  $750^\circ\text{C}$  e  $850^\circ\text{C}$ . Diferentes experimentos foram realizados a fim de quantificar a influência dos parâmetros como a concentração da solução precursora e a temperatura do forno.

### 3 . ANÁLISE DA MORFOLOGIA DOS PÓS

Uma análise da morfologia dos pós de CT, CaKCT-0,2 e CaKCT-0,3, em função de alguns parâmetros de processamento, foi realizada a partir da Microscopia Electrónica de Varredura (MEV) e da Microscopia Electrónica de Transmissão (MET).

A Figura 3 mostra as micrografias dos pós de CT, CaKCT-0,2 e CaKCT-0,3 sintetizados a  $850^\circ\text{C}$ , com concentração da solução precursora de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Figura 3.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós obtidos a 850°C, com concentração da solução precursora de 0,05 mol L<sup>-1</sup>: (a) CT, (b) CaKCT-0,2 e (c) CaKCT-0,3.



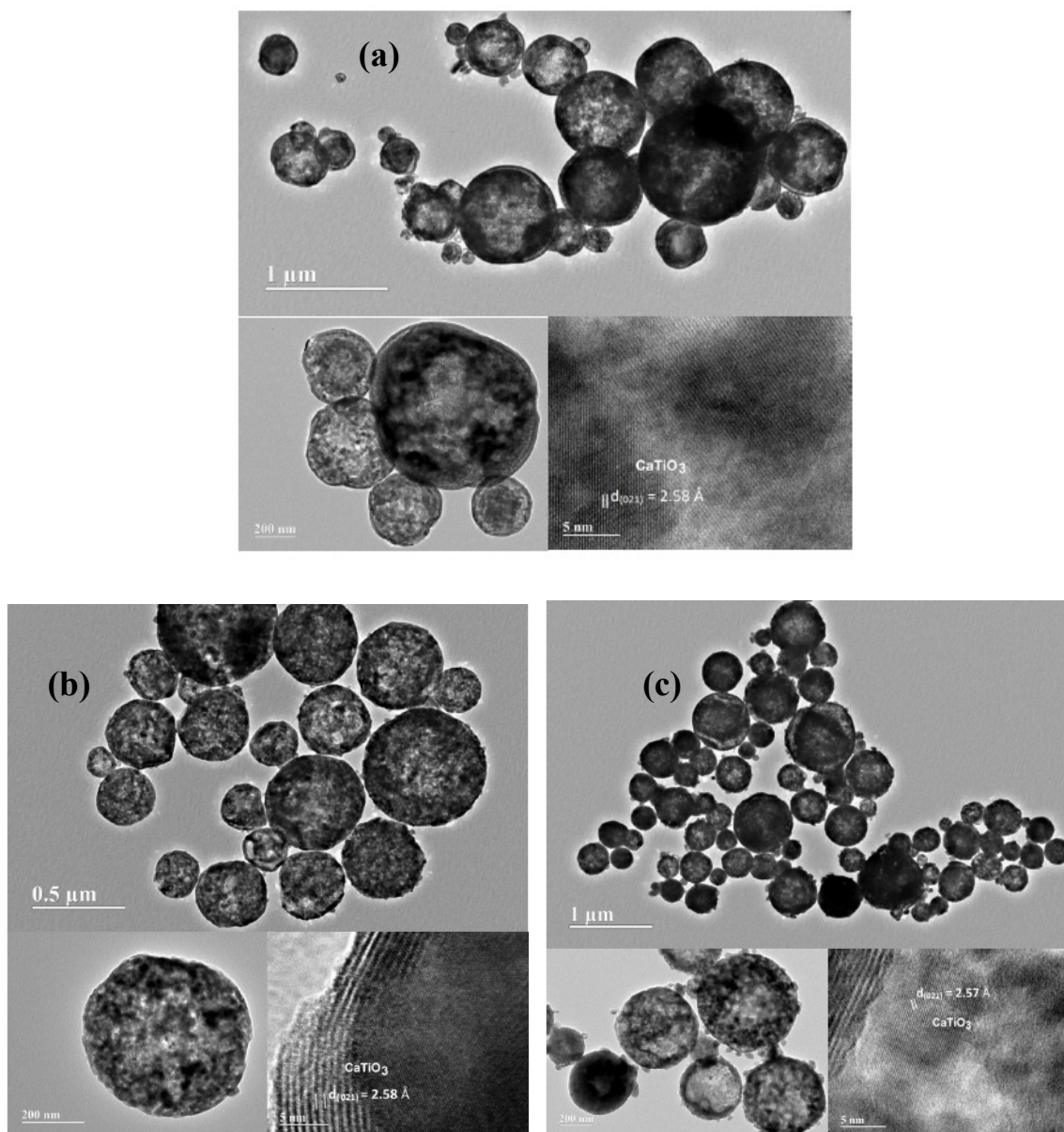
As micrografias obtidas pelo método de spray pirólise exibem partículas nanométricas de forma esférica e superfície rugosa. Algumas partículas exibem apenas uma casca. A formação de partículas ocas pode estar associada ao processo de pirólise. A degradação da matéria orgânica dos reagentes de partida, durante o tratamento térmico, pode levar à formação de gases e a um aumento da pressão dentro do sistema de casca / gota formado, produzindo uma estrutura oca com porosidade.

Comparando os pós CaKCT-x, onde  $x = 0,2$  e  $0,3$ , pode-se observar que o aumento no valor  $x$  também mostrou uma alteração na superfície das partículas. Para os pós CaKCT-0,2 e CaKCT-0,3, uma parte das partículas é oca. No entanto, para os pós de CaKCT-0,3, as partículas mostram uma superfície mais rugosa e uma grande parte deles apresenta uma camada de sal na superfície. Este fenômeno sugere que a estequiometria modifica a superfície da partícula. Este aspecto pode ser visualizado a partir da microscopia eletrônica de transmissão (MET), mostrado na Figura 4.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostram que o aumento do valor  $x$  observa-se um aumento de massa das partículas, as quais cristalizam e tendem a aglomerar-se, formando partículas com cristais múltiplos, como mostrado nas imagens de MET da solução sólida CaKCT-0,3 (Fig. 4 (c)). Neste caso, a evaporação do solvente conduz a um gradiente de concentração do sal precursor. Quando a concentração da solução precursora excede o limite de solubilidade, o precursor precipita na superfície da gota.

A precipitação ocorre devido à rápida evaporação do solvente, enquanto a difusão do solvente é muito mais lenta. Esta tendência resulta em poros e subsequente em uma crosta oca, e adicionalmente, em um aumento na rugosidade das partículas. Desta forma, entre os parâmetros analisados no método de spray pirólise, a concentração da solução tem uma influência importante na esfericidade e na rugosidade das partículas, bem como no tamanho das partículas e na distribuição do tamanho das partículas. O plano cristalino indexado nas imagens de MET foi o (021), associado à estrutura  $\text{CaTiO}_3$  de simetria ortorrômica.

**Figure 4.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET): (a) pós de CT, (b) pós de CaKCT-0,2 e (c) pós de CaKCT-0,3 obtidos a partir da concentração inicial de solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  a  $850^\circ\text{C}$ .



## 4 . CONCLUSÃO

Recentes esforços, na síntese de nanomateriais, levam à preparação de materiais com diferentes morfologias. Dentre elas, a obtenção de partículas ocas nanoestruturadas pode ser um avanço para o desenvolvimento de novas propriedades e aplicações da nanotecnologia como, por exemplo, nas áreas de catalisadores, pigmentações especiais e liberação controlada de substâncias.

## 5 . LABORATÓRIO DE COMPÓSITOS E CERÂMICAS FUNCIONAIS – LACCEF-FCT-UNESP

Os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos em pesquisas científicas realizadas no Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF, da Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP, em Presidente Prudente, Estado de São Paulo, Brasil. O Laboratório, fundado em 2002 e coordenado pelos dois principais autores deste capítulo, recebeu investimentos da ordem de R\$ 3 milhões das principais agências de fomento do país e possui infraestrutura única para síntese, caracterização e modulação de propriedades da matéria na escala nanométrica. Nos últimos anos, o LaCCeF serviu de base para a formação de recursos humanos especializados, com destaque para os mais de 100 pesquisadores formados, nos mais diversos níveis.

## REFERÊNCIAS

ARAI, T. et al. Cu-doped ZnS hollow particle with high activity for hydrogen generation from alkaline sulfide solution under visible light. **Chemistry of Materials**, v. 20, p.1997–2000, 2008.

CHO, J. S. et al. Effect of grain size and density of spray-pyrolyzed hydroxyapatite particles on the sinterability of hydroxyapatite disk. **Ceramic International**, v. 40, p. 6691–6697, 2014.

DAVIES, P. K.; TONG, J. Z.; NEGAS, T. Effect of ordering-induced domain boundaries on low-loss  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{BaZrO}_3$  perovskite microwave dielectrics, **Journal of American Ceramic Society**, v. 80, p.1727-1740, 1997.

KODURI, R.; LOPEZ, M. Influence of Mn on dielectric and piezoelectric properties of A-site and B-site modified PLZT nano-ceramics for sensor and actuator applications, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 19, p. 669-675, 2008.

LANFREDI, S.; STORTI, F.; SIMÕES, L.P.M.; DJURADO, E.; NOBRE, M.A.L. Synthesis and structural characterization of calcium titanate by spray pyrolysis method, **Materials Letters**, v. 201, p. 148-151, 2017.

LEE, H. N.; CHRISTEN, H. M.; CHISHOLM, M. F.; ROULEAU, C. M.; LOWNDES, D. H. Strong polarization enhancement in asymmetric three-component ferroelectric superlattices, **Nature**, v. 433, p. 395-399, 2005.

LIU, J.; QIAO, S. Z.; HARTONO, S. B.; LU, G. Q. Monodisperse yolk-shell nanoparticles with a hierarchical porous structure for delivery vehicles and nanoreactors. **Angewandte Chemie - International Edition** v. 49, p. 4981–4985, 2010.

RAYLEIGH, J.W. S. **The theory of sound**, 2. ed., New York, Dover Publ., 1945, vol. 2, p. 344.

SUAREZ, FRANZ-EDWIN L.; BUENO-LOPEZ, A.; ILLAN-GOMEZ, M.J.; ILLAN-GOMEZ, M. J.; URAB, B.; TRAWCZYNSKI, J. Study of the uncatalyzed and catalyzed combustion of diesel and biodiesel soot, **Catalysis Today**, v.176, p. 182-186, 2011.

TANABE, E. Y.; ASSAF, E. M. Óxidos do tipo perovskitas para reação de decomposição direta de NO e redução de NO com CO, **Química Nova**, v. 29, p. 1129-1137, 2006.

URA, B.; TRAWCZYNSKI, J.; KOTARBA, A.; BIENIASZ, W.; ILLÁN-GÓMEZ, M.J.; BUENO-LÓPEZ, A.; LÓPEZ-SUÁREZ, F.E. Effect of potassium addition on catalytic activity of SrTiO<sub>3</sub> catalyst for diesel soot combustion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.101, p. 169-175, 2011.

WANG, X. S.; XU, C. N.; YAMADA, H.; NISHIKUBO, K.; ZHENG, X. G. Electro-Mechano-Optical Conversions in Pr<sup>3+</sup>-Doped BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> Ceramics, **Advanced Materials**, v. 17, p. 1254-1258, 2005.

WANG, Z.; ZHOU, L.; LOU, X. W. Metal oxide hollow nanostructures for lithium-ion batteries. **Advanced Materials**, v. 24, p. 1903–1911, 2012.

## EFEITOS DE NANOESTRUTURAS DE GRAFITE SOBRE A VISCOSIDADE DE BLENDS DIESEL-S10 E BIODIESEL

Data de submissão: 25/07/2020

Data de aceite: 18/10/2020

### Túlio Begena Araújo

Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Química e Bioquímica

Presidente Prudente – São Paulo

<http://lattes.cnpq.br/0094407519359060>

### Marcos Augusto Lima Nobre

Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Física

Presidente Prudente – São Paulo

<https://orcid.org/0000-0003-4843-3975>

**RESUMO:** A nanotecnologia pode ser utilizada na modificação de propriedades específicas de fluidos funcionais, como a lubricidade em combustíveis. De fato, nanopartículas e ou nanoestruturas podem modificar a condutividade térmica ou atuar como catalisadores em combustíveis e biocombustíveis. O biodiesel é adicionado ao diesel para a diminuição da emissão de enxofre e outros poluentes, mas diminui a lubricidade. Neste sentido, a dessulfurização do diesel retira moléculas que contenham enxofre. Porém, ambos a dessulfurização e a adição de biodiesel alteram a composição e as propriedades do diesel. Espera-se que a lubricidade do diesel aditivado com biodiesel possa ser recuperada

pela adição de nanopartículas ou partículas nanoestruturadas, como o grafite. Considerando-se blends de diesel S10 e biodiesel, outras propriedades podem ser modificadas via adição de nanoestruturas de grafite. A viscosidade de blends diesel S10/biodiesel/grafite é analisada a partir de ensaios reológicos.

**PALAVRAS-CHAVE:** nanoestruturas de grafite, biodiesel, diesel, blends, viscosidade.

### EFFECT OF GRAPHITE NANOSTRUTURES ON THE VISCOSITY PROPERTIES OF BLENDS DIESEL-S10 AND BIODIESEL

**ABSTRACT:** The nanotechnology can be applied in the changing of specific properties of functional fluids as the lubricity in fuels. In fact, nanoparticles or nanostructures can modify parameters as thermal conductivity and acting as catalyst in fuels and biofuels. The biodiesel has been added to the diesel for the decreasing of the sulfur emission. Furthermore, the lubricity is also decreased. In this sense, the desulfurization process removes molecules containing sulfur of diesel. However, both desulfurization and biodiesel addition can change the composition and diesel properties. A natural expectation is that the addition of graphite to a diesel/biodiesel composition the lubricity can be retrieved. Taking

in account, diesel S10 and biodiesel, propriety can be changed via addition of graphite containing nanostructures. The viscosity of blends diesel S10/biodiesel/graphite is analyzed from rheological characterization.

**KEYWORDS:** graphite nanostructures, biodiesel, diesel, blends, viscosity.

## 1 . INTRODUÇÃO

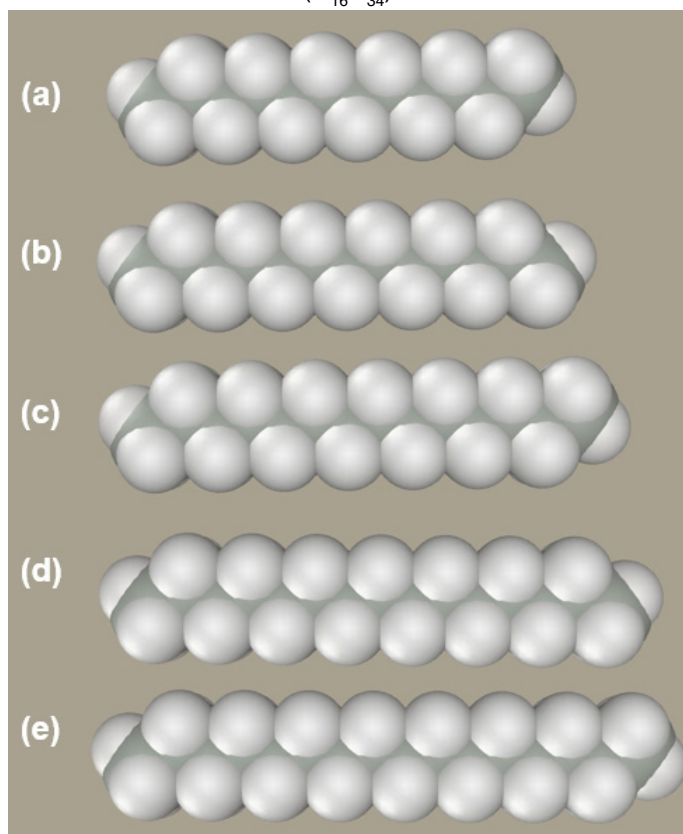
A nanotecnologia envolvendo partículas em escala nanométrica pode ser utilizada em tecnologias avançadas para o desenvolvimento de misturas de combustível fóssil e biocombustível. De fato, uma nanopartícula pode ser definida como uma partícula que possui qualquer uma de suas dimensões em escala nanométrica, entre 1 e 100 nm. Diluindo nanopartículas em um líquido, obtêm-se uma dispersão conhecida na literatura moderna como nanofluidos. Diversas propriedades de líquidos podem ser modificadas, e melhoradas, com uso da nanotecnologia, como propriedades condutividade e difusividade térmica, viscosidade e lubricidade. Todas essas propriedades são importantes ao se trabalhar com misturas combustíveis, sendo possível aumentar a qualidade da combustão e transportes de massa e calor através dos sistemas de combustão. Alguns fatores-chave influenciam a aplicação de nanofluidos e devem ser descritos em detalhes. Entre eles estão: tamanho das nanopartículas e seus formatos, sua composição, aglomeração, temperatura de trabalho, uso de surfactantes e interações na interface sólido-líquido. A viscosidade dos fluidos deve ser estudada em conjunto com outros parâmetros reológicos. A reologia é uma área de conhecimento posicionada entre a física e a química. A etimologia dessa palavra tem origem grega, em específico na palavra *rheo*, a qual significa fluir. O fluxo de um composto líquido está conectado às leis da física (mecânica clássica, termodinâmica, etc.) e aos parâmetros químicos (massa molecular, interações moleculares baseadas em ligações químicas secundárias, etc.). Além do fluxo de líquidos, a reologia compreende a deformação de sólidos.

Em alguns casos, a separação entre comportamentos de líquidos e sólidos não é tão simples. Por exemplo, na analisar líquidos muito viscosos, esses acabam se comportando como sólidos, ou no caso de sólidos que fluem ao ser submetidos a uma tensão de cisalhamento grande o suficiente. Muitos outros campos de estudos dependem diretamente de estudos reológicos para seu desenvolvimento. Entre eles temos: lubrificantes, tintas, dispersões minerais, líquidos corporais, cosméticos, alimentos, vidros, soluções poliméricas, detergentes, papéis entre outros. A importância desses estudos vai desde a produção e transporte dos reagentes até as qualidades finais do produto. Sistemas multifásicos complexos fazem parte das aplicações citadas, como suspensões e emulsões. Considerando-se um combustível fóssil, o diesel se destaca como uma fonte energética global. A despeito da complexa



composição, a qual depende do seu processo de refinamento, dessulfurização e do petróleo utilizado, em média, possui 75% de hidrocarbonetos saturados e 25% de hidrocarbonetos aromáticos. Os cinco componentes predominantes no diesel são mostrados na Figura 1. A maioria das moléculas do diesel possuem cadeias carbônicas lineares, constituídas de 12 a 16 carbonos.

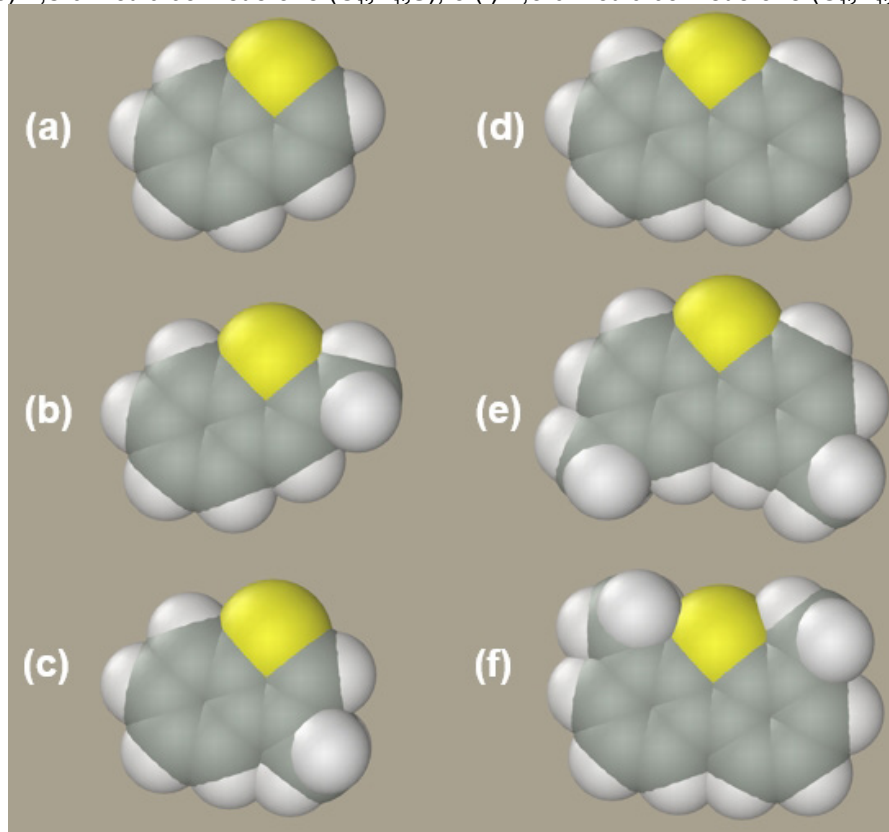
**Figura 1** - Moléculas dos cinco componentes mais abundantes no diesel: (a) dodecano ( $C_{12}H_{26}$ ), (b) tridecano ( $C_{13}H_{28}$ ), (c) tetradecano ( $C_{14}H_{30}$ ), (d) pentadecano ( $C_{15}H_{32}$ ) e (e) hexadecano ( $C_{16}H_{34}$ ).



Fonte: desenhado pelo autor.

A preponderância de hidrocarbonetos saturados é acentuada pelo processo de dessulfurização. Esse processo atua de forma a reduzir a quantidade de compostos de enxofre no combustível. Porém, há alguns efeitos deletérios como a redução de compostos aromáticos e redução da lubricidade do diesel. As moléculas de enxofre presentes no diesel são os benzotiofenos, dibenzotiofenos e seus derivados. As moléculas representantes desses grupos são mostradas na Figura 2.

**Figura 2** - Moléculas dos principais compostos com enxofre do diesel: (a) benzotiofeno ( $C_8H_6S$ ), (b) 2-metilbenzotiofeno ( $C_9H_8S$ ), (c) 3-metilbenzotiofeno ( $C_9H_8S$ ), (d) dibenzotiofeno ( $C_{12}H_8S$ ), (e) 2,8-dimetildibenzotiofeno ( $C_{14}H_{12}S$ ), e (f) 4,6-dimetildibenzotiofeno ( $C_{14}H_{12}S$ ).

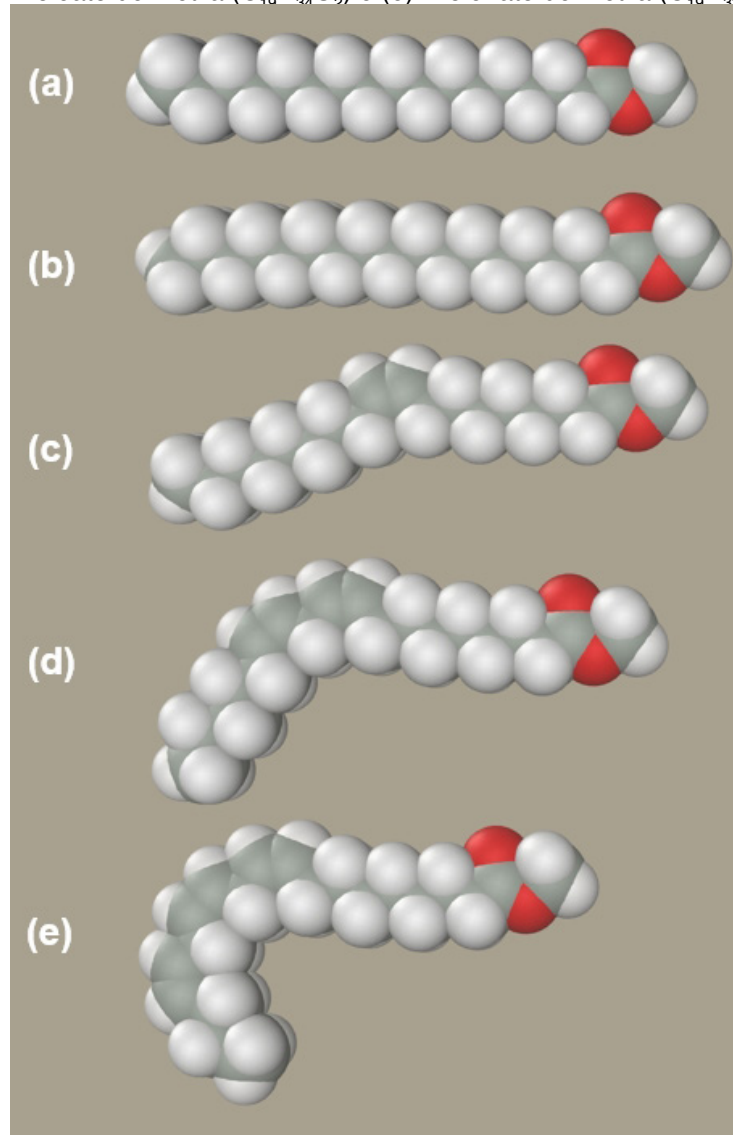


Fonte: desenhado pelo autor.

O biodiesel é produzido a partir da transesterificação de óleos e gorduras, sendo composto por ésteres de cadeia longa, metílicos ou etílicos, derivados de ácidos graxos. No Brasil, a maior parte do biodiesel produzido é derivado da transesterificação do óleo de soja com metanol em postos de combustível. Este combustível é vendido já adicionado ao diesel.

Os componentes predominantes no biodiesel produzido por rota metílica são mostrados na Figura 3. As moléculas do biodiesel são, em geral, maiores que as moléculas do diesel. Outra diferença importante é que, para o biodiesel de soja, aproximadamente metade das suas moléculas são de cadeias insaturadas. Essas insaturações fazem com que as moléculas sejam não-lineares, como é possível observar na Figura 3. Além disso, uma das extremidades das moléculas de ésteres é polar, devido às ligações entre átomos de carbono e oxigênio.

**Figura 3** - Moléculas dos cinco componentes mais abundantes no biodiesel metílico de soja: (a) palmitato de metila ( $C_{17}H_{34}O_2$ ), (b) estearato de metila ( $C_{19}H_{38}O_2$ ), (c) oleato de metila ( $C_{19}H_{36}O_2$ ), (d) linoleato de metila ( $C_{18}H_{34}O_2$ ) e (e) linolenato de metila ( $C_{18}H_{32}O_2$ ).



Fonte: desenhado pelo autor.

Os efeitos de diferentes proporções de partículas nanoestruturadas de grafite sobre a viscosidade de misturas de fluidos complexos formados pela mistura, dos combustíveis diesel S10 e biodiesel são comentados.

## 2 . ANÁLISE DA VISCOSIDADE VIA REOLOGIA DE FLUIDOS

O primeiro parâmetro reológico a ser definido no estudo de fluidos é a viscosidade. Viscosidade é a resistência existente ao escoamento de um fluido derivado da fricção interna de uma parte do fluido se movendo para outra. Partindo-se do proposto por Newton é possível escrever a Equação 1.

$$\tau = \eta \gamma \quad (1)$$

sendo  $\tau$  a tensão de cisalhamento,  $\gamma$  a taxa de cisalhamento e  $\eta$  a constante de proporcionalidade, denominada viscosidade dinâmica ou viscosidade. Nem todos os fluidos apresentam comportamento descrito pela Eq. 1. Aqueles que obedecem a Eq.

1 são chamados fluidos newtonianos. Outros fluidos são não-newtonianos pois não fluem até que um determinado valor de tensão de cisalhamento seja atingido. Um fluido que se comporta como newtoniano após a aplicação de uma tensão mínima de cisalhamento é denominado fluido plástico de Bingham. A Equação 2 representa este comportamento.

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma} \quad (2)$$

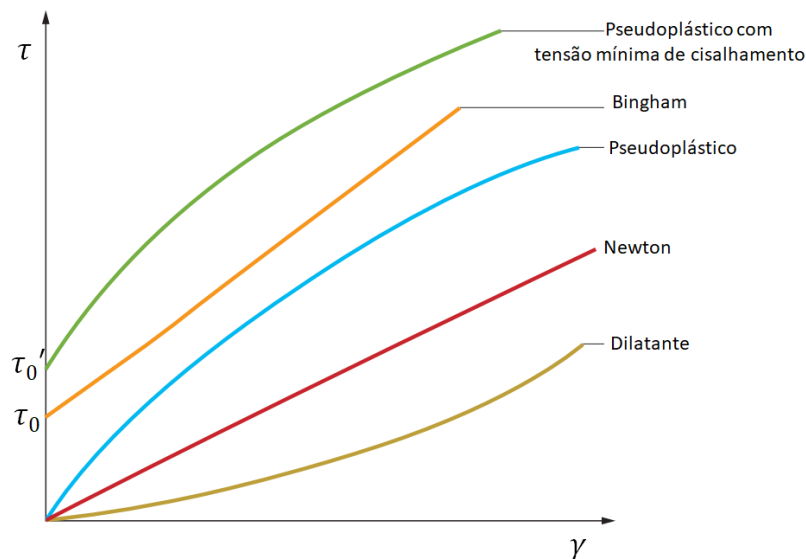
sendo  $\eta_p$  a viscosidade plástica e  $\tau_0$  a tensão mínima de cisalhamento para escoamento de fluido. Ambos os tipos de fluidos, newtonianos e plásticos de Bingham possuem valores de viscosidade constante em função da taxa de cisalhamento. Os modelos de Ostwald-De Waele (Equação 3) e Herschel-Bukley (Equação 4) representam fluidos nos quais a viscosidade varia em função da taxa de cisalhamento.

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (4)$$

sendo  $K$  o parâmetro índice de consistência e  $n$  o índice de comportamento de escoamento. Pelas Equações 3 e 4, nota-se que o modelo de Ostwald-De Waele se aplica a fluidos que não necessitam de uma tensão mínima de escoamento, de forma similar aos fluidos newtonianos, enquanto o fluidos que obedecem ao modelo de Hershel-Bukley se referem a líquidos que necessitam de uma tensão mínima, como os tipo plásticos de Bingham. O parâmetro índice de consistência é igual à viscosidade apresentada pelo fluido submetido a uma taxa de cisalhamento fixa, chamada de viscosidade aparente. Fluidos que respeitam esses modelos e apresentam o índice de comportamento de escoamento menor que 1 são denominados pseudoplásticos e suas viscosidades aparentes diminuem com o aumento da taxa de cisalhamento a qual são submetidos. Fluidos com o índice de comportamento de escoamento maior que 1 são denominados dilatantes, pois suas viscosidades aparentes aumentam com o aumento da taxa de cisalhamento. A Figura 4 exhibe curvas reológicas típicas de fluidos modelados com as Equações 1, 2, 3 e 4. Alguns fluidos apresentam comportamento variável no tempo. Esse fenômeno é conhecido como tixotropia. Uma vez submetidos a uma taxa de cisalhamento constante, fluidos tixotrópicos têm sua viscosidade decrescente em função do tempo. Ao deixar tais fluidos em repouso, suas viscosidades retornam lentamente ao valor inicial, muito mais elevada que a mínima atingida com uma taxa de cisalhamento fixa. Fluidos chamados reopéticos têm sua viscosidade aumentada, enquanto são submetidos a uma taxa de cisalhamento de valor fixo, por isso também são conhecidos como antitixotrópicos. Assim como fluidos, tixotrópicos, os reopéticos regeneram seus valores de viscosidade iniciais ao permanecerem em repouso. Fluidos que apresentam esses tipos de comportamento são complexos em termos de modelagem de uma lei de comportamento.

**Figura 4** - Curvas típicas de fluidos representando os modelos de Newton, Bingham, Ostwald-De Waele e Hershel-Bukley.



Fonte: Araújo, 2020.

### 3 . DISPERSÕES FUNCIONAIS

Processos de dispersões e reologia de líquidos partículas dispersas são de grande interesse industrial, como para produção de tintas e aditivos sólidos em combustíveis. Em geral, para sistemas diluídos, ou seja, com uma fração volumétrica de sólidos menor que 0,01 (1%), a Equação 5 (proposta por Albert Einstein) serve de modelo, através do qual o valor parâmetro viscosidade pode calculado.

$$\eta_d = \eta(1 + 2,5\phi) \quad (5)$$

onde  $\phi$  representa a fração volumétrica de sólidos e  $\eta_d$  representa a viscosidade da dispersão a partir da viscosidade  $\eta$  do fluido. No desenvolvimento desse modelo, porém, as partículas consideradas são esféricas.

Em sistemas mais concentrados, as interações entre as partículas devem ser levadas em consideração. George Keith Batchelor construiu um modelo que considera tais interações, Equação 6.

$$\eta_d = \eta(1 + 2,5\phi + 6,2\phi^2) \quad (6)$$

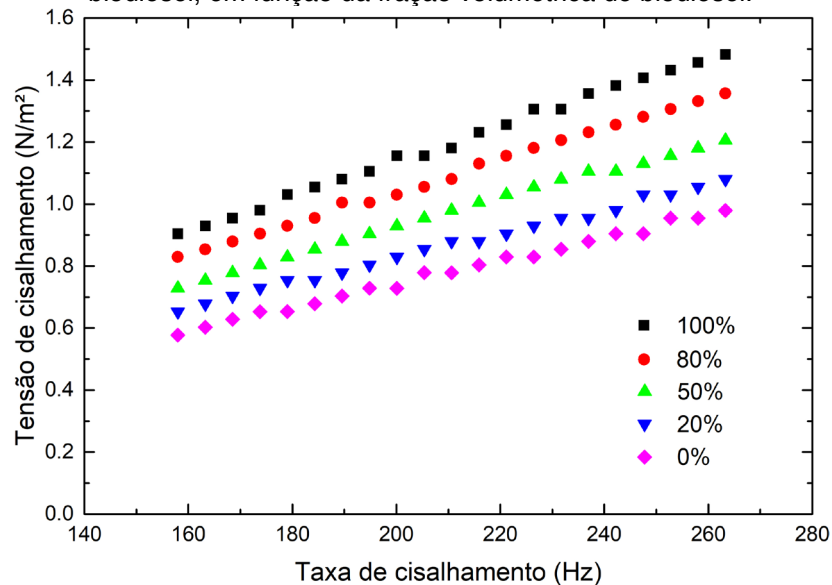
Diversas expressões foram propostas após as Eq. 5 e 6 para descrever a viscosidade de dispersões. Em comum entre si e com as Equações 5 e 6, o parâmetro viscosidade de uma dispersão deve aumentar com o aumento da concentração de partículas adicionadas. Alguns estudos reportaram dados constatam resultados que não se encaixam nesses modelos.

Nos experimentos envolvendo fluidos complexos tipo blendas de diesel S10 e biodiesel com frações volumétricas de biodiesel iguais a 0%, 20%, 50%, 80% e 100% no caso, esses mostram comportamento de fluidos newtonianos para a faixa

de taxa de cisalhamento entre 158 Hz e 263 Hz. Este comportamento é mostrado na Figura 5.

A Figura 5 mostra curvas reológicas, tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento, para diesel S10, biodiesel e blendas diesel S10/biodiesel. A tensão de cisalhamento varia de forma linear em função da taxa de cisalhamento das blendas.

**Figura 5** - Tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento para blendas de diesel S10 e biodiesel, em função da fração volumétrica de biodiesel.



Fonte: Lanfredi, 2019.

Comportamento de fluidos newtoniano é o mais simples possível para fluidos. A partir da análise do comportamento das blendas, foi possível determinar os valores de suas viscosidades. Esses valores estão listados na Tabela 1. Ao se adicionar partículas nanoestruturadas de grafite a essas blendas, alguns resultados, até surpreendentes, foram obtidos. A cada uma dessas amostras, foram adicionadas proporções de pó de grafite iguais a 0,2%, 0,4% e 0,8% em volume. Todas essas quantidades de grafite representam frações volumétricas adequadas ao modelo proposto por Einstein. Nas mesmas condições experimentais, as dispersões mantiveram o comportamento de fluidos newtonianos, como pode ser observado na Figura 6. Os resultados obtidos para os valores de viscosidade de todas essas amostras são listados na Tabela 1.

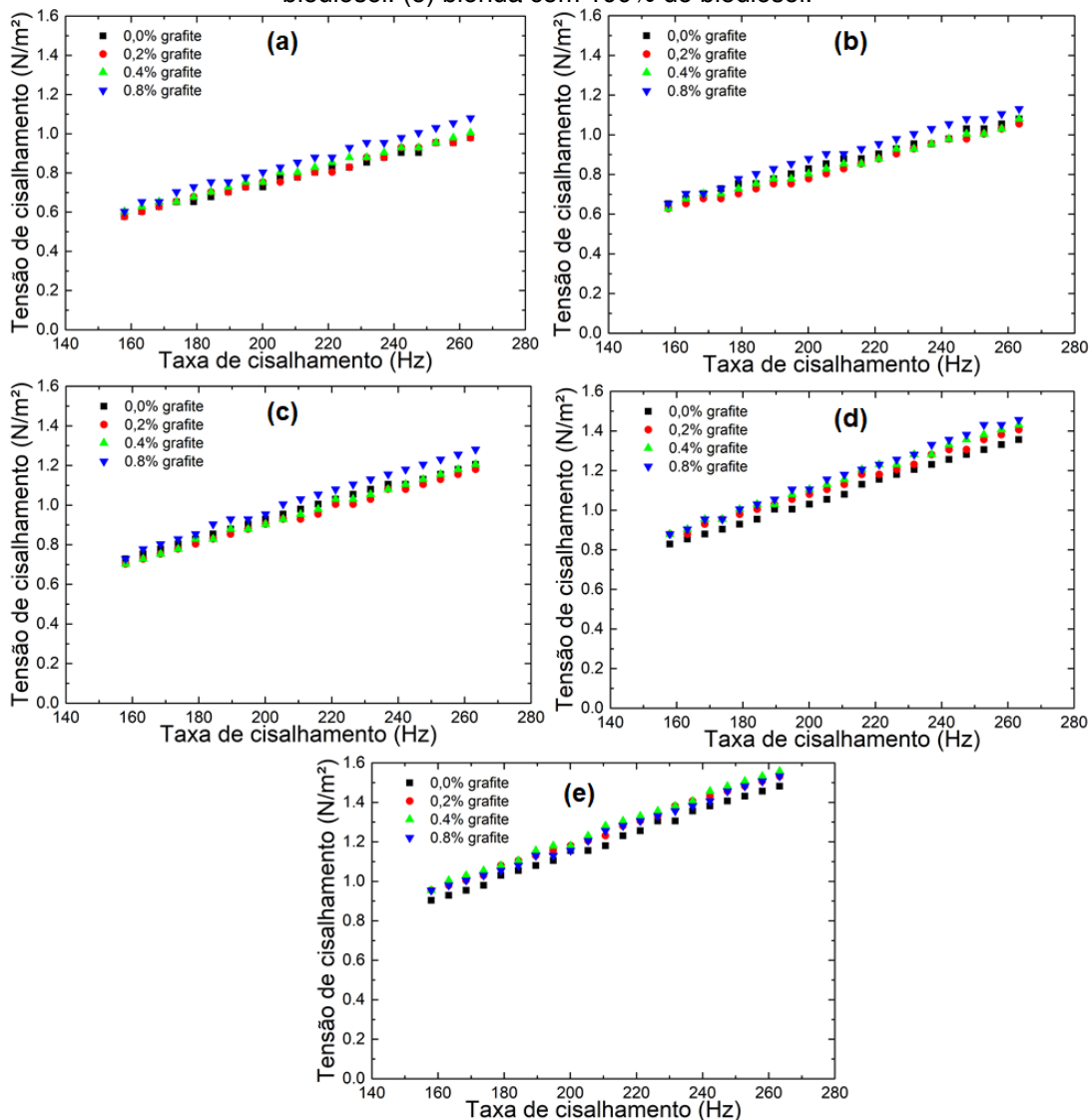
**Tabela 1** - Viscosidades em mPa.s das blendas binárias de diesel S10 e biodiesel, com adição de partículas de grafite, a 293,15 K.

Fração volumétrica de biodiesel (%)	Fração volumétrica de grafite (%)			
	0,0	0,2	0,4	0,8
0	3,70±0,04	3,73±0,05	3,82±0,04	4,03±0,07
20	4,12±0,05	3,97±0,05	4,05±0,06	4,31±0,07
50	4,62±0,03	4,48±0,04	4,54±0,05	4,84±0,07
80	5,19±0,04	5,40±0,07	5,51±0,06	5,58±0,05
100	5,69±0,05	5,92±0,06	6,01±0,06	5,89±0,07

Fonte: Lanfredi, 2019.

De acordo com os dados listados na Tabela 1, algumas dispersões apresentaram valores de viscosidade mais baixos que os fluidos isentos de sólidos. Esse fenômeno ocorre em quatro amostras, as que continham fração volumétrica de biodiesel iguais a 20% e 50% e fração volumétrica de grafite iguais a 0,2% e 0,4%. Esses resultados aparentam entrar em conflito com a Equação 5. Porém, partículas de grafite, devido sua estrutura molecular, tendem a apresentar estruturas achatadas, como de camadas ou folhas.

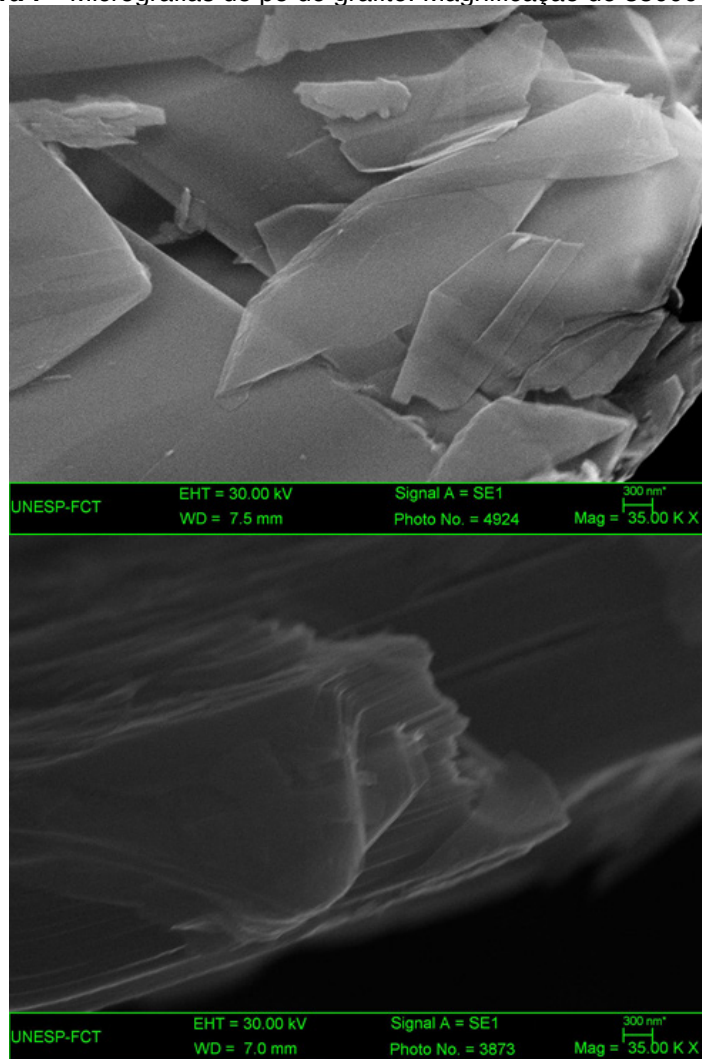
**Figura 6** Tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento para blendas de diesel S10 e biodiesel, em função da fração volumétrica de grafite. (a) blenda com 0% de biodiesel. (b) blenda com 20% de biodiesel. (c) blenda com 50% de biodiesel. (d) blenda com 80% de biodiesel. (e) blenda com 100% de biodiesel.



Fonte: Lanfredi, 2019.

A Figura 7 mostra micrografias do pó de grafite, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, nas quais é possível observar as nanoestruturas das partículas do grafite. Lâminas delgadas podem ser identificadas com uma aumento de 35000 vezes. Na imagem superior identifica-se lâminas extensas com espessura de décimos na barra de tamanho, 300 nm. Na imagem inferior da Fig. 7, uma borda mostra de forma inequívoca que lâminas nanométricas se sobrepõe.

**Figura 7** - Micrografias do pó de grafite. Magnificação de 35000 vezes.



Fonte: próprio autor.

De acordo com as micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV), essas partículas de grafite compõem-se de uma nanoestrutura, composta de estruturas laminares de espessura nanométrica. O modelo de atuação sobre a viscosidade das blendas não é evidente, mas uma ideia é que as nanoestruturas de lâminas induzem algum tipo de ordem lamelar na suspensão. Assim, por hipótese, após a ordenação do sistema submetido a taxas de cisalhamento de modo unidirecional, ocorre uma diminuição da viscosidade dos fluidos complexos analisados.

## REFERÊNCIAS

Araújo, T. B. **Caracterização de Propriedades de Excesso em Blendas Binárias e Ternárias de Misturas Combustíveis, no Sistema: Diesel/Etanol Anidro/Óleo de Palma**. 2020. 150f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2020.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines**. Springer-Verlag London, 2008. 208 p.

GVARAMIA, M. *et al.* **Tunable viscosity modification with diluted particles**: When particles decrease the viscosity of complex fluids. *Colloid and Polymer Science*, v. 297, p. 1507-1517, 2019.



IRGENS, F. **Rheology and Non-Newtonian Fluids**. Springer, 2014. 190 p.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V. **The Biodiesel Handbook**. 2nd ed. Urbana, Illinois: AOCS Press, 2010. 494 p.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*, v. 84, n. 9, p 1059-1065, 2005.

LANFREDI, S.; Araújo, T. B.; Nobre, M. A. L. **Molecular-Interactions Effects on the Rheological Properties of Graphite Dispersions in Complex Binary Blends of Methyl Esters and Hydrocarbons**. Em: Brazil MRS Meeting, 18., 2019, Balneário Camboriú.

MALKIN, A. Y.; ISAYEV, A. **Rheology: Concept, Methods, and Applications**. 3rd ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2017. 528 p.

MINKOWYCZ, W. J.; SPARROW, E. M.; ABRAHAM, J. P. **Nanoparticle Heat Transfer and Fluid Flow**. CRC Press, 2013. 342 p.

SINGH, S. P.; SINGH, D. **Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 1, p. 200–216, 2010.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, v. 153, n. 1-2, p. 1-68, 2010.

TADROS, T. F.; **Rheology of Dispersions: Principles and Applications**. Wiley-VCH, 2010. 219 p.

## FENÔMENO DE CONTORNO DE NANOGRÃO EM MICROESTRUTURAS NANOMÉTRICAS CERÂMICAS

Data de submissão: 25/07/2020

Data de aceite: 18/10/2020

### Marcos Augusto Lima Nobre

Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista – FCT/UNESP, Departamento de Física, Presidente Prudente – SP,  
<http://orcid.org/0000-0003-4843-3975>

### Silvania Lanfredi

Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista – FCT/UNESP, Departamento de Química e Bioquímica, Presidente Prudente – SP,  
<http://lattes.cnpq.br/0239752189917951>

**RESUMO:** Frequência de relaxação de contorno de nanogrãos têm sido investigadas em temperaturas criogênicas em cerâmica de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  com microestrutura nanométrica. O desenvolvimento de microestrutura nanométrica resulta no aumento da contribuição de contorno de grão para a resposta dielétrica. O processo de determinação de frequência de relaxação associada ao contorno de nanogrãos por deconvolução da parte imaginária da impedância é proposto.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanotecnologia, nanoestruturas, nanogrão, cerâmica de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ .

### NANOGRAIN BOUNDARY PHENOMENON IN CERAMIC NANOMETRIC CERAMIC MICROSTRUCTURE

**ABSTRACT:** Nanograin boundary relaxation-frequency phenomenon at cryogenic temperatures of  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  ceramic with microstructure based on nanosized grains has been investigated. The presence of nanosized microstructure results in an increasing of “grain boundary” contribution dielectric response. A process to derive the nanograin relaxation frequency assigned to nanograins boundary from deconvolution of the Imaginary component of impedance is discussed.

**KEYWORDS:** Nanotechnology, nanostructures, nanograins,  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  ceramic.

### 1. INTRODUÇÃO

Compostos à base de nióbio e metais alcalinos e alcalinos terrosos vêm sendo considerados um dos mais promissores entre os materiais ferroelétricos. Entre esses compostos destaca-se o niobato de estrôncio e potássio,  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , de estrutura tungstênio bronze e simetria tetragonal. No entanto, somente nos últimos anos esses materiais têm atraído atenção. Este fato sugere que existe um potencial

para a descoberta de novos materiais ferroelétricos. Não somente o desenvolvimento de novos materiais é relevante, mas o monitoramento das propriedades destes materiais em escalas nanométricas é fundamental. Tal aspecto é relevante para o *design* de propriedades e, novas tecnologias envolvendo cerâmicas nanométricas e/ou nanoestruturadas, capacitores multicamadas, compósitos polímero-cerâmica.

O efeito de escala pode ser considerado um fenômeno que descreve o surgimento ou desaparecimento de uma propriedade do material em decorrência da variação na escala dimensional. Efeito semelhante, denominado efeito de tamanho de partículas, é atribuído a intensificação ou redução de uma propriedade do material em decorrência da variação dimensional, porém tal propriedade existe independente da escala. As nanopartículas, os nanopós e os materiais nanoestruturados têm sido utilizadas com grande sucesso por conferir propriedades óticas, calorimétricas, mecânicas, resistência magnéticas e elétricas diferenciadas, em função de efeitos de escala e tamanho. De fato, na escala nanométrica os “efeitos de tamanho são também relevantes sobre as propriedades estruturais.

A estrutura tungstênio bronze (TB) pertence a uma importante classe de materiais ferroelétricos, de uma série de compostos isentos de chumbo. Esta estrutura TB tem a capacidade de arranjar cátions de diferentes raios iônicos e diferentes valências ao longo de seus sítios intersticiais (Magneli, 1949). A estrutura TB consiste em uma matriz complexa de octaedros distorcidos BO<sub>6</sub>, de forma a gerar cavidades e/ou sítios cristalográficos denominados A, B e C, onde estes correspondem aos sítios pentagonais, tetragonais e trigonais, respectivamente (Abrahams et al., 1971; Tribotte et al., 1998; Lanfredi et al. 2004).

A estrutura TB pode ser descrita pela fórmula geral (A1)<sub>2</sub>(A2)<sub>4</sub>C<sub>4</sub>(B1)<sub>2</sub>(B2)<sub>8</sub>O<sub>30</sub>. De forma que, (A1), (A2), respectivamente, 12 e 15 coordenações interatômicas, sendo os sítios C tipicamente vacantes. Os sítios (B1) e (B2) são sítios resultantes de dois tipos de distorção dos octaedros do BO<sub>6</sub>.

A estrutura do tipo TB permite a substituição de uma grande variedade de cátions nos sítios A1, A2, em particular metais alcalinos e alcalino-terrosos. Outras substituições, baseadas no metal de transição, são viáveis nos sítios (B1) e (B2). O tamanho e tipo de substituição de íons em diferentes sítios da estrutura têm um efeito significativo nas suas propriedades dielétricas (Lanfredi et al., 2012).

O niobato de estrôncio e potássio tem se destacado por apresentar várias propriedades como ferroelétricas, dielétricas, piezoelétrica, alta polarização (Shanming et al., 2008; Lanfredi et al. 2014), além de possuir propriedades eletro-óptica, catalítica e fotocatalíticas (Matos et al., 2017).

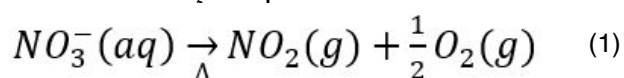
Este trabalho reporta sobre a estabilidade térmica estrutural do pó de K<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> investigada por difração de raios X e as propriedades dielétricas de permissividade em temperaturas criogênicas da cerâmica de K<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> com microestrutura baseada em grãos nanométricos. As correlações entre a histerese térmica da permissividade dielétrica e as transições de fase não estruturais são estabelecidas.

## 2 . SÍNTESE DO PÓ DE NIOBATO PELO MÉTODO POLIOL MODIFICADO

O Método Poliol Modificado (Lanfredi et al., 2012) foi utilizado neste trabalho para a síntese química dos pós de niobato de estrôncio e potássio, de estequiometria  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ . Este método possibilita a síntese de pós em um número mínimo de etapas, permitindo a obtenção de pós monofásicos.

A primeira etapa consiste na mistura dos reagentes de partida e a realização de pré-calcinação, originando os pós precursores. Em seguida, os precursores obtidos são submetidos a um tratamento térmico, a fim de obter pós monofásicos e cristalinos. Para a síntese dos pós foram usados os seguintes reagentes de partida: ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), carbonato de estrôncio ( $\text{SrCO}_3$ ), carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), etilenoglicol ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) e óxido de nióbio hidratado ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3,28\text{H}_2\text{O}$ ). Em um béquer de dois litros foi adicionado primeiramente o óxido de nióbio, ao qual lentamente foi gotejado ácido nítrico até dissolução. Em seguida, acrescentou-se aos poucos os carbonatos de estrôncio e de potássio e, novamente adicionou-se gotas de ácido nítrico concentrado completando um total de 9 mL do ácido.

Após a dissolução de todos os sais de partida, 100 mL de etilenoglicol foi adicionado à mistura, a qual foi submetida a aquecimento para elevar a temperatura, sem que esta ultrapassasse 423K. O aumento gradual da temperatura propiciou a liberação de um gás de cor castanho-avermelhada, devido à decomposição do grupo proveniente do ácido nítrico, semelhante a reação que se desenvolve na síntese pelo Método dos Precursores Poliméricos, ou Pechini (Pechini, 1967; Lanfredi et al., 2004). O gás observado foi o gás  $\text{NO}_2$ , formado a partir da pirólise do grupo nitrato em solução, de acordo com a reação química:



Após a liberação do gás houve a formação de um gel polimérico, que foi submetido a pré-calcinação em forno tipo câmara. Esta pré-calcinação foi realizada em duas etapas. Na primeira a temperatura foi aumentada a uma taxa de 10 K/min, a partir da temperatura ambiente até atingir 423 K, sendo mantida constante por 1 hora para eliminação de moléculas de baixa massa molecular, como vapor de água e alguns grupos orgânicos. Na segunda etapa, conservando-se a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada até 573 K, e foi mantida por 2 horas para a eliminação parcial dos elementos não pertencentes à estequiometria das soluções sólidas, como moléculas de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Ambas as etapas da pré-calcinação foram realizadas sob atmosfera de  $\text{N}_2(g)$  com fluxo de 300 mL/min. Em seguida, o resfriamento ocorreu sob taxa natural. Após a pré-calcinação foi obtido o pó precursor na forma de carvão poroso de cor preta, que então foi desaglomerado em almofariz de ágata e passado por peneira 325 mesh com abertura de 45  $\mu\text{m}$ . Em seguida, o pó precursor passou a exibir coloração cinza escuro e aspecto fino e homogêneo.

Posteriormente à síntese do pó precursor, este foi calcinado em um forno tipo mufla a 1423 K por 10 horas. O tratamento térmico foi realizado em uma única etapa, sob atmosfera de O<sub>2</sub> com fluxo de 300 mL/min e, o resfriamento foi alcançado à taxa natural do forno.

## 2.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO PÓ DE K<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>

A análise estrutural do pó de K<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> obtidos foi realizada pela técnica de difração de raios X, utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000), com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e monocromador de grafite, operando a 40kV e 30mA, no intervalo de 5° a 80° em 2 $\theta$ , com tempo de varredura de 1,00°/min, passos de 0,02° e tempo por passo igual a 1,20 s. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram de 1,00° e a fenda de recebimento de 0,30 mm.

O refinamento estrutural do K<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> foi realizado pelo método de Rietveld utilizando o programa FullProf (Carvajal, 2008) como principal ferramenta no refinamento. No refinamento, o conjunto de parâmetros variáveis foi calculado e refinado em relação aos dados fornecidos pelo difratograma experimental, sendo eles, o fator de escala, a linha de base (background), o perfil de pico, os parâmetros de rede, as posições atômicas e o fator de estrutura. Os dados obtidos, a partir do refinamento dos parâmetros estruturais, foram utilizados no programa *Diamond*, para a construção da estrutura cristalográfica do K<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>.

## 2.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DA CERÂMICA DE K<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>

Para as medidas elétricas, o pó foi prensado uniaxialmente na forma de pastilha de dimensão 8x2 mm. O compacto a verde foi sinterizado a 1553 K em ar por 2h a uma taxa de aquecimento de 2,0 K / min. A densidade relativa alcançada foi igual a 97% da densidade teórica. A microestrutura foi caracterizada em microscopia eletrônica de varredura - MEV (Zeiss DSM 962).

As medidas elétricas foram realizadas por espectroscopia de impedância ao longo de um ciclo térmico completo. Eletrodos foram depositados em ambas as faces da amostra com revestimento em pasta de platina (TR-7905 –Tanaka). Após completa evaporação do solvente, o eletrodo / cerâmica foi seco a 1073 K por 30 min. As medidas foram realizadas na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz, com potencial aplicado de 500 mV, utilizando-se um Analisador de Impedância Alpha N Dielétrico de Alta Resolução da Novocontrol GmbH. A amostra foi colocada em um porta-amostras com configuração de dois eletrodos. As medidas foram realizadas desde a temperatura ambiente até 800 K, em um intervalo de 50 K, a uma taxa de aquecimento igual a 1,0 K / min em ar. Um intervalo de 30 minutos foi usado para a estabilização térmica antes de cada medição. Os dados foram plotados usando o formalismo de plano complexo orto-normalizado, gráfico  $Z'(\omega)$  versus  $Z''(\omega)$ , e analisados com o software EQUIVCRT de Boukamp.

A caracterização por espectroscopia dielétrica foi realizada na faixa de frequência de 1 kHz a 1 MHz e uma faixa de temperatura de 15K a 800 K.

A função de permissividade complexa  $\varepsilon^*(\omega)$  foi derivada a partir da função de impedância,  $Z^*(\omega)$ , dada como segue:

$$Z^*(\omega) = \sum_i^n Z_i^*(\omega) = Z_1^*(\omega) + Z_2^*(\omega) + \dots + Z_n^*(\omega) \quad (2)$$

$$Z^*(\omega) = \sum_i^n Z_i'(\omega) + j \sum_i^n Z_i''(\omega) = \sum_i^n R_i(Z) + j \sum_i^n m_i(Z) \quad (3)$$

onde  $Z^*(\omega)$  é uma resposta aparente composta pela contribuição de todos os componentes eletroativos do sistema e pode ser representada pela Eq. (2) e (3),  $n$  é o número do componente eletroativo do sistema. A resposta elétrica mais comum para  $Z^*(\omega)$  na forma de diagrama de impedância é um semicírculo que pode ser descentralizado ou não. Em geral, este semicírculo é uma resposta aparente que representa uma combinação de dois ou mais semicírculos, como exemplo, do grão e contorno de grão (Lanfredi et al., 2012).

Cada semicírculo pode ser observado no diagrama de impedância somente se a frequência de relaxação, de cada semicírculo, diferir em pelo menos duas ordens de magnitude.

Em geral, para sistemas cerâmicos policristalinos, a impedância pode ser descrita por duas contribuições eletroativas, atribuídas ao grão (G) e contorno de grão (CG). A partir da Eq. (2) determina a impedância do sistema dada pela Eq. (4):

$$Z_{\text{CERAMIC}}^*(\omega) = Z_G^*(\omega) + Z_B^*(\omega) \quad (4)$$

A partir da função de transformação  $\varepsilon^*_{\text{CERAMIC}}(\omega) = [j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)]^{-1}$ , estes componentes podem estar relacionados com as transformações dadas pela Eq. (5), como segue (Nobre e Lanfredi, 2000):

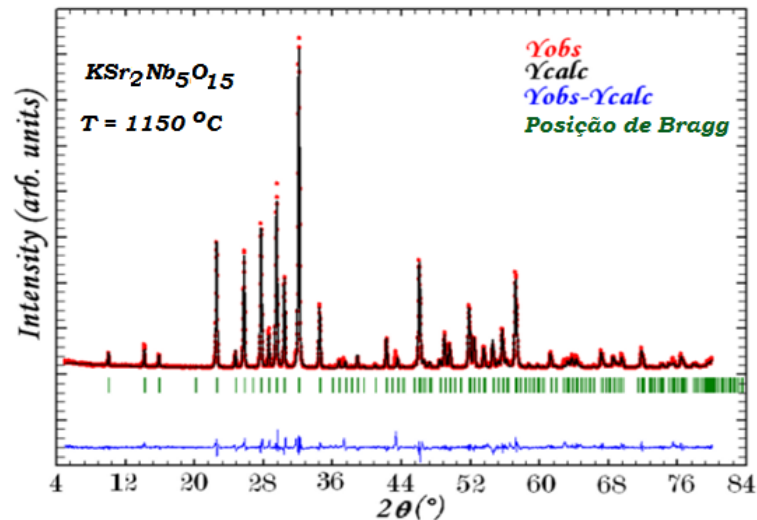
$$\varepsilon^*_{\text{CERAMIC}}(\omega) = \frac{1}{j\omega_0\Lambda Z^*(\omega)} = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = -\frac{1}{\Lambda\omega_0} \left( \frac{Z''(\omega)}{|Z^*|^2} \right) \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\Lambda\omega_0} \left( \frac{Z'(\omega)}{|Z^*|^2} \right) \end{cases} \quad (5)$$

onde  $\Lambda$  representa o fator geométrico da célula,  $\omega$  representa a frequência angular ( $\omega = 2\pi f$ ),  $\varepsilon_0$  representa a constante de permissividade do vácuo ( $8,8542 \times 10^{-12}$  F/m) e  $|Z^*(\omega)|$  representa o módulo da impedância;  $\varepsilon'(\omega)$  e  $\varepsilon''(\omega)$  representam o componente real e imaginário da permissividade dielétrica complexa  $\varepsilon^*(\omega)$ , respectivamente.

## ANÁLISE ESTRUTURAL

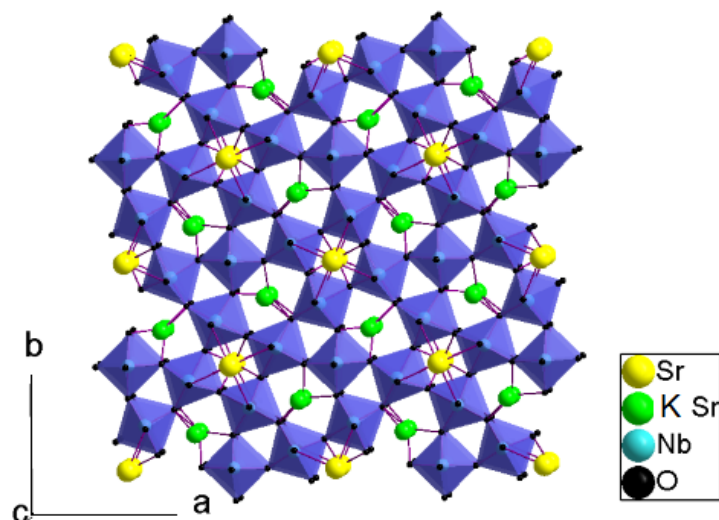
O pó nanoestruturado de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  exibiu apenas um conjunto de linhas de difração atribuídas à estrutura tipo tungstênio bronze de simetria tetragonal. Os parâmetros estruturais do  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  foram derivados por meio de refinamento estrutural pelo método de Rietveld. O gráfico de Rietveld para o  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  é mostrado na Figura 1.

Figura 1: Gráfico de Rietveld do pó de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  obtido a 1150 °C por 10h.



O melhor ajuste teórico foi obtido com o grupo espacial  $P4bm$ , que é compatível com a regra de existência  $[(0\ k\ l)\ k = 2n]$ , onde o sítio tetragonal foi ocupado pelo cátion  $\text{Sr}^{2+}$  e o sítio pentagonal foi adotado como sendo estatisticamente ocupado pelos cátions  $\text{K}^+$  e  $\text{Sr}^{2+}$ . O sítio trigonal foi considerado vacante. Dois sítios octaédricos não equivalentes são ocupados por cátions  $\text{Nb}^{5+}$  denominados como Nb (1) e Nb (2) (Lanfredi et al., 2004). A Figura 2 mostra a representação gráfica da célula unitária do pó de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  obtido a 1150 °C por 10h.

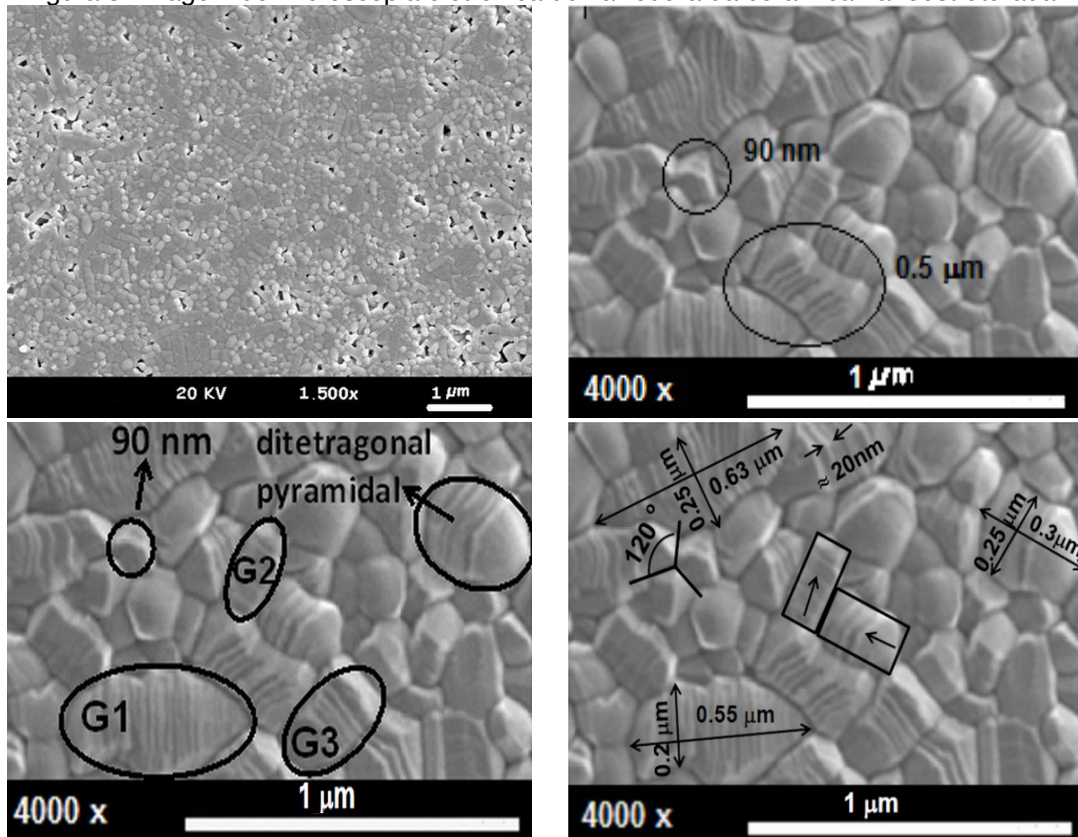
Figura 2: Estrutura Tungstênio Bronze do pó de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  obtido a 1150 °C por 10h.



## ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A Figura 3 mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da cerâmica de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  sinterizada a 1553 K por 2 h.

Figura 3: Imagem de Microscopia eletrônica de varredura da cerâmica nanoestruturada.



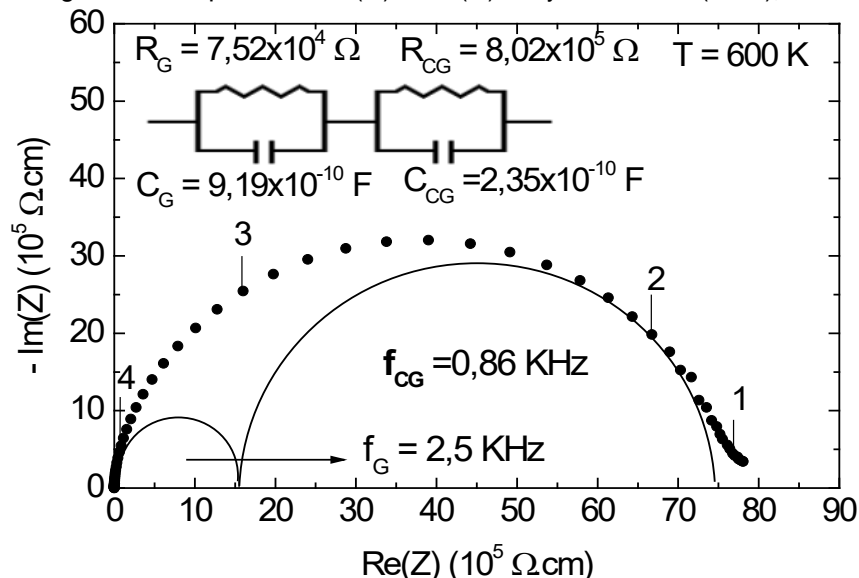
A microestrutura mostra poucos poros e grãos nanométricos. A inserção mostra uma região expandida da Figura 3, que exibe alguns grãos com crescimento anisotrópico, uma vez que a taxa de crescimento na direção do eixo  $c$  [001] é mais rápida do que na direção do eixo  $a$ , resultando em um crescimento anisotrópico e deslocamento de grãos, como pode ser observado em G1, G2 e G3. Observa-se também que grãos são formados por uma subestrutura de próximo a 20 nm. A formação dessas subestruturas se deve ao deslocamento de grãos que pode ser observado ao longo de grãos de  $0,3 \mu\text{m}$  (300 nm),  $0,55 \mu\text{m}$  (550 nm) e  $0,63 \mu\text{m}$  de comprimento e  $0,20 \mu\text{m}$  (200 nm) e  $0,25 \mu\text{m}$  (250 nm) de largura. Tal subestrutura parece ser gerada por forças perpendiculares aos eixos  $c$ , o que leva ao fenômeno de clivagem.

## ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ELÉTRICA

A Figura 4 mostra o diagrama de impedância obtido a 600 K da cerâmica de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  e o seu ajuste teórico.



Figura 4: Diagrama de impedância  $Z'(\omega)$  vs  $Z''(\omega)$  e ajuste teórico (linha), medida a 600 K.

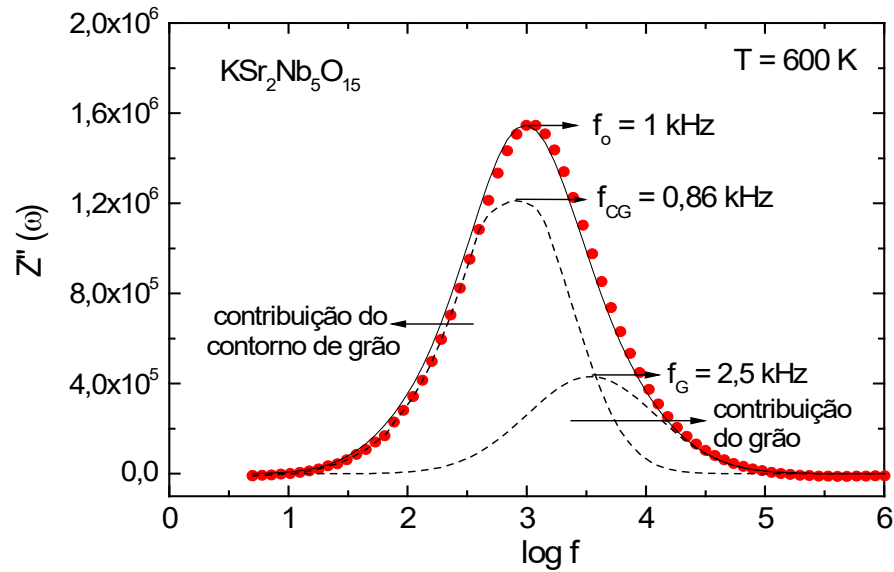


De acordo com a Figura 4, os pontos do gráfico representam os dados experimentais, enquanto a linha contínua representa o ajuste teórico via circuitos elétricos equivalentes. A concordância entre os pontos experimentais e a curva teórica pode ser considerada excelente.

A resposta elétrica é ajustada por dois circuitos RC paralelos equivalentes em série, onde R e C representam a resistência elétrica e a capacitância, respectivamente. Na região de baixa frequência, menor que  $10^3$  Hz, o semicírculo representa a contribuição do contorno de grão para resposta elétrica e o semicírculo na região de altas frequências maior que  $10^3$  Hz, representa a contribuição correspondente ao grão ou volume. O parâmetro frequência de relaxação do grão (nanogrão)  $f_G$  é de cerca de 2,5 KHz, enquanto que para o contorno de grão (nanogrão)  $f_{CG}$  é de cerca de 0,86 KHz.

A existência de dois fenômenos de relaxação e seus valores foi verificada a partir do ajuste teórico da curva parte imaginária  $Z''(\omega)$  em função do  $\log f$ . Em geral, apenas um ponto de máximo no domínio da frequência  $f_0$  é observado, a separação em dois máximos ocorre quando a diferença entre as frequências de relaxação são maiores que 100 vezes. O ajuste teórico foi realizado por duas funções Gaussianas. Os mesmos valores de frequência de relaxação foram obtidos por ajuste teórico a partir do ajuste da curva da parte imaginária,  $Z''(\omega)$  em função do  $\log f$ , como mostrado na Figura 5. Pontos, círculos, representam dados experimentais e linhas tracejadas representam ajustes.

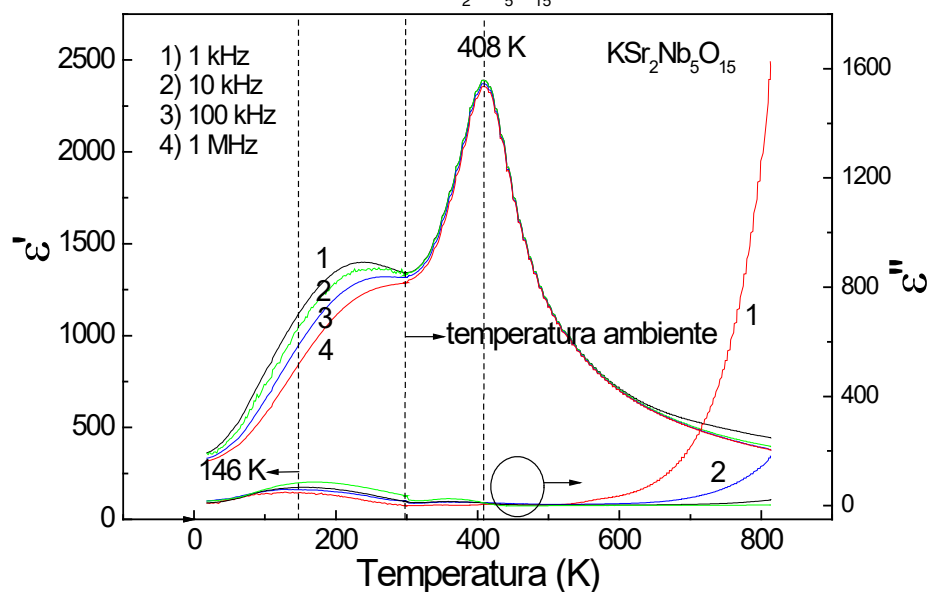
Figura 5:  $Z''(\omega)$  em função do  $\log f$  ajustado por duas funções Gaussianas. Frequência de relaxação mais frequente aparente  $f_o$ , bem como frequência de relaxação de nanogrãos  $f_{CG}$  ou frequência de relaxação de contorno de nanogrãos.



## ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS

A Figura 6 mostra a parte real  $\epsilon'(\omega)$  e a parte imaginária  $\epsilon''(\omega)$  da permissividade dielétrica complexa  $\epsilon^*(\omega)$  em função da temperatura a várias frequências de medida.

Figura 6: Evolução da parte real ( $\epsilon'$ ) e da parte imaginária ( $\epsilon''$ ) da permissividade da cerâmica de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ .



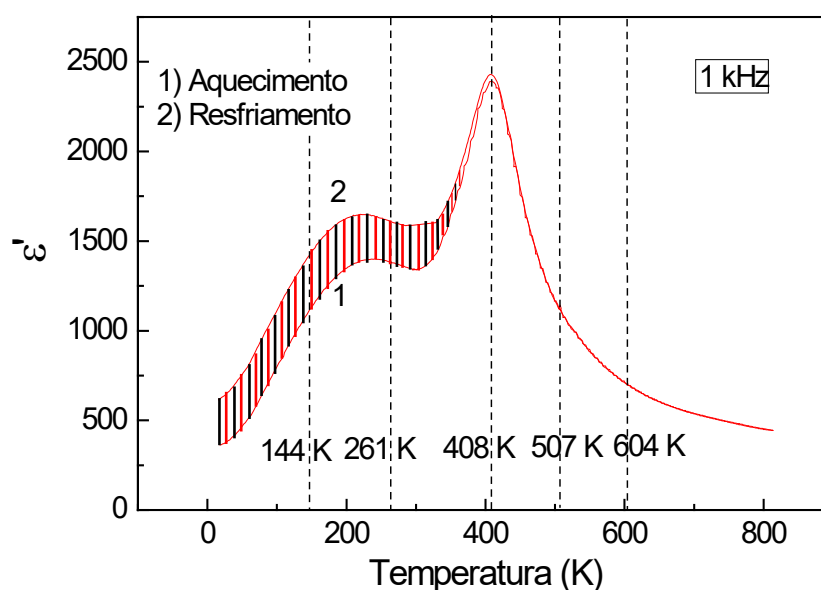
Uma inspeção visual das curvas mostra dois picos largos ou anomalias em ambas as curvas  $\epsilon'(\omega)$  e  $\epsilon''(\omega)$ . Um pico aparente em  $\epsilon'$  está centrado em 255 K como um ombro largo, enquanto um pico definido está posicionado em 408 K. O máximo relativo aparente de  $\epsilon'$  em aproximadamente 255 K também foi observado em função da frequência de medida. Assim, a dependência de um valor máximo de permissividade com uma frequência foi atribuída a algum grau de desordem química

e estrutural. Portanto, o fenômeno observado a aproximadamente 255 K, em função da frequência, pode ser resultado de diferentes domínios da estrutura. Por outro lado, o pico centrado em cerca de 408 K exibe um máximo absoluto acentuado ( $\epsilon' = 2375$ ) na curva  $\epsilon'(\omega)$  vs. T e foi atribuído à transição ferroelétrico-paraelétrico devido à temperatura de Curie (Belghiti al., 2002).

Um único pico na curva  $\epsilon''(\omega)$  em função da temperatura, de pequena intensidade, em aproximadamente 146 K, é atribuído à existência de perda dielétrica por condução (Lanfredi et al., 2002).

A Figura 7 mostra a evolução da permissividade real,  $\epsilon'$ , em função da temperatura, medida a 1 kHz. Em um ciclo térmico.

Figura 7: Curvas de permissividade em função da temperatura medidas 1 kHz.



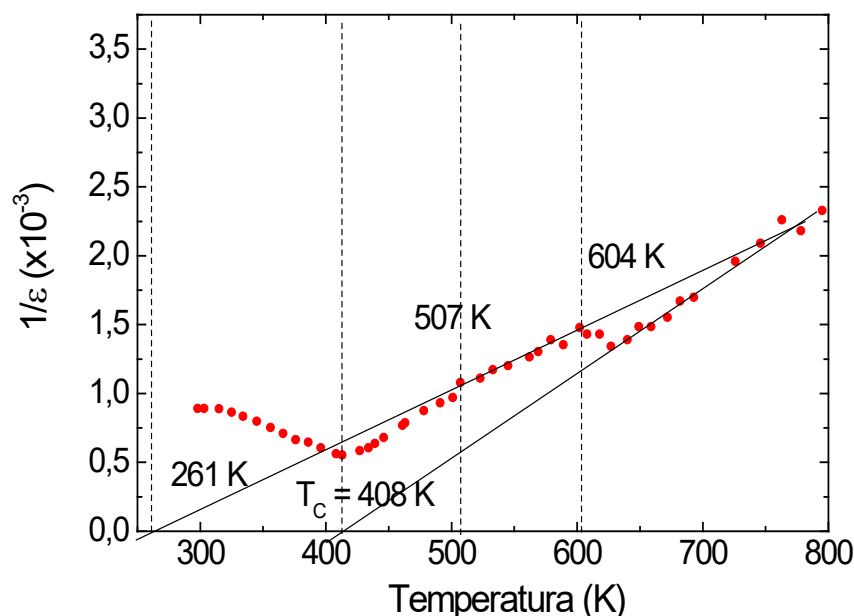
O parâmetro  $\epsilon'$  exibe uma histerese térmica bem definida no domínio das temperaturas criogênicas, de acordo com a área tracejada. Normalmente, a mistura de fases da mesma estequiometria, mas com estrutura de simetria distinta, promove o efeito histerético mencionado acima (Nobre e Lanfredi, 2001). Uma área significativa de histerese térmica, abaixo de 408 K, sugere fortemente que não há uma transição de fase estrutural, corroborada pela evolução do parâmetro de rede específico, e que não exibe mudança descontínua ou abrupta. Então, parte significativa do fenômeno tem base apenas na distorção estrutural. As anomalias identificadas, em vez de transições de fases podem ser associadas em parte ao desenvolvimento de tensões de compressão e tração com vínculo com a distribuição de tamanhos de nanogrãos e distintas orientações, de acordo com a Figura 3.

Histerese térmica identificada nas curvas da permissividade dielétrica são confirmadas na curva do inverso da permissividade em função da temperatura, como mostrado na Figura 8.

A sequência de transições de fases podem estar relacionadas com a coexistência de fases de mesma simetria, mas com uma distorção de rede cristalina particular.

Este conceito é relevante, uma vez que as transições podem ser estruturais ou não. Se um grau suficiente de distorção for gerado, uma nova simetria pode emergir, caso contrário, a transição de fase ocorre, mas a simetria do protótipo é mantida, enquanto apenas distorções específicas são permitidas, como por exemplo, a distorção do nióbio fora do centro do octaedro na estrutura tungstênio bronze.

Figura 8: Inverso da permissividade dielétrica medida para 1 KHz, em função da temperatura.



## CONCLUSÕES

Fenômenos elétricos de polarização de interface nanométricas são revisados a partir de características microestruturais, elétricas e cristalinas específicas. Os valores de frequência das interfaces mostraram que a cerâmica nanoestruturada  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  pode ser utilizada como componentes eletroativos no domínio de baixas frequências. Valores de frequência de relaxação de nanogrãos podem ser obtidos por deconvolução da componente imaginária da impedância em função da frequência.

## REFERÊNCIAS

ABRAHAMS, S., C.; JAMIESON, P., B.; BERNSTEIN, J., L.; Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures III – potassium lithium niobate  $\text{K}_{(6-x-y)}\text{Li}_{(4+x)}\text{Nb}_{(10+y)}\text{O}_{30}$ , **Journal of Chemical Physics**, v. 54, p. 2355, 1971.

H. El A. Belghiti, A. Simon, P. Gravereau, A. Villesuzanne, M. Elaatmani and J. Ravez, *Sol. State Sci.*, 2002, **4**, 933.

CARVAJAL, J.R. An Introduction to the Program FullProff 2000, CEA/Saclay, France, 2008.

MATOS, J.; LANFREDI, S.; MONTAÑA, R.; NOBRE, M.A.L.; FERNÁNDEZ DE CÓRDOBA, M. C.; ANIA, C. O. Photochemical reactivity of apical oxygen in  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  materials for environmental remediation under UV irradiation, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 496, p. 211–221, 2017.

LANFREDI, S.; DARIE, C.; BELLUCCI, F.S.; COLIN, C.V.; NOBRE, M.A.L. Phase transitions and interface phenomena in the cryogenic temperature domain of a niobate nanostructured ceramic, **Dalton Transactions**, v. 43, p. 10983, 2014.

LANFREDI, S.; PALACIO, G.; BELLUCCI, F. S.; COLIN, C. V.; NOBRE, M. A. L. Thermistor Behavior and Electric Conduction Analysis of Ni-Doped Niobate Ferroelectric: the Role of Multiples  $\beta$  Parameters, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, p. 435302, 2012.

LANFREDI, S.; BRITO, I.A.O.; POLINI, C.; NOBRE, M.A.L. Deriving the magnitude of niobium off-center displacement in ferroelectric niobates from infrared spectroscopy **Journal of Applied Spectroscopy**, v.79, p. 254-260, 2012.

LANFREDI, S.; CARDOSO, C.X.; NOBRE, M. A. L. Crystallographic properties of  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v.112, p. 139-143, 2004.

LANFREDI, S.; LENTE, M. H.; EIRAS, J. A. Phase transition at low temperature in  $\text{NaNbO}_3$  ceramic, **Applied Physics Letter**, v.80, p. 2731-2733, 2002.

MAGNELI, A.; The crystal structure of tetragonal potassium tungsten bronze, **Ark. Kemi**, v. 24, p. 213, 1949.

NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Phase transition in sodium lithium niobate polycrystal: an overview based on impedance spectroscopy, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.62, p.1999-2006, 2001.

NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Impedance Spectroscopy Analysis of High-Temperature Phase Transitions in Sodium Lithium Niobate Ceramics. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 12, p.7833-7841, 2000.

PECHINI, M. P. "Method of Preparing Lead and Alkaline-Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor," U.S. Pat. No. 3 330 697, July 11, 1967.

SHANMING, K. E.; HUIQING, F.; HUANG, H.; CHAN, H. L. W.; YU, S. Dielectric, ferroelectric properties, and grain growth of  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ceramics with tungsten bronzes structure. **Journal of Applied Physics**, v.104, p.24101, 2008.

TRIBOTTE, B.; HERVIEU, M.; DESGARDIN, G.; Dielectric and structural properties of A-cation-deficient perovskites, tetragonal tungsten bronzes and their composites in the  $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Mg}_x\text{Nb}_{10-x})\text{Li}_{3x}\text{O}_{30}$  system, **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 4609, 1998.

## SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITO CERÂMICO DE ZIRCÔNIA-HIDROXIAPATITA

Data de submissão: 23/10/2020

Data de aceite: 24/10/2020

### **Carolina Cury Lopes**

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Odontologia,  
Universidade Pitágoras UNOPAR, Londrina, PR, Brasil.  
<http://lattes.cnpq.br/9319783891046040>

### **Fabiana Barbara Piveta Flores**

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Biotecnologia e Inovação em Saúde,  
Universidade Anhanguera de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.  
Graduação em Odontologia  
Universidade de Mogi das Cruzes, Mogi das Cruzes, SP, Brasil.  
<http://lattes.cnpq.br/1770179034044751>

### **Fabiola Stahlke Prado**

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Odontologia,  
Universidade Pitágoras UNOPAR, Londrina, PR, Brasil.  
<http://lattes.cnpq.br/5945486708837985>

### **Ana Júlia Machado Merino**

Graduação em Odontologia,  
Universidade Pitágoras UNOPAR, Londrina, PR, Brasil.  
<http://lattes.cnpq.br/9270709918894342>

### **Alejandra Hortencia Miranda González**

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Odontologia,  
Universidade Pitágoras UNOPAR, Londrina, PR, Brasil.  
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Biotecnologia e Inovação em Saúde,  
Universidade Anhanguera de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.  
<http://lattes.cnpq.br/1059436387901853>

**RESUMO:** Com o advento da nanotecnologia, diversas técnicas têm sido aplicadas a fim de obter pós cerâmicos com dimensões nanométricas a partir de processos químicos. O método dos precursores poliméricos (MPP) consiste em uma rota química para produzir pós cerâmicos homogêneos e envolve etapas de baixo custo, que permitem melhor controle estequiométrico e menor temperatura de síntese. Assim, o objetivo deste estudo foi obter compósitos de zircônia-hidroxiapatita a partir da metodologia química pelo MPP e caracterizar as propriedades físico-químicas dos compósitos visando aplicações odontológicas. Na etapa de síntese foram preparados pós das cerâmicas de zircônia ( $ZrO_2$ ) e hidroxiapatita (HA). A síntese do compósito de Zircônia/Hidroxiapatita foi realizada mediante a mistura dos pós cerâmicos na proporção de 50% de  $ZrO_2$  e 50% de HA. O compósito resultante foi

caracterizado quanto à formação de fases cristalinas e determinação do tamanho de cristalito por meio de análises de DRX, assim como análises de morfologia por MEV. O tamanho de cristalito para o compósito de  $ZrO_2/HA$  calculado a partir do difratograma de DRX confirmou o tamanho nanométrico (39,32 nm) dos grãos. As caracterizações do compósito permitiram comprovar a potencialidade da metodologia usada a fim de se preparar o compósito com propriedades comparáveis às descritas por meio de outros processos de síntese.

**PALAVRAS-CHAVE:** Cerâmicas. Compósitos. Zircônia. Hidroxiapatita.

## SYNTHESIS OF ZIRCONIA-HYDROXIAPATITE CERAMIC NANOCOMPOSITE

**ABSTRACT:** With the advent of nanotechnology, several techniques have been applied in order to obtain ceramic powders with nanometric dimensions from chemical processes. The polymeric precursor method (MPP) consists of a chemical route to produce homogeneous ceramic powders and involves low cost steps, which allow better stoichiometric control and lower synthesis temperature. Thus, the aim of this study was to obtain zirconia-hydroxyapatite composite from the chemical methodology by MPP and to characterize the physical-chemical properties of the composites for dental applications. In the synthesis stage, powders were prepared from zirconia ( $ZrO_2$ ) and hydroxyapatite (HA) ceramics. Synthesis of the Zirconia / Hydroxyapatite composite was performed by mixing the ceramic powders in the ratio of 50%  $ZrO_2$  and 50% HA. The resulting composite was characterized for the formation of crystalline phases and determination of the crystallite size by means of XRD analyzes, as well as morphology analyzes by SEM. The crystallite size for the  $ZrO_2$  / HA composite calculated from the XRD diffractogram confirmed the nanometric size (39.32 nm) of the grains. The characterizations of the composite allowed to prove the potential of the methodology used in order to prepare the composite with properties comparable to those described by other synthesis processes.

**KEYWORDS:** Ceramics. Composites. Zirconia. Hydroxyapatite.

## 1 . INTRODUÇÃO

As cerâmicas dentárias, com uma série de características intrínsecas desejáveis, como biocompatibilidade, alta resistência à compressão, estabilidade de cor, radiopacidade, condutibilidade térmica semelhante aos tecidos dentais, estabilidade química e excelente potencial para simular a aparência dos dentes naturais, apresentam-se como um dos principais materiais na ciência e arte da reconstrução dentária (HENRIQUES et al., 2008). Além disso, estes materiais retêm menos biofilme e apresentam boa resistência à abrasão (REGO et al., 1997). O potencial estético e a biocompatibilidade das cerâmicas podem ser considerados únicos, dentre os materiais restauradores odontológicos (HOLLWEG, 1998).

O desenvolvimento de tecnologias em Materiais Dentários tem conduzido à aplicação de biocerâmicas baseadas em zircônia,  $ZrO_2$ , como um material protético, devido às suas excelentes propriedades mecânicas (GUAZZATO et al., 2004) excelente biocompatibilidade, elevada dureza e propriedades estéticas superiores (MONACO et al., 2015). Por outro lado, a hidroxiapatita,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , é um dos materiais mais biocompatíveis com ossos humanos e dentes, mas as suas propriedades mecânicas são insuficientes para a constituição de tecidos duros (ZHOU et al., 2015). Estudos recentes têm demonstrado que esta cerâmica pode ser endurecida por meio da dispersão de partículas de zircônia, devido a mecanismos de endurecimento por transformação de fase e prevenção de microfissuras e/ou fissuras (BRZEZIŃSKA-MIECZNIK et al., 2016; YU et al., 2015).

Com o advento da nanotecnologia, diversas técnicas têm sido aplicadas a fim de obter pós cerâmicos com dimensões nanométricas a partir de processos químicos. O método dos precursores poliméricos (MPP) (MARTINS et al., 2014) consiste em uma rota química para produzir pós cerâmicos homogêneos e envolve etapas de baixo custo, que permitem melhor controle estequiométrico e menor temperatura de síntese.

Assim, a proposta deste estudo foi obter compósitos ultrafinos de zircônia-hidroxiapatita a partir da metodologia química pelo MPP e caracterizar as propriedades físico-químicas dos compósitos visando futuras aplicações odontológicas.

## 2 . MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparo da solução estoque de zircônio

A solução de zircônio foi preparada por intermédio do MPP. Butóxido de zircônio em butanol,  $Zr(OC_4H_9)_4$  (Aldrich) foi adicionado, sob agitação, a etilenoglicol,  $C_2H_6O_2$  (Synth), pré-aquecido a  $60^\circ C$ . Foi obtida uma solução homogênea cuja temperatura foi elevada até  $90^\circ C$ . Em seguida, ácido cítrico anidro,  $C_6H_8O_7$  (Synth), foi adicionado aos poucos. Foi verificada a formação de precipitado branco de citrato de zircônio. A agitação e o aquecimento foram mantidos até a completa dissolução do precipitado.

Após preparada, a solução estoque de zircônio foi padronizada utilizando a técnica gravimétrica. Partiu-se de uma massa conhecida de solução estoque que foi colocada em um cadinho de alumina pré-tarado. A solução foi calcinada a  $800^\circ C$  por 3 h para obtenção do  $ZrO_2$ . Os resíduos do óxido foram pesados a fim de se calcular a concentração de metal por grama de solução. A padronização foi realizada em triplicata.



## 2.2 Obtenção do pó de $ZrO_2$

Parte da solução precursora de zircônio foi mantida sob aquecimento para volatilização parcial dos solventes. Assim, foi obtida uma resina polimérica de alta viscosidade e, em seguida, foi realizado o tratamento térmico em forno mufla a  $350^\circ\text{C}$  por 3 h.

## 2.3 Preparo da solução estoque de hidroxiapatita

A solução estoque de HA também foi preparada por intermédio do MPP.

Na síntese da solução foram utilizados como reagentes precursores nitrato de cálcio,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Dinâmica), e ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Neon Comercial), estabelecendo a relação estequiométrica  $\text{Ca}:\text{P} = 1,67$ . O nitrato de cálcio tetrahidratado foi pesado em frasco de vidro e solubilizado em água destilada sob agitação constante à temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionada a massa correspondente de ácido fosfórico, a fim de obter a estequiometria desejada,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Foi obtida uma solução homogênea cuja temperatura foi elevada até  $60^\circ\text{C}$ . Em seguida, o ácido cítrico anidro,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (Synth), foi adicionado aos poucos. A agitação e o aquecimento foram mantidos por 1 h para garantir a dissolução do ácido cítrico e complexação dos metais. Finalmente, a temperatura foi elevada até  $90^\circ\text{C}$  para adição do etilenoglicol,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (Synth). A agitação e o aquecimento foram mantidos por 1 h para promover a reação de esterificação, sendo obtida uma solução totalmente límpida.

A solução estoque de HA foi padronizada por gravimetria nas mesmas condições descritas para a solução de  $ZrO_2$ .

## 2.4 Obtenção do pó de HA

Parte da solução estoque de HA foi mantida sob aquecimento para volatilização parcial dos solventes e, em seguida, tratada termicamente a  $350^\circ\text{C}$  por 3 h em forno mufla.

## 2.5 Síntese do compósito $ZrO_2/\text{HA}$

A síntese do compósito foi realizada mediante a mistura dos pós cerâmicos obtidos do aquecimento a  $350^\circ\text{C}$  por 3 h na proporção de 50% de  $ZrO_2$  e 50% de HA em peso. Os pós previamente sintetizados foram misturados mecanicamente em um almofariz com auxílio de um pistilo e levados para tratamento térmico em forno mufla a  $600^\circ\text{C}$  por 3 h. O compósito resultante foi caracterizado quanto à formação de fases cristalinas por meio de análises de difração de raios X (DRX), determinação do tamanho de cristalito, assim como análises de morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## 2.6 Caracterizações

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro de raios X Rigaku DMAX Ultima+ (Faculdade de Ciências – UNESP/Bauru). As condições experimentais foram: intervalo de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  com incremento  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ , velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ , radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , comprimento de onda  $1,54 \text{ \AA}$ , potência  $40 \text{ kV}$ ,  $20 \text{ mA}$ . A análise qualitativa das fases foi realizada usando os bancos de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction – International Center for Diffraction Data (JCPDS–ICDD)*. O tamanho médio de cristalito foi determinado a partir dos dados de DRX usando a equação de Scherrer (ZSIGMONDY & SCHERRER, 1912).

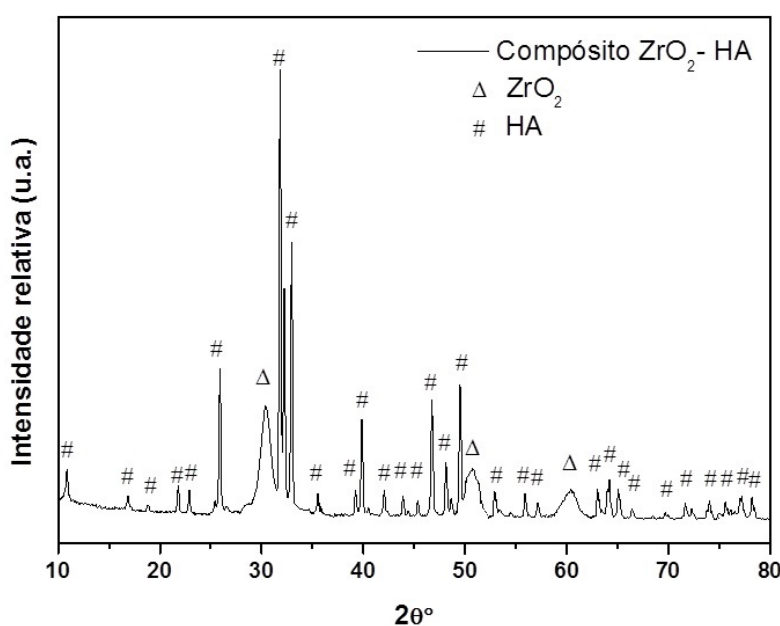
Para as análises de MEV, a morfologia do compósito foi avaliada utilizando-se elétrons secundários, por meio de um microscópio eletrônico de varredura Zeiss modelo EVO LS15 (Faculdade de Ciências – UNESP/Bauru).

## 3 . RESULTADOS E DISCUSSÃO

O compósito  $\text{ZrO}_2/\text{HA}$  obtido pela mistura dos pós cerâmicos na proporção de 50% de  $\text{ZrO}_2$  e 50% de HA foi caracterizado quanto à estrutura cristalina por meio de análises de difração de raios X.

Para a amostra estudada, a caracterização por DRX (Figura 1) possibilitou acompanhar a evolução e identificação das fases formadas. O difratograma indica a coexistência de picos referentes à zircônia tetragonal e hidroxiapatita hexagonal. Além destes, nenhum outro pico referente a uma nova fase cristalina formada foi observado. Portanto, a presença dos picos individuais de  $\text{ZrO}_2$  e HA demonstra que nenhuma reação química ocorreu entre as duas biocerâmicas.

**Figura 1-** Padrão de difração de raios X do compósito  $\text{ZrO}_2/\text{HA}$ .



Fonte: Elaborada pelos autores.

Resultados semelhantes foram obtidos por Gerlegy e colaboradores (GERGELY et al., 2013) em compósitos ZrO<sub>2</sub>/HA preparados a partir da mistura mecânica de 60 mol% de HA e 40 mol% de ZrO<sub>2</sub>, e tratados termicamente a 825°C. O padrão de DRX para esta composição indicou a presença de picos referentes à fase HA (JCPDS-PDF74-0565) e ZrO<sub>2</sub> (JCPDS-PDF01-089-9069). Porém, além destas duas fases cristalinas picos adicionais referentes à fase CaCO<sub>3</sub> foram identificados.

Por outro lado, do estudo realizado por Matsumoto e colaboradores (MATSUMOTO et al., 2011) em compósito com razão em mol% ZrO<sub>2</sub>/HA = 70/30 sinterizado a 1500°C por 5h, os resultados de DRX indicaram a presença das fases zircônia monoclínica, zircônia tetragonal, α-TCP e β-TCP, bem como CaZrO<sub>3</sub>. É evidente que a presença de CaZrO<sub>3</sub> indica a reação química entre as biocerâmicas de ZrO<sub>2</sub> e HA favorecida pela elevada temperatura de sinterização.

Dessa forma, verificou-se que o compósito sintetizado no presente estudo a partir do MPP apresentou resultados satisfatórios quanto à estrutura cristalina. Os resultados demonstram a possível interação química entre as biocerâmicas do compósito uma vez que o tratamento térmico seja realizado em temperaturas mais elevadas.

A partir do difratograma do compósito ZrO<sub>2</sub>/HA foi possível quantificar o tamanho dos cristalitos aplicando a Equação de Scherrer, descrita pela Equação 1, e que considera as medidas da largura média dos picos de difração:

$$d_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}} \quad (1)$$

Na equação acima  $d$  é o diâmetro médio do cristalito,  $k$  é a constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, assumida como sendo esférica (0,9),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å),  $\beta$  é a largura à meia altura do pico de difração (rad) e  $\theta$  o ângulo em graus correspondente ao mesmo pico utilizado para  $\beta$ .

O pico em  $2\theta = 31,8^\circ$  que corresponde ao plano (211) da fase hexagonal de HA foi usado para os cálculos, por ser o pico de maior intensidade. A Tabela 1 apresenta os valores de  $\beta$  e  $\theta$ , bem como o valor de diâmetro médio do cristalito,  $d$ , calculado a partir da Equação de Scherrer para o sistema estudado.

**Tabela 1-** Tamanho de cristalito para o compósito ZrO<sub>2</sub>/HA.

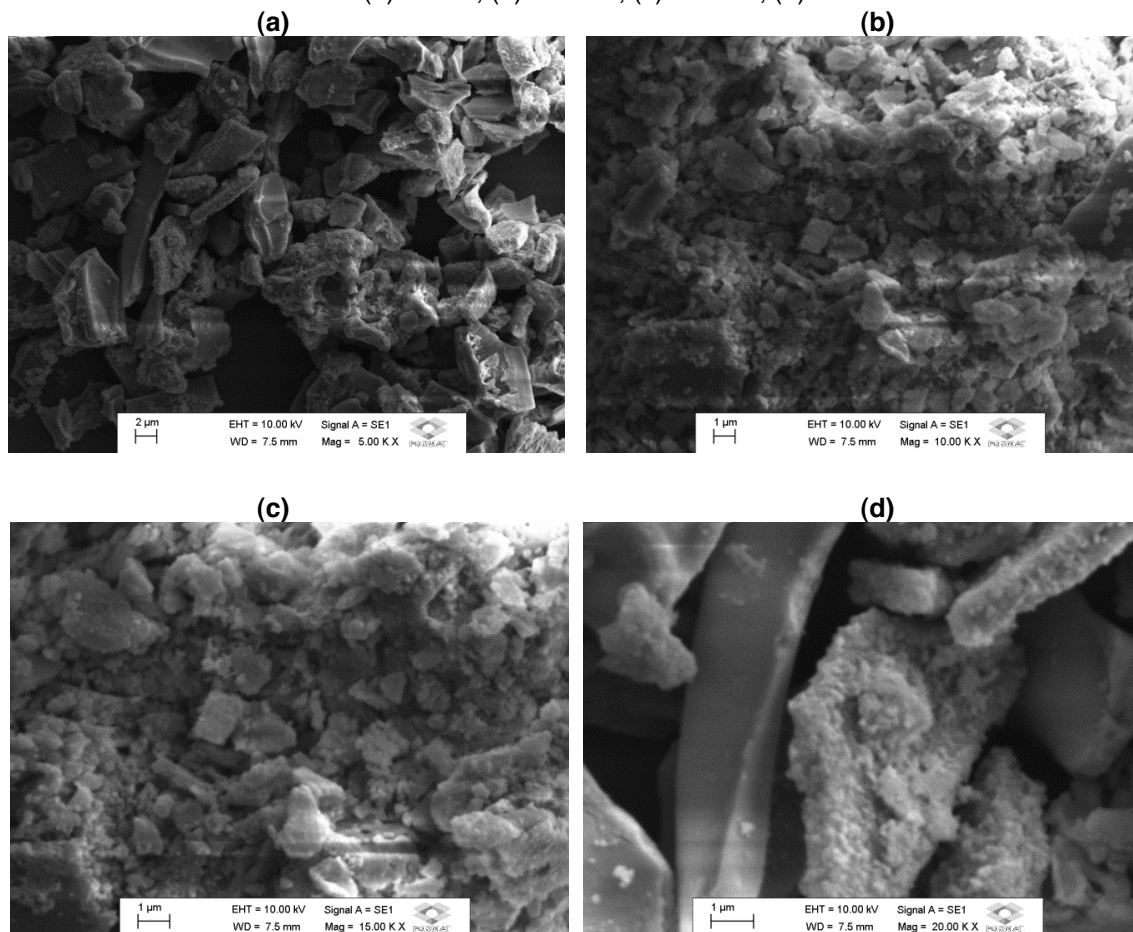
Amostra	ZrO <sub>2</sub> /HA
$\beta$ (rad)	0,00366519142
$\theta$ (°)	15,87
$d$ (nm)	39,32

Fonte: Elaborada pelos autores.

Assim, diante do exposto na Tabela 1 pode-se verificar que o sistema estudado apresenta tamanho de cristalito da ordem de nanômetros.

O compósito de Zircônia/Hidroxiapatita foi também caracterizado quanto à morfologia por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura. A Figura 2 ilustra as caracterizações morfológicas por MEV, em diferentes aumentos, para o compósito  $ZrO_2/HA$ .

**Figura 2-** Caracterizações morfológicas por MEV em diferentes aumentos para o compósito de  $ZrO_2/HA$ : (a) 5000x; (b) 10000x; (c) 15000x; (d) 20000x.



**Fonte:** Elaborada pelos autores.

Nas quatro imagens da Figura 2 observa-se que o compósito apresenta uma morfologia de aglomerados micrométricos, possivelmente referentes às partículas de HA, sobre os quais estão depositadas partículas nanométricas da cerâmica de  $ZrO_2$  (região em destaque da Figura 2d).

Resultados semelhantes foram descritos por Gerlegy e colaboradores (GERGELY et al., 2013). As análises de MEV da morfologia dos compósitos com composição 60 mol% de HA e 40 mol% de  $ZrO_2$ , e tratados termicamente a  $825^\circ C$  revelaram uma estrutura composta por hastes hexagonais de HA com dimensões entre 100-1000 nm e grãos pequenos e uniformes de  $ZrO_2$ .

Uma vez mais foi verificado que o compósito de  $ZrO_2/HA$  preparado neste estudo e baseado em uma rota química que apresentou propriedades morfológicas totalmente comparáveis às descritas por meio de outros processos de síntese descritos na literatura.

## 4 . CONCLUSÕES

Da caracterização do compósito por DRX constatou-se a cristalização da fase tetragonal de zircônia dispersa em uma matriz hexagonal de hidroxiapatita. O tamanho de cristalito determinado foi de 39,32 nm. A caracterização morfológica do compósito revelou uma estrutura de aglomerados micrométricos, possivelmente referentes às partículas de HA, sobre os quais estão depositadas partículas nanométricas da cerâmica de  $ZrO_2$ .

Da análise dos dados obtidos pode-se concluir que a metodologia de síntese baseada no método de precursores poliméricos possibilitou preparar com êxito nanopartículas do compósito zircônia-hidroxiapatita.

## AGRADECIMENTOS

Este estudo teve apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) e Fundação Nacional de Desenvolvimento do Ensino Superior Particular (FUNADESP). Os autores também agradecem aos Professores Dayse Iara dos Santos e Luís A. Sousa Marques da Rocha da Faculdade de Ciências – UNESP/Bauru, pelo suporte nas análises de DRX e MEV, respectivamente.

## REFERÊNCIAS

- BRZEZIŃSKA-MIECZNIK, J.; HABERKO, K.; SITARZ, M.; BUĆKO, M. M.; MACHERZYŃSKA, B.; LACH, R. **Natural and synthetic hydroxyapatite/zirconia composites: A comparative study**. *Ceramics International*, v. 42, p. 11126-11135, 2016.
- GERGELY, G.; SAHIN, F. C.; GÖLLER, G.; YÜCEL, O.; BALÁZSI, C. **Microstructural and mechanical investigation of hydroxyapatite-zirconia nanocomposites prepared by spark plasma sintering**. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 33, p. 2313–2319, 2013.
- GUZZATO, M.; ALBAKRY, M., RINGER, S. P.; SWAIN, M. V. **Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Dental Materials**, v. 20, p. 449-456, 2004.
- HENRIQUES, A. C. G.; COSTA, D. P. T. S.; BARROS, K. M. A.; BEATRICE, L. C. S.; MENEZES FILHO, P. F. **Cerâmicas odontológicas: aspectos atuais, propriedades e indicações**. *Odontologia Clínica Científica*, v. 7, n. 4, p. 289-294, 2008.
- HOLLWEG, H. **Sistema InCeram: uma alternativa para a otimização estética em prótese dentária**. *Odonto Pope*, v. 2, n. 2, p. 379-89, 1998.
- MARTINS, M. L.; FLORENTINO, A. O.; CAVALHEIRO, A. A.; SILVA, R. I. V., SANTOS, D., SAEKI, M. J. **Mechanisms of phase formation along the synthesis of Mn-Zn ferrites by polymeric precursor method**. *Ceramics International*, v. 40, p. 16023-16031, 2014.
- MATSUMOTO, T. J.; AN, S.H.; ISHIMOTO, T.; NAKANO, T.; MATSUMOTO, T.; IMAZATO, S. **Zirconia-hydroxyapatite composite material with micro porous structure**. *Dental Materials*, v. 27, p. e205–e212, 2011.

MONACO, C.; PRETE, F.; LEONELLI, C.; ESPOSITO, L.; TUCCI, A. **Microstructural study of microwave sintered zirconia for dental applications.** *Ceramics International*, v. 41, p. 1255-1261, 2015.

REGO, M. A.; SILVA, R. C.; ARAÚJO, M. A. **Restaurações de porcelana “inlay-onlay” - caso clínico.** *Jornal Brasileiro de Odontologia Clínica*, v. 1, p. 45-49, 1997.

YU, W.; WANG, X.; ZHAO, J.; TANG, Q.; WANG, M.; NING, X. **Preparation and mechanical properties of reinforced hydroxyapatite bone cement with nano-ZrO<sub>2</sub>.** *Ceramics International*, v. 41, p. 10600-10606, 2015.

ZHOU, C.; DENG, C.; CHEN, X.; ZHAO, X.; CHEN, Y.; FAN, Y.; ZHANG, X. **Mechanical and biological properties of the micro-/nano grain functionally graded hydroxyapatite bioceramics for bone tissue engineering.** *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 48, p. 1-11, 2015.

ZSIGMONDY, R.; SCHERRER, P. **Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen.** *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, v. 277, p. 387-409, 1912.

## **SOBRE O ORGANIZADOR**

Professor Doutor **MARCOS AUGUSTO DE LIMA NOBRE**: Graduado em Licenciatura Plena em Física (1993), Mestre em Química (subárea Físico-química) (1995) e Doutor em Ciências (subárea Físico-química) (1999), Universidade Federal de São Carlos-UFSCar. Pós-Doutor pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (2000), Departamento de Metalurgia e Engenharia de Materiais. Bolsista do programa Jovem Pesquisador em Centros Emergentes JP-FAPESP (2002-2006). Professor Assistente Doutor, concurso RDIDP: MS-3.1 em 2006, nível atual MS-3.2, com mais de 4000 horas/aula ministradas (2003-atual), e Pesquisador da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, FCT, Departamento de Física (2006); orienta 1 Doutorado. Fundador (2002) e Coordenador do Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais - LaCCeF, Grupo de Compósitos e Cerâmicas Funcionais, certificado PROPE-UNESP/CNPq. Membro permanente (2010-atual) e Orientador de M/D do Programa de Pós-Graduação em Química, IBILCE/UNESP-SP, com mais de 2600 horas/aula ministradas (2010-atual). Bolsista de Produtividade em Pesquisa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Pesquisador PQ-2 CNPq CA: QU (Química), 2010-2012. Bolsista de Produtividade em Pesquisa, pesquisador PQ-2 CNPq/CA: QU (Química), 2019-2021. Editor Associado do Micro & Nano Letters IET (2019-atual). Membro do Conselho Editorial da Editora Artemis (2020-atual). Recebeu mais de 75 Prêmios e Honrarias. Publication-Ethical Editor do Applied Mathematical Sciences -m-Hikari Ltd Ruse Bulgary (2015-presente); Membro do corpo Editorial do MAYFEB Journal of Materials Science, Toronto-Ontario Canada (2016-presente) e Modern Research in Catalysis, Irvine-CA, USA (2017-presente). Possui 02 Patentes. Publicou 80 artigos, em 40 periódicos diferentes, indexados e indexados no sistema QUALIS/CAPES, de editoras: IET, IEEE, MDPI, North-Holand, Royal Society of Chemistry (RSC), Academic Press Inc./ Els. Sci - USA, American Ceramic Society - USA, American Institute of Physics - USA, American Scientific Publishers - USA, Chapman & Hall, IOP Publishing Ltd - UK, Kluwer Academic Publishers - Netherlands, WILEY (John Wiley & Sons), Pergamon/Els. Sci. Ltd - UK e Springer - USA, outras. Atua como Referee em 30 periódicos distintos. Conta com 76 artigos indexados no ex-sistema Research ID, atual Publons, 47 deles com 1292 citações, Fator de Impacto H INDEX = 22 e 96 revisões, em 08/10/2020. Publicou mais de 580 trabalhos em Congressos, sendo mais de 150, trabalhos completos em anais. É autor/coautor de 2 livros e 17 outros capítulos envolvendo divulgação de Ciências e Ensino de Física e Química sendo a estratégia principal a divulgação de Nanociência, Nanotecnologia e Nanobiotecnologia, 28 produtos tecnológicos e três processos ou técnicas. Tem experiência na área de Processamento Avançado de Materiais Cerâmicos: Matérias primas, cerâmicas vermelha, estruturais e avançadas, Física dos Materiais Dielétricos Lineares, não Lineares, Química do Estado Sólido: Difração de Raios X, Espectroscopia de Impedância e Infravermelho FTIR, Transições de fase: Estruturais e não estruturais. Interações Moleculares em Biocombustíveis. Atua nos temas: Síntese Novos-Materiais e Química de Nanopartículas aplicada ao desenvolvimento de: ferroelétricos, catalisadores e fotocatalisadores. Caracterização de eletrocerâmicas em altas temperaturas com ênfase em fenômenos de contorno de grão e interfaces, Caracterização dielétrica e térmica (condutividade e resistividade térmica): nanopartículas, nanofluidos e blendas biocombustíveis à base de biodiesel e aditivos anti-congelantes. ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4843-3975>; <http://lattes.cnpq.br/7201928600704530>

## ÍNDICE REMISSIVO

### B

Biodiesel 41, 42, 47, 48, 49, 51, 52, 54, 55, 56, 57, 58, 80

Blendas 48, 54, 55, 56, 57, 80

Blends 48, 49, 58

### C

Cerâmica de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  59, 60, 65, 67

Ciências da Saúde 29

Clay 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27

Clay minerals 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27

### D

Diesel 41, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 54, 55, 56, 57, 58

Distance Education 28, 30, 31, 39

### E

Educação a Distância 29, 39

Estratégias Metodológicas 29

### G

Graphite nanostructures 49

### H

Half-Heusler 1, 10

Health Sciences 28, 30, 31, 32, 33, 34, 36, 38, 39

High energy ball milling 1, 2, 3

Hollow nanoparticles 40

### I

Intermetálico 1

Intermetallic 1, 2

### K

$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  ceramic 59

### M

Mechanical alloying 1, 4, 9, 10

Methodological Strategies 28



Moagem de alta energia 1  
Montmorillonite - nontronite species 12, 82

## N

Nanociência e Nanotecnologia 29  
Nanoestruturas 40, 48, 56, 57, 59  
Nanoestruturas de grafite 48  
Nanograins 59  
Nanogrão 59, 66  
Nanopartículas nanoestruturadas 40  
Nanopartículas ocas 40  
Nanoscience and Nanotechnology 28, 30, 31, 32, 33, 38, 39  
Nanostructured nanoparticles 40  
Nanostructures 10, 40, 47, 48, 49, 59  
Nanotechnology 27, 28, 30, 31, 32, 33, 38, 39, 40, 48, 59, 72  
Nanotecnologia 29, 40, 46, 48, 49, 59, 71, 73, 80

## S

SEM images 11, 12, 23, 24

## T

TErmoelétrico 1  
Thermal analysis 11, 12, 14, 19, 20  
Thermoelectric 1, 2, 5, 10  
Thixotropic behavior 12, 23

## V

Viscosidade 48, 49, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 74  
Viscosity 21, 22, 26, 48, 49, 57, 58