



Desenvolvimento de nanocompósitos de zircônia em resina epóxi com potencial aplicação em dispositivos LED

Shalimar Pimenta Cheble Caplan

Projeto Final em Engenharia Química.

Orientadora

Prof^a. Bluma Guenther Soares, D.Sc.

Junho de 2013

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE ZIRCÔNIA EM RESINA EPÓXI COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS LED

Shalimar Pimenta Cheble Caplan

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Adriana dos Anjos Silva, D.Sc.

Carla Reis de Araújo, D.Sc.

Leila Yone Reznik, D.Sc.

Orientado por:

Bluma Guenther Soares, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Junho de 2013

Caplan, Shalimar Pimenta Cheble

Desenvolvimento de nanocompósitos de zircônia em resina epóxi com potencial aplicação em dispositivos LED / Shalimar Pimenta Cheble Caplan Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

ix, 56 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013. Orientador: Bluma Guenther Soares.

1. Resina Epóxi. 2. Zircônio. 3. LED. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Bluma Guenther Soares. I. Título.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”.

José de Alencar

AGRADECIMENTOS

À professora Bluma, pela orientação, ensinamentos e incentivo durante esses anos de iniciação científica.

A todos os professores da Escola de Química, pelos ensinamentos.

Aos meus pais e minha avó Elizabeth por todo amor, apoio e incentivo.

A toda minha família, por todo apoio.

Aos amigos que fazem parte ou já fizeram parte do laboratório: Jéssica Marins, Adriana dos Anjos Silva, Soraia Zaioncz, Verônica Dionísio, Mayra Gonzalez e Luciana Honorato pela ajuda nas atividades da iniciação científica, paciência e companheirismo.

À CAPES, ao CNPq e à FAPERJ pelo auxílio financeiro que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE ZIRCÔNIA EM RESINA EPÓXI COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS LED

Shalimar Pimenta Cheble Caplan

Junho, 2013

Orientadora: Prof^a. Bluma Guenther Soares, D.Sc.

Os dispositivos de diodos emissores de luz, conhecidos como LED, têm recebido destaque ultimamente por suas propriedades únicas de iluminação como tempo de vida útil muito superior às outras formas de iluminação, elevada resistência a impactos e por não necessitar de aquecimento ou tensão elevada para iniciar o seu funcionamento nem ocasionar aquecimento por irradiação, já que não emite radiação de infravermelho. No entanto, sua eficiência ainda é uma desvantagem e tem sido alvo de estudos. Nesse sentido, o seguinte trabalho propõe o desenvolvimento de um material com potencial aplicação como encapsulante de LED baseado em um nanocompósito de zircônio em resina epóxi de tal forma que ele possa reunir as características próprias da matriz epoxídica, tais como resistência química, rigidez e adesão, com outras propriedades conhecidas da zircônia, como alto índice de refração, excelente condutividade térmica e dureza. Inicialmente foi realizado um estudo de prospecção tecnológica para se investigar as tendências em estudos de LED e de seu material encapsulante com base em artigos científicos e patentes. Em seguida, buscou-se desenvolver um material que apresentasse alta transparência e propriedades mecânicas e térmicas semelhantes ou melhores que a matriz epoxídica. Ainda, foi proposto um processo para a sua produção em bancada. Foram preparadas dispersões em resina epóxi, previamente funcionalizada com ácido acrílico, de 1, 3 e 5 phr de oxoclusters de zircônio coordenados com grupos metacrílicos. Assim foi investigada a melhor técnica de dispersão. As dispersões foram curadas de duas formas: com anidrido metil-tetrahidroftálico com e sem peróxido de benzoíla. Assim, foram caracterizadas propriedades dinâmico-mecânicas nanocompósitos bem como seus tempos de gelificação e suas morfologias por microscopia eletrônica de transmissão.

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução	1
Capítulo II – Objetivos gerais	3
Capítulo III – Revisão bibliográfica	3
III.1 – Resina epóxi	3
III.2 – Modificação da Resina Epoxídica	6
III.3 – Híbridos orgânico-inorgânicos à base de metais de transição	7
III.4 – Nanocompósitos	10
III.5 – LED	11
Capítulo IV – Estudo de prospecção tecnológica	14
IV.1 – Busca por artigos científicos	14
IV.2 – Busca por patentes	20
Capítulo V – Desenvolvimento de nanocompósitos de zircônia em epóxi funcionalizada	23
V.1 – Motivação	23
V.2 – Objetivos	24
V.3 – Materiais	24
V.4 – Equipamentos	25
V.5 – Métodos	25
I.1.1 – Funcionalização parcial da resina epóxi com ácido acrílico	25
I.1.2 – Desenvolvimento de metodologia de dispersão	26
I.1.3 – Dispersão de híbridos em resina funcionalizada	27
I.1.4 – Degasagem e remoção de solvente (acetona)	27
I.1.5 – Processo de cura das amostras com anidrido metiltetrahidroftálico	27
I.1.6 – Processo de cura das amostras com anidrido metiltetrahidroftálico e peróxido de benzoíla	28
V.6 – Caracterizações	28
I.1.7 – Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	28
I.1.8 – Microscopia ótica	28
I.1.9 – Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)	29
I.1.10 – Medidas reológicas	29
I.1.11 – Microscopia eletrônica de transmissão	30
V.7 – Resultados e Discussão	30
I.1.12 – Funcionalização parcial da resina epóxi com ácido acrílico	30
I.1.13 – Desenvolvimento de metodologia de dispersão	32
I.1.14 – Avaliação de tempo de gel	37
I.1.15 – Caracterização das amostras curadas	37
V.8 – Processo de fabricação proposto	40
Capítulo VI – Conclusões	41
Capítulo VII – Sugestões para trabalhos futuros	43
Referências bibliográficas	44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reação de obtenção da resina epoxídica do tipo DGEBA, onde: 1 – epicloridrina; 2 – bisfenol A; 3 – macromolécula de resina epoxídica (DGEBA) (BARCIA, 2003)	4
Figura 2. Reações de cura da resina epóxi com anidridos (THOMAS <i>et al</i> , 2007)	5
Figura 3 Síntese de oxocluster de zircônio com grupos metacrílicos coordenados (GATTI, 2008)	10
Figura 4. Geração de luz no LED (Adaptado de Brancacci, 2009)	12
Figura 5. Principais tipos de LED e seus elementos (Adaptado de figura disponível em: www.conexled.com.br , acessado em 13/02/2013, 14h)	13
Figura 6 Distribuição de artigos sobre LED por países entre 1973 e 2012 (<i>Scopus</i> , 2013)	15
Figura 7 Distribuição sobre artigos sobre LED por anos (<i>Scopus</i> , 2013)	16
Figura 8 Distribuição de artigos sobre encapsuladores de LED por anos (<i>Scopus</i> , 2013)	17
Figura 9 Distribuição de artigos sobre encapsuladores de LED por países (<i>Scopus</i> , 2013)	18
Figura 10 Distribuição de patentes sobre LED por anos (USPTO, 2013)	20
Figura 11 Distribuição de patentes sobre LED por países à direita e por tipo de depositante à esquerda (USPTO, 2013)	21
Figura 12 Garra do tipo flexão em três pontos. Ao lado esquerdo, há uma foto da garra montada no equipamento e, ao lado direito, está ilustrado um esquema do funcionamento da garra.	29
Figura 13 Espectros de FTIR de resina epóxi funcionalizada e resina epóxi não-funcionalizada.	31
Figura 14 Fotos de dispersões contendo 1 phr de híbrido preparadas com uso de acetona como solvente (a) e sem uso de solvente (b).	32
Figura 15 Dispersão em Turrax (a), Turrax e Sonicador (b) e Sonicador (c)	33
Figura 16 Gráficos de viscosidade versus frequência	34
Figura 17 Módulos de cisalhamento viscoso e elástico versus frequência	34
Figura 18 À esquerda, curvas de Módulo de armazenamento (MPa) X Temperatura (°C). À direita, curvas de Tan Delta X Temperatura (°C).	36
Figura 19 Ilustração de metodologia empregada	37
Figura 20 Micrografias de amostras em diferentes graus de aumento: (a) e (c) correspondem à amostra que não continha peróxido e (b) e (d) correspondem à amostra curada com peróxido.	39
Figura 21 Fotos de filmes de epóxi funcionalizada/endurecedor, à esquerda, e de epóxi funcionalizada/5 phr híbrido/BPO/endurecedor, à direita.	40
Figura 22 Fluxograma de processo de obtenção de nanocompósito de zircônio em resina epoxídica	40

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Características dos endurecedores e propriedades do sistema curado (CHAKRABARTY & DAS, 1996)	5
Tabela 2 Dados sobre as patentes relacionadas a encapsuladores de LED (USPTO, 2013).....	22
Tabela 3 Códigos das amostras e suas descrições	27
Tabela 4 Assinalamentos obtidos pelo espectro de FTIR	31
Tabela 5 Composição das amostras e respectivos tempos de gelificação	37
Tabela 6 Composição das amostras e respectivos resultados de DMTA	38

Capítulo I – Introdução

A resina epóxi conhecida comercialmente pode ser encontrada na forma de líquido viscoso. Nessa forma, a resina é um polímero de baixa massa molar que pode sofrer reações de reticulação na presença de um agente de cura e assim originar um polímero termorrígido.

A resina epóxídica, devido à sua resistência química, boas propriedades adesivas, resistência à abrasão e dureza, apresenta diversas aplicações como material de engenharia nos setores de eletroeletrônicos, tintas, revestimentos, adesivos, compósitos de alto desempenho entre outras (RATNA, 2003).

Muitos dos materiais de base polimérica atualmente apresentam aditivos. Os aditivos permitiram a ampliação da faixa de aplicação desses materiais, pois permitem melhorias de propriedades já existentes na matriz polimérica ou acrescentar uma nova propriedade com uso de pequenas quantidades de aditivo. Suas funções podem ser de plastificantes, estabilizantes, cargas, antiestáticos, nucleantes, lubrificantes, pigmentos, espumantes, retardantes de chama, modificadores de impacto entre outras (RABELLO, 2000).

Dessa forma, a escolha do tipo de aditivo, dosagem e da forma de incorporação de um aditivo são fatores importantes para se obter materiais com aplicações específicas.

Em materiais à base de resina epóxídica, é comum serem encontradas cargas de reforço, pigmentos e outros aditivos, em geral de natureza inorgânica, para atribuir propriedades específicas ao compósito, tais como propriedades adesivas, de barreira, de estabilidade dimensional e propriedades ópticas e eletroeletrônicas. O que se observa é que, em compósitos convencionais, é comum empregar proporções significativas (acima de 10% m/m) de agentes de reforço para se alcançar determinadas propriedades desejadas, resultando em sistema imiscível com fases macroscópicas (DUSECK *et al*, 1984).

Em 1994, Roy e colaboradores introduziram uma denominação a uma nova classe de materiais – os nanocompósitos. Tais materiais se caracterizam como materiais compósitos cuja fase dispersa apresenta pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica. Devido à sua grande área superficial,

permitiu-se maximizar as interações entre as fases de compósitos, resultando em melhorias significativas de propriedades com uso de baixas concentrações de aditivos (2 a 5%) (CAMINO, 2005).

Nos últimos 20 anos, tem-se destacado outra técnica que permite a fabricação de materiais com propriedades únicas, por serem resultantes da combinação de compostos orgânicos e inorgânicos. Esta técnica é conhecida como processo sol-gel que permite a síntese de híbridos orgânico-inorgânicos. Esses materiais podem se apresentar de diversas formas – filmes finos, materiais monolíticos, fibras e pós – à temperatura ambiente, logo, sem risco de causar degradação da fase orgânica incorporada (SCHIMIDT, 2006).

Atualmente, moléculas híbridas orgânico-inorgânicas têm sido estudadas e aplicadas como modificadores de dimensões nanométricas em polímeros termorrígidos visando reduzir a propagação de trincas.

A motivação deste projeto é a possibilidade de se preparar um material de alta transparência e elevado índice de refração que possam servir com encapsuladores de LED – *Light Emitter Diode*, de forma a melhorar sua eficiência de iluminação sem causar grande aumento de custo. Para isto, propõe-se desenvolver um nanocompósito de epóxi/zircônio com bom grau de dispersão propiciado pela conhecida afinidade entre resina epóxi e compostos vinílicos – como acrilatos, metacrilatos e polímeros acrílicos.

Trabalhos anteriores como os de Iijima (1992), de Gomez e Bucknall (1993) e de Zaioncz (2009) demonstraram que é possível modificar resina epoxídica com polímeros acrílicos, obtendo melhorias de propriedades de resistência ao impacto e de adesão sem decréscimo expressivo do módulo de Young em relação à resina não modificada. Além disso, a presença de grupos funcionais polares em sua constituição facilita a adesão entre as fases – matriz e carga.

Ainda, vale destacar a importância da pesquisa e desenvolvimento na área de dispositivos optoeletrônicos como o LED. Sua importância no setor de iluminação tem crescido nos últimos anos por apresentar tempo de vida útil muito superior às outras formas de iluminação, elevada resistência a impactos, além de não necessitar de aquecimento ou tensão elevada para iniciar o seu funcionamento e não ocasionar aquecimento por irradiação, já que não emite

radiação de infravermelho. No entanto, sua melhoria de eficiência ainda é alvo de estudos.

Dessa forma, o seguinte trabalho busca incorporar híbridos contendo núcleos de zircônia coordenados com grupos metacrilato à resina epóxi e estudar a influência da dispersão nas propriedades reológicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos e na reação de cura da matriz epoxídica. Visando compatibilizar a matriz epoxídica com as partículas de híbrido, antes de ser realizada a dispersão foi feita uma funcionalização da matriz ao incorporar pequena quantidade de monômeros de acrilato às cadeias poliméricas de resina epóxi.

Em outras palavras, busca-se reunir as características próprias da matriz epoxídica, tais como de resistência química, rigidez e adesão, com outras propriedades conhecidas da zircônia, como alto índice de refração, excelente condutividade térmica e dureza para se obter revestimentos com potencial aplicação para encapsulamento de LED.

Capítulo II – Objetivos gerais

Os principais objetivos do trabalho são:

1. Realizar um estudo de prospecção tecnológica em LED e seu material encapsulante com base em busca por artigos científicos e patentes;
2. Desenvolver um material com potencial aplicação para encapsular LEDs e seu processo de produção em bancada;
3. Caracterizar o material resultante.

Capítulo III – Revisão bibliográfica

III.1 – Resina epóxi

A resina epóxi pode ser encontrada na forma de um oligômero líquido e viscoso que pode sofrer reações de reticulação e modificação. Estas reações de reticulação dão origem a um processo denominado de cura, onde a resina se converte em um polímero termorrígido.

A resina epóxi mais conhecida comercialmente é a DGEBA (éter diglicídico do bisfenol A), resultante da reação da epícloridrina com o bisfenol-A na presença de um catalisador básico, segundo ilustrado na Figura 1 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

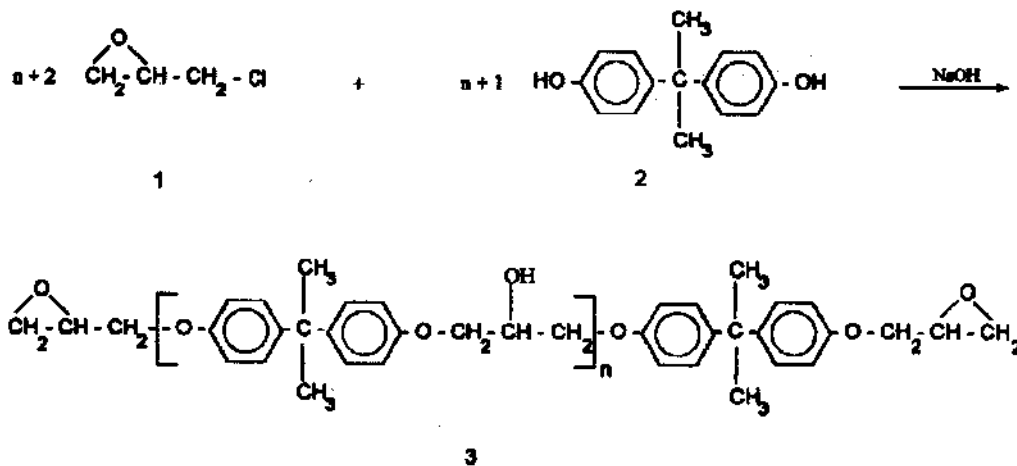


Figura 1. Reação de obtenção da resina epoxídica do tipo DGEBA, onde: 1 – epicloridrina; 2 – bisfenol A; 3– macromolécula de resina epoxídica (DGEBA) (BARCIA, 2003)

As características da resina são resultado de sua própria estrutura, sendo o bisfenol-A responsável pela resistência e rigidez, os grupamentos hidroxila e epóxido responsáveis pela propriedade adesiva e reatividade com diversos agentes de cura e as ligações intermoleculares responsáveis pela resistência química (OZTURK *et al*, 2001).

O processo de cura da matriz epoxídica ocorre da adição de um agente de cura ou endurecedor – substâncias que apresentam funcionalidades capazes de reagir com grupos epóxidos da resina epóxi, causando o seu aumento de massa molar.

Tendo por base essas características físico-químicas da resina epoxídica, pode-se indicar uma diversidade de aplicações às quais este polímero se adequa, tais como em tintas e revestimentos e produtos utilizados nos setores de automobilística, aeroespacial, naval e eletroeletrônica, entre outros.

A quantidade de endurecedor a ser adicionada à matriz epoxídica é determinada a partir da quantificação dos grupos funcionais do endurecedor e da resina epoxídica, envolvidos na reação de cura. O endurecedor deve ser adicionado em quantidade estequiométrica, caso contrário a cura resultará em um material com propriedades inferiores. O uso de quantidades inferiores de endurecedor resulta em material com menor massa molar, enquanto o seu uso em excesso, faz com que suas moléculas remanescentes no sistema ajam como plastificante.

Esses endurecedores podem ser classificados em dois grandes grupos: alcalinos (bases de Lewis, aminas e poliaminas alifáticas primárias e secundárias, além de outros compostos nitrogenados) e ácidos (ácidos de Lewis, fenóis, ácidos orgânicos, anidrido, ácido carboxílico e tióis) (*Handbook of Thermoset Plastics*, 1998). Na Tabela 1 estão listados os principais endurecedores e suas características.

Tabela 1 Características dos endurecedores e propriedades do sistema curado (CHAKRABARTY & DAS, 1996)

Classe de endurecedor	Características do endurecedor e propriedades do sistema curado
Aminas alifáticas	Baixa viscosidade; cura a temperatura ambiente; velocidade de cura elevada
Aminas aromáticas	Boa resistência química; incompatibilidade com a resina epoxídica; ciclo de cura longo
Poliamidas	Flexibilidade; cura a temperatura ambiente; alta viscosidade
Anidridos	Boas propriedades mecânicas e elétricas; longos ciclos de cura a altas temperaturas
Isocianatos	Cura rápida a temperatura ambiente; resistência a solventes; toxicidade

O tipo de endurecedor define o mecanismo de reações de cura. A Figura 2 ilustra o mecanismo de reações de cura entre a resina epóxi e um endurecedor tipo anidrido, utilizado neste trabalho.

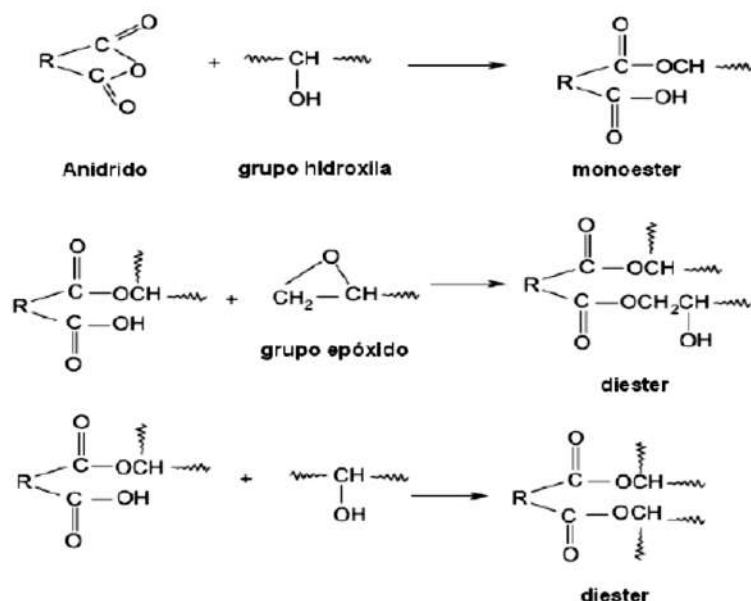


Figura 2. Reações de cura da resina epóxi com anidridos (THOMAS et al, 2007)

Neste trabalho foi escolhido o endurecedor anidrido metil-tetrahidroftálico devido as suas boas propriedades mecânicas, por ser um produto fluido e de fácil incorporação à resina epóxi a temperatura ambiente, permitindo que a mistura com dispersões à base de epóxi fossem facilitadas.

III.2 – Modificação da Resina Epoxídica

A incorporação de termoplásticos ou elastômeros líquidos na forma de domínios dispersos na matriz vítrea contínua permite a tenacificação de polímeros termorrígidos, pois a presença de uma segunda fase dispersa reduz a densidade da rede tridimensional formada durante a cura da resina epoxídica.

Para aumentar a adesão interfacial, e promover uma transferência de tensão mais eficiente, a presença de ligações químicas entre a matriz epóxi e a fase dispersa é desejável.

A literatura reporta a utilização de copolímeros de acrilonitrila e butadieno com terminação carboxila (CTBN) (VERCHERE *et al*, 1991; TRIPATHI & SRIVASTAVA, 2008), copolímeros de acrilonitrila e butadieno com terminação amina (ATBN) (ABADYAN, 2009) e polibutadienos contendo grupos epóxi (SZELUGA, 2008) ou isocianato (SOARES *et al*, 2011) como agentes tenacificantes incorporados à resina epóxi antes da cura. No entanto, como desvantagem do uso de compostos à base de borracha, destaca-se a presença de cadeias com insaturações que funcionam como sítios ativos para reações de degradação em ambiente oxidativo e sob altas temperaturas e de reticulação, resultando em perda de propriedades elastoméricas (RATNA, 2001).

Uma alternativa de fase dispersa são os termoplásticos, em especial a classe dos acrílicos. Eles se destacam por não apresentarem as mesmas restrições de uso que as borrachas, como foi descrito anteriormente, e por conferirem maior rigidez ao material resultante. Além desses fatores, a adição de grupos funcionais polares promove um aumento de adesão com a matriz epoxídica.

Assim, modificadores acrílicos permitem aumentar resistência ao impacto e melhorar as propriedades de adesão sem causar uma redução

significativa do módulo de Young e da resistência à tração da matriz curada, dependendo da quantidade incorporada.

Ainda, pode-se destacar o fato de que polímeros termoplásticos com maior concentração de grupos polares por cadeia (grupos acrílicos, por exemplo) ficam dispersos de forma mais estável na matriz epoxídica (GARCIA, 2001).

Entre os modificadores acrílicos podem ser citados o poli(metacrilato de metila) (PMMA), extensivamente utilizado, e poli(acrilato de 2-etilhexila) (PEHA), sendo obtidos materiais de diferentes morfologias, bifásicas, co-contínuas e sem separação de fase, dependendo da quantidade utilizada e da técnica de incorporação (RATNA, 2001).

Além da possibilidade de formar um material com tenacidade superior em relação a um sistema não modificado, essa segunda fase pode conter grupos funcionais polares que facilitam a dispersão de partículas de carga, como compostos inorgânicos ou híbridos orgânico-inorgânicos.

III.3 – Híbridos orgânico-inorgânicos à base de metais de transição

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são materiais em geral bifásicos constituídos de uma fase orgânica interligada intimamente à outra inorgânica em escala nanométrica. O destacável desses materiais é que eles permitem aliar determinadas propriedades físicas, químicas (ou bioquímicas) presentes no composto orgânico de um nanocompósito à elevada resistência mecânica, química e à abrasão, e até mesmo diferentes índices de refração, típicos de compostos inorgânicos (SCHUBERT *et al*, 1995). Além disso, as propriedades dos materiais híbridos resultantes não dependem somente das propriedades dos compostos orgânicos e inorgânicos isolados que estão presentes em sua estrutura, como também dependem fortemente da sinergia dessas frações (SANCHEZ *et al.*, 2010).

Híbridos à base de clusters de óxidos de metais de transição, também conhecidos como OMTOCs (das iniciais em inglês das palavras *Organically Modified Transition Metal Oxide Clusters*), têm despertado interesse de pesquisas nos últimos dez anos, devido à sua variedade de composições e estruturas, e por consequência, de propriedades de seus materiais (SCHUBERT, 2004).

Nos últimos anos ocorreu um aumento significativo no interesse do uso de oxoclusters de metais de transição com grupos orgânicos polimerizáveis coordenados em polímeros. A adição desses clusters em polímeros possibilita a obtenção de materiais com novas propriedades como propriedades ópticas, além de proporcionar aumento na resistência mecânica e térmica (KICKELBICK, 1999, 2001; MORARU, 2001; SCHUBERT, 2004).

Outro fato a se destacar é que eles podem oferecer propriedades específicas, como propriedades magnéticas, eletrônicas e catalíticas, associadas aos seus centros metálicos e ainda diferentes processos de funcionalização que usam ligantes complexantes ou ânions de compensação de carga (SANCHEZ *et al.*, 2010).

De forma geral, há duas estratégias para a síntese de híbridos de metais de transição contendo grupos funcionais orgânicos ligados por ligações covalentes ou iônicas: o método de modificação de superfície ou método *in situ*. Ambos permitem a introdução de grupos multidentados, porém o último tem se mostrado mais prático e capaz de sintetizar uma maior variedade de compostos.

O método da modificação de superfície permite que grupos funcionais orgânicos sejam inseridos quando há grupos reativos como OH, Cl ou OR na superfície do cluster. Assim ocorre uma reação de substituição entre esses grupos reativos e os precursores orgânicos. Algumas dificuldades encontradas nessa rota são: manter o balanço entre cargas e números de coordenação durante a reação de substituição; em alguns casos, a inserção de um grupo orgânico só ocorre mediante um rearranjo dos clusters ou de seu modo de coordenação, o que pode ser raro, já que os clusters em geral são espécies bem estáveis.

Já, no método da modificação *in situ*, os oxoclusters são formados na presença de moléculas orgânicas funcionais, que recobrem sua superfície. Esse mecanismo é controlado pelas reações químicas de síntese do cluster e tem como vantagem que os precursores orgânicos e inorgânicos agem juntos para arquitetarem a nova molécula. Assim, os grupos orgânicos são inseridos como agentes quelantes ou de ponte entre clusters (SCHUBERT, 2004).

Nesse sentido, as interações entre essas fases determinam o tipo de híbrido formado. Híbridos de Classe I apresentam interações como ligações de

hidrogênio, interações de Van Der Waals e forças eletrostáticas, enquanto em híbridos de Classe II, há ligações covalentes entre essas fases (NOVAK, 1993; SANCHEZ *et al.*, 1999; JUDEINSTEIN & SANCHEZ, 1996).

Clusters de óxidos metálicos modificados organicamente podem ser obtidos pela reação de alcóxidos metálicos com ácidos carboxílicos. Assim, já foram obtidos híbridos à base de titânio, zircônio, háfnio, nióbio e tântalo assim como oxoclusters de diferentes metais como Ti/Zr, Ti/Hf, Ti,Zr/Hf e Y/Ti (SCHUBERT, 2004; GROSS S., 2011; KICKELBICK, SCHUBERT, 2001).

Na literatura, verifica-se a síntese de uma variedade de híbridos à base de zircônio foi sintetizada partindo de um meio reacional contendo ácido carboxílico, álcool e alcóxido de zircônio. O mecanismo de síntese desses híbridos pode ser descrito em etapas: em uma primeira etapa, um ou mais ligantes do alcóxido são substituídos por grupos carboxílicos; o álcool liberado promove a reação de esterificação com moléculas de ácido ali presente e então água é gerada; as etapas subsequentes correspondem à hidrólise, condensação e complexação. À medida que moléculas de água são produzidas, elas provocam hidrólise de moléculas de alcóxido presentes no meio. Dessa forma, a produção muito lenta *in situ* de água permite o controle de crescimento dos oxoclusters metálicos organicamente modificados, mesmo quando se utiliza alcóxidos à base de zircônio, conhecidos por sua alta reatividade de hidrólise e conseqüente agregação. O crescimento de cluster é auto-limitado, já que suas reações de síntese são interdependentes (SCHUBERT, 2004; GROSS, 2011)

Gatti (2008) sintetizou oxoclusters de zircônio com grupos metacrílicos coordenados a partir da reação de um alcoóxido de zircônio (em meio alcoólico) com ácido metacrílico. Os precursores utilizados foram uma solução 80% de n-butóxido de zircônio em n-butanol em diferentes proporções molares de alcoóxido com relação ao ácido metacrílico, respectivamente. A Figura 3 exibe a rota de síntese utilizada por esse autor.

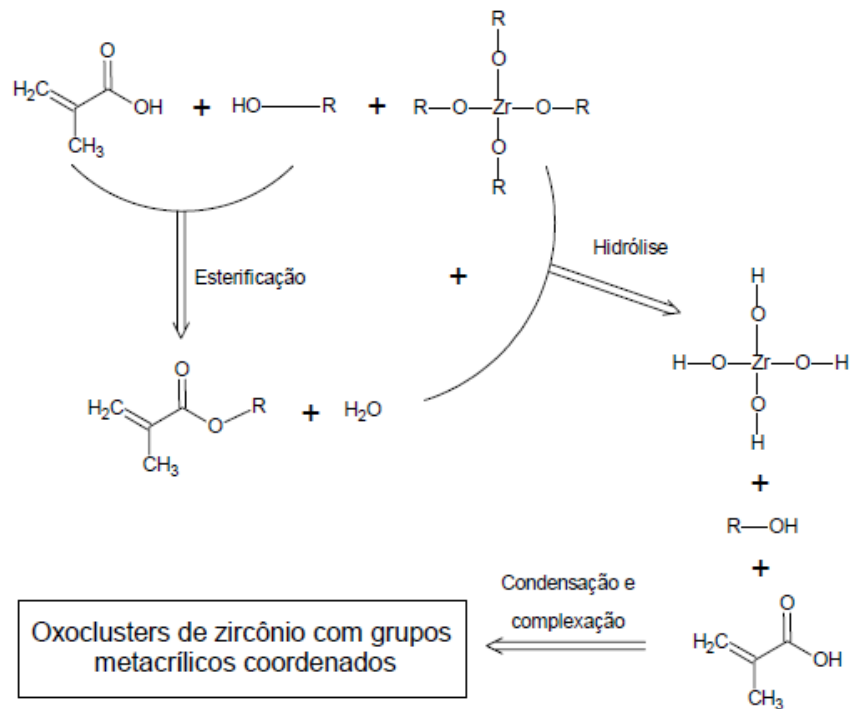


Figura 3 Síntese de oxocluster de zircônio com grupos metacrílicos coordenados (GATTI, 2008)

Os mecanismos envolvidos durante a síntese desses híbridos ainda não foram completamente elucidados. No entanto, a literatura mostra que a mistura de alcóxidos metálicos e ácidos carboxílicos em determinada proporção permite que clusters cristalizem com rendimento razoável em um período de um a sete dias. A proporção utilizada tem se mostrado o parâmetro mais importante na determinação do tamanho e forma dos clusters (SCHUBERT, 2004).

III.4 – Nanocompósitos

Ultimamente, tem crescido o interesse em um tipo particular de compósitos, os nanocompósitos. Eles se caracterizam por apresentar fase dispersa com pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica. Essa classe de material tem se destacado por mostrar propriedades superiores às dos compósitos convencionais ou polímeros puros, devido à sua grande área interfacial. A combinação de componentes quimicamente distintos em escala nanométrica, reduz a concentração de tensão, facilitando sua transferência. Dessa forma, são produzidos materiais com alta tenacidade e propriedades mecânicas elevadas (PAUL & BUCKNALL, 2000).

Devido à elevada área interfacial apresentada pelos nanocompósitos, observa-se uma capacidade de reforço superior à de outros agentes de reforço, mesmo quando se emprega pequenas quantidades de carga (de 2 a 5% em massa), diferentemente de compósitos convencionais que empregam frações mássicas de carga superiores a 30 %.

Os nanocompósitos podem ser divididos em três tipos principais em função das dimensões da fase dispersa: isodimensionais, quando as três dimensões são da ordem de nanômetros (nanopartículas esféricas de sílica); no segundo tipo, duas dimensões estão em escala nanométrica, formando estruturas alongadas (nanotubos de carbono ou whiskers de celulose); o terceiro tipo ocorre quando apenas uma dimensão da fase dispersa está em escala nanométrica, sob a forma de lâminas (materiais lamelares).

III.5 – LED

O Diodo Emissor de Luz ou Light Emitter Diode (LED) é um dispositivo composto por um semicondutor bipolar capaz de converter energia elétrica em luz. Esse semicondutor consiste na junção de dois cristais de silício impregnados com diferentes materiais – um deles possui carga positiva (falta de elétrons, material receptor de elétrons), sendo conhecido como cristal “p”, enquanto o outro possui carga negativa (excesso de elétrons, material doador de elétrons), o cristal “n”. Dessa forma, quando uma diferença de potencial é aplicada a este diodo de junção “pn”, ocorre movimento de elétrons do polo n para o polo p, enquanto as lacunas (zonas caracterizadas pela falta de elétrons) realizam o movimento contrário. Quando elétrons se chocam com lacunas, ocorre liberação de energia na forma de calor ou fótons de luz, conforme pode ser observado pela Figura 4.

Os fótons gerados apresentam comprimento de onda específico, por isso, a luz emitida pelo LED é monocromática, e está relacionado com o gap – diferença de energia entre a banda de condução, formada pelos elétrons excitados que geram corrente, e a banda de valência, caracterizada pelos elétrons não-excitados dos níveis eletrônicos mais distantes do núcleo. Quanto maior o gap, menor será o comprimento de onda do fóton gerado.

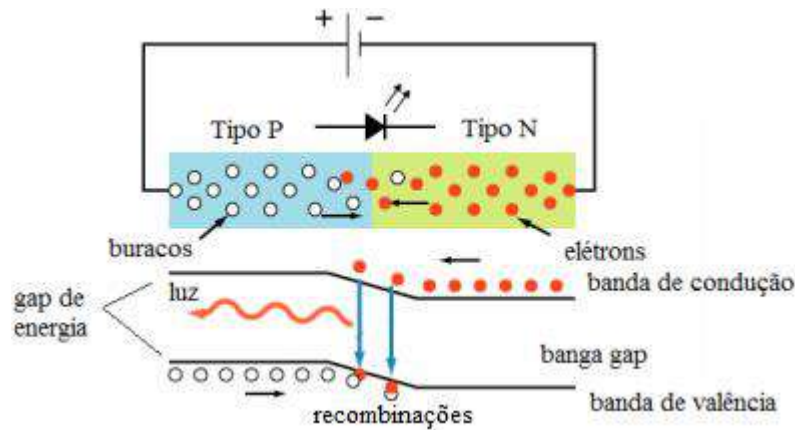


Figura 4. Geração de luz no LED (Adaptado de Brancacci, 2009)

A escolha e dosagem de certos dopantes provocam a alteração do valor do gap e assim na coloração da luz emitida. A mistura AlGaInP produz luz vermelha, laranja e amarela, enquanto a mistura InGaN produz luz azul e verde.

Atualmente os LEDs podem ser encontrados em diversas cores e podem ser classificados e direcionados a várias aplicações como de: LED para sinalização, cujo material encapsulante possui determinada cor que filtra luz emitida, com aplicação em painéis elétricos e equipamentos eletrônicos, LED de alto brilho, com encapsulante com alto nível de transparência, sendo utilizado para iluminação interna e equipamentos de iluminação portáteis, e o LED de alta potência, de 1 – 30 W, que apresenta encapsulante transparente e com alta estabilidade térmica e à radiação ultravioleta, que pode ser utilizados para iluminação interna e externa.

Os dispositivos de iluminação são compostos de forma geral pelos seguintes elementos: o chip semiconductor, conexões elétricas e um material encapsulante, conforme pode ser observado para um LED de baixa potência e outro de alta potência na Figura 5 a seguir:

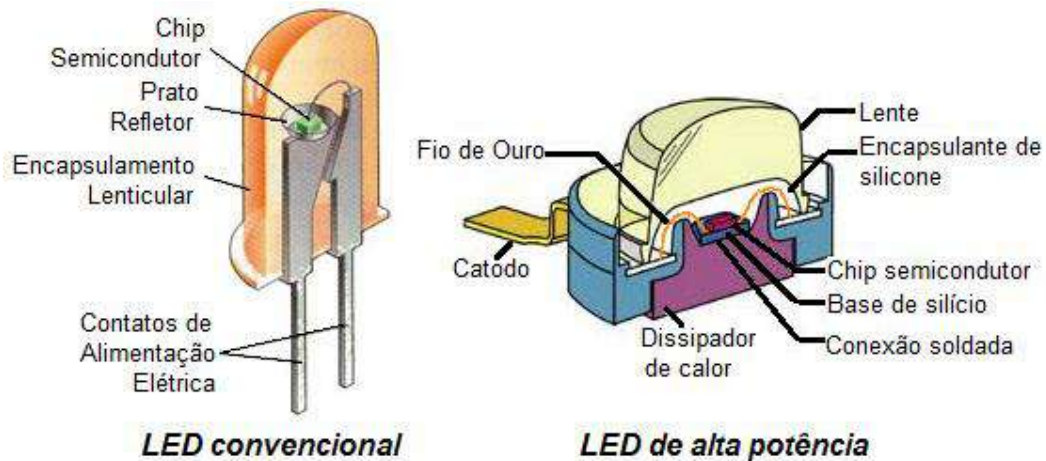


Figura 5. Principais tipos de LED e seus elementos (Adaptado de figura disponível em: www.conexled.com.br, acessado em 13/02/2013, 14h)

A iluminação a LED tem se destacado por apresentar tempo de vida útil muito superior às outras formas de iluminação, além de ter elevada resistência a impactos, não necessitar de aquecimento ou tensão elevada para iniciar o seu funcionamento e não ocasionar aquecimento por irradiação, já que não emite radiação de infravermelho. Por outro lado, ela ainda é uma tecnologia que não está completamente consolidada.

Há estudos para aprimorar a sua eficiência, visando que a luz emitida esteja restrita ao espectro visível e apresente ângulo de abertura suficiente, para que a utilização do feixe luminoso seja maximizada. Outra preocupação relacionada ao funcionamento de LEDs é o controle da temperatura de junção, que por sua vez interfere no rendimento e vida útil do dispositivo, já que parte da potência elétrica é perdida na forma de calor (cerca de 75% no caso de LED de alta potência), que deve ser retirado do dispositivo por convecção ou condução.

No caso de LEDs de alta potência, há necessidade de dissipadores de calor para que eles sejam mantidos em funcionamento, devido à possibilidade de se alcançar temperaturas muito elevadas que levariam a degradação do dispositivo no momento em que ele fosse acionado. A temperatura de junção deve ser mantida abaixo de 125°C.

Ainda, vale ressaltar os estudos de melhoria da embalagem para LED, já que atualmente ela representa de uma forma geral 40% do custo total desse dispositivo (Departamento Americano de Energia, 2011) e exercem grande influência sobre a eficiência do dispositivo. Sob essa perspectiva, são

essenciais os estudos para o desenvolvimento de um material encapsulante que apresente alta estabilidade, baixa resistividade térmica, para a melhoria da dissipação do calor gerado durante o funcionamento do LED, e um alto índice de refração para que a eficiência externa da embalagem seja melhorada e que ainda seja de baixo custo (SALLES, 2011).

Capítulo IV – Estudo de prospecção tecnológica

Foi realizado um estudo de prospecção utilizando a base de dados *Scopus* e a base de dados americana de patentes, a USPTO. Este mapeamento foi realizado em março de 2013. Optou-se por essas formas de monitoramento, pois a documentação patentária apresenta cerca de 70% de seu conteúdo não disponível em nenhuma outra fonte de informação, segundo dados do INPI, 2009, e os artigos científicos por ser uma fonte de informação científica muito rica e diversificada.

A busca por artigos foi realizada utilizando palavras-chave em inglês, pois a maior parte das publicações se encontra neste idioma (MOREAU, 2007) e devido à disponibilidade de acesso à base *on line Scopus* para alunos no interior da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Com relação às patentes, a escolha de busca por patentes em base norte-americana foi feita pelos seguintes motivos: os Estados Unidos são o país líder em depósitos de pedidos de patente, segundo a Organização Mundial da Propriedade Intelectual (OMPI), 2012; a base USPTO é a base de patentes que realiza o maior número de depósitos, segundo o INPI, 2012.

IV.1 – Busca por artigos científicos

No site *Scopus*, foi utilizada a busca pelas palavras-chave “LED diode” apenas em periódicos de 1966 até 2012 e foram encontradas 1209 publicações, sendo que a primeira data de 1973 e que cerca de 38% destas publicações foram feitas no período de 2010-2012.

A Figura 6 exibe o gráfico de distribuição de artigos entre os 13 países que mais publicaram no período entre 1973-2012. A China apresentou 24% do total de número de publicações, seguida dos Estados Unidos com 14% e de Taiwan com 10%. O Brasil é o 10º país que apresenta mais publicações neste assunto, com apenas 1% do total das publicações nesse período. Ainda,

observou-se que mais de 90% dos artigos foram publicados por instituições e centros de pesquisa e universidades.

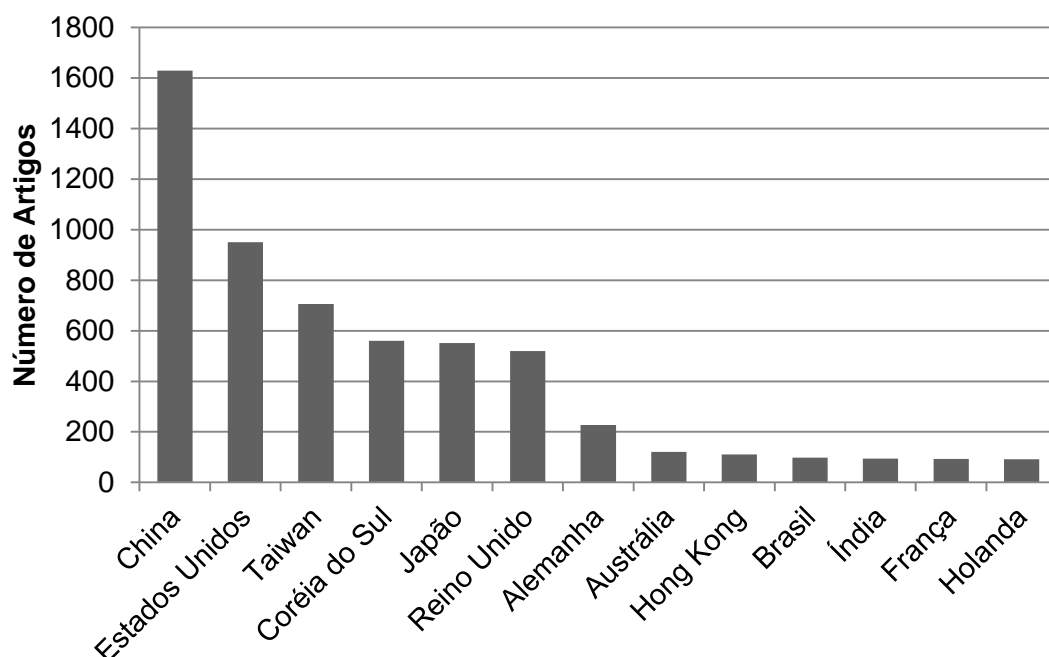


Figura 6 Distribuição de artigos sobre LED por países entre 1973 e 2012 (Scopus, 2013)

As corporações que publicaram artigos durante o período de análise foram Samsung, Epistar, South Epytaxy, OSRAM, Nichia Chemical Industries, Philips Lumileds, Toshiba, LG e Politechnika Warszawska, em ordem decrescente de publicações.

A Figura 7 exibe a evolução na pesquisa e desenvolvimento em LED de 2002 a 2012. Verifica-se um crescimento relevante no número de publicações científicas nos últimos anos:

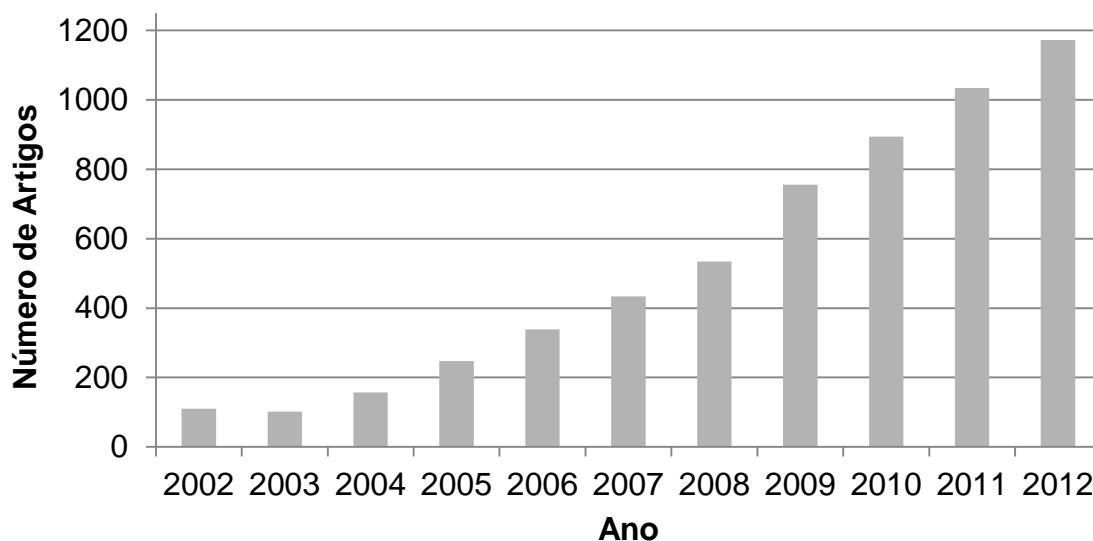


Figura 7 Distribuição sobre artigos sobre LED por anos (Scopus, 2013)

Os principais assuntos das publicações foram engenharia, física, ciência dos materiais e química.

Com base nos dados analisados, verificou-se que pesquisas relacionadas a LED estão expandindo ao longo dos anos. Ainda, observou-se que a Ásia é o seio da maior parte da atividade de pesquisa nessa área. Quanto às instituições envolvidas nas publicações, as universidades e instituições de pesquisa são responsáveis por quase totalidade dos artigos encontrados, já que, por motivo de sigilo industrial, boa parte das corporações prefere por não expor suas inovações mais recentes em publicações.

Neste site, ainda foram feitas novas buscas sobre pesquisas com relação ao uso de resina epoxídica como material encapsulante de LED. Após realização de diversas buscas, obteve-se a seguinte metodologia por apresentar maior quantidade de resultados relacionados ao tema que se desejava buscar.

Dessa forma, foi feita a busca pelos termos: “LED”, “epoxy” e pelo menos uma das seguintes palavras: “lens” ou qualquer outra que se iniciasse por “encapsul*” ou por “pack*” como palavras-chave de artigos. A busca apresentou 21 resultados.

A Figura 8 apresenta a evolução na pesquisa e desenvolvimento em encapsuladores de LED à base de resina epoxídica. Os primeiros artigos relacionados foram publicados em 1989. No período de 2007 a 2008, houve um

crescimento de publicação de artigos seguido por um período em que houve redução. Desde 2009, o número de artigos por ano tem crescido e no ano passado, atingiu-se a maior quantidade de publicações por ano, detectada desde 2004.

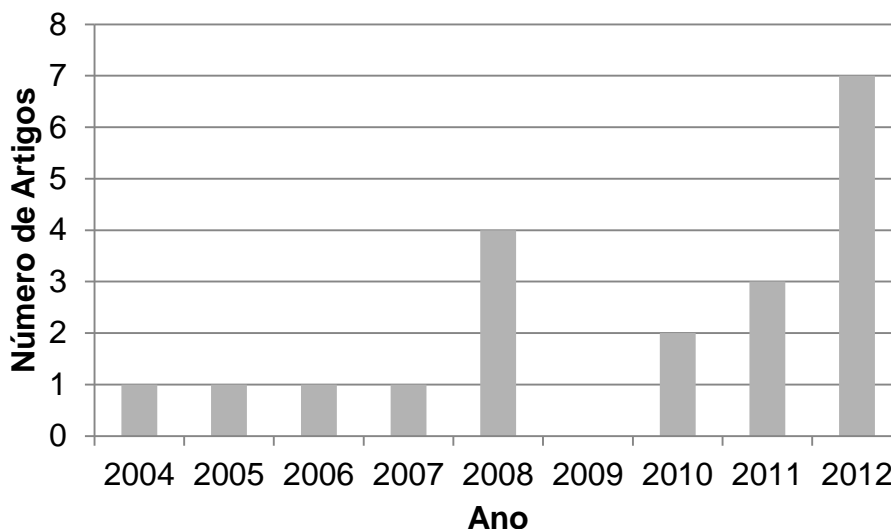


Figura 8 Distribuição de artigos sobre encapsuladores de LED por anos (Scopus, 2013)

Esse comportamento nem sempre crescente pode ser explicado pelo fato da tecnologia de encapsulamento ter sido bastante explorada até 2008 para a forma de LED mais utilizada até então e ter culminado no desenvolvimento de resinas epóxi curáveis por radiação ultravioleta de fonte externa ou emitida pelo próprio LED. Desde então, a pesquisa no setor de LEDs evoluiu para o desenvolvimento de LEDs de alta potência e de alto brilho, de forma a tornar viável sua comercialização, e então houve um novo incentivo à pesquisa de material encapsulante altamente resistente quimicamente e termicamente que fosse adequado a esses novos dispositivos.

Cerca de 20% dos artigos encontrados foram desenvolvidos por corporações, dentre elas as que mais se destacaram foram Philips Lumileds, Stanley Electric e Toagosei.

A Figura 9 exibe a distribuição de artigos por países. Mais uma vez, observa-se que os países asiáticos apresentam o maior número de artigos.

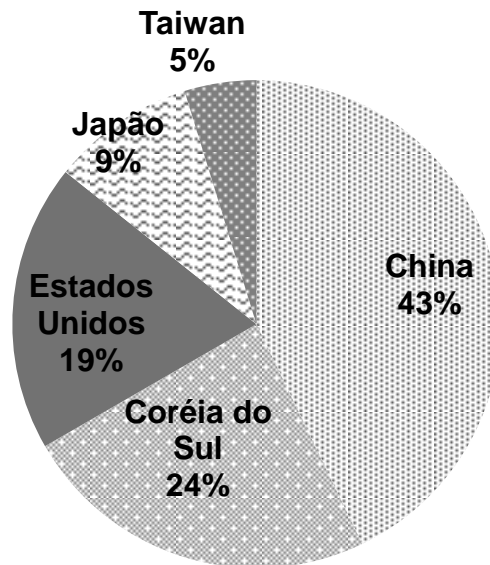


Figura 9 Distribuição de artigos sobre encapsuladores de LED por países (Scopus, 2013)

Os artigos encontrados envolviam diversas áreas de estudo sendo ciência dos materiais, química, física e engenharia as relacionadas à maior quantidade de artigos.

Esse estudo de prospecção tecnológica em encapsuladores de LED à base de resina epóxi com base em artigos científicos mostrou que seu ritmo de crescimento por ano não tem acompanhado ao de pesquisas relacionadas a LED de forma geral, porém observou-se que tanto a área de encapsuladores como a de LED apresentam países, instituições e corporações desenvolvedores em comum. Como era de se esperar, a pesquisa de encapsuladores está em boa parte relacionada à área de ciência de materiais, enquanto as pesquisas relacionadas à tecnologia LED são em maior parte do campo de estudo da engenharia.

Ainda, é importante destacar as principais tendências de pesquisa de encapsuladores de LED à base de resina epóxi.

O uso de resina epóxi cicloalifática e outras fotopolimerizáveis para encapsuladores de LED têm sido frequentes nas últimas pesquisas. Na maior parte dos casos, a resina epóxi cicloalifática foi empregada por ela apresentar menor viscosidade que a tradicional DGEBA. No caso das fotopolimerizáveis, ao invés de se utilizar aquecimento a altas temperaturas (maior que 150°C) por longos períodos, podendo ocasionar degradação do semicondutor, elas sofrem

reação de cura na presença de radiação UV produzida por fonte externa por um reduzido intervalo de tempo ou pelo próprio semicondutor. A resina epóxi bisfenol-A também apresenta certa importância por apresentar maior estabilidade à degradação e maior índice de refração, quando curada com anidrido, que a cicloalifática, porém não tem sido mais utilizada sem aditivos, devido a problemas de amarelecimento quando exposta a altas temperaturas ou radiação ultravioleta por muito tempo.

Outra tendência é o uso de resina epóxi compatibilizada com silicone ou outros híbridos orgânico-inorgânicos à base de silício, devido às conhecidas propriedades de excelente resistência térmica e à radiação UV dos materiais à base de silício. Atualmente, o encapsulante utilizado para LED de alta potência é o silicone, mas devido ao seu alto custo, tem se estudado a utilização de resina epoxídica funcionalizada com silanos, já que assim seria possível aliar o reduzido custo, excelente transparência e razoável índice de refração próprios da resina epóxi com a excelente estabilidade térmica e à radiação UV de silanos e derivados.

Por último, foi observado, nos últimos anos, o uso de nanopartículas inorgânicas que, além de possibilitar a melhoria de propriedades mecânicas e de resistência à degradação térmica, são responsáveis pela melhoria do índice de refração e de condutividade térmica do material. Há trabalhos que reportam a produção de material com índice de refração superior a 1,58, acarretando em melhoria de eficiência do dispositivo de cerca de 14%. No entanto, há restrições quanto ao uso desse tipo de aditivo de forma que ele não prejudique a transparência do material, principalmente se for empregado para LED de alto brilho. Para que a transparência seja garantida, há duas alternativas: o emprego de nanopartículas com dimensões inferiores a 25 nm para que o espalhamento de luz possa ser ignorado, porém esta via tem demonstrado dificuldades devido à facilidade de agregação dessas partículas com elevada área superficial, ou a funcionalização das nanopartículas inorgânicas com grupos orgânicos antes de incorporá-las a uma matriz polimérica, pois dessa forma a diferença de índice de refração entre as fases dispersas e dispersiva seria menor. Quando a diferença de índice de refração é menor que 0,02, é possível se alcançar altos níveis de transparência (HE et al, 2010).

IV.2 – Busca por patentes

Foi utilizada como fonte de dados o banco de patentes do Escritório de Marcas e Patentes dos Estados Unidos - United States Patent and Trademark Office (USPTO) selecionando a opção de busca de palavras - chave em título de patentes concedidas no período de 1976 a março de 2013.

Ao ser realizada a busca pelas palavras “LED” em título e “light emitter diode” em resumo foram encontrados 830 resultados. Desconsiderando repetições de patentes, foi possível obter o gráfico de distribuição de patentes nos últimos 10 anos. Observou-se que a pesquisa sobre essa área está expandindo, com crescimento mais notável a partir de 2009 como pode ser observado na Figura 10.

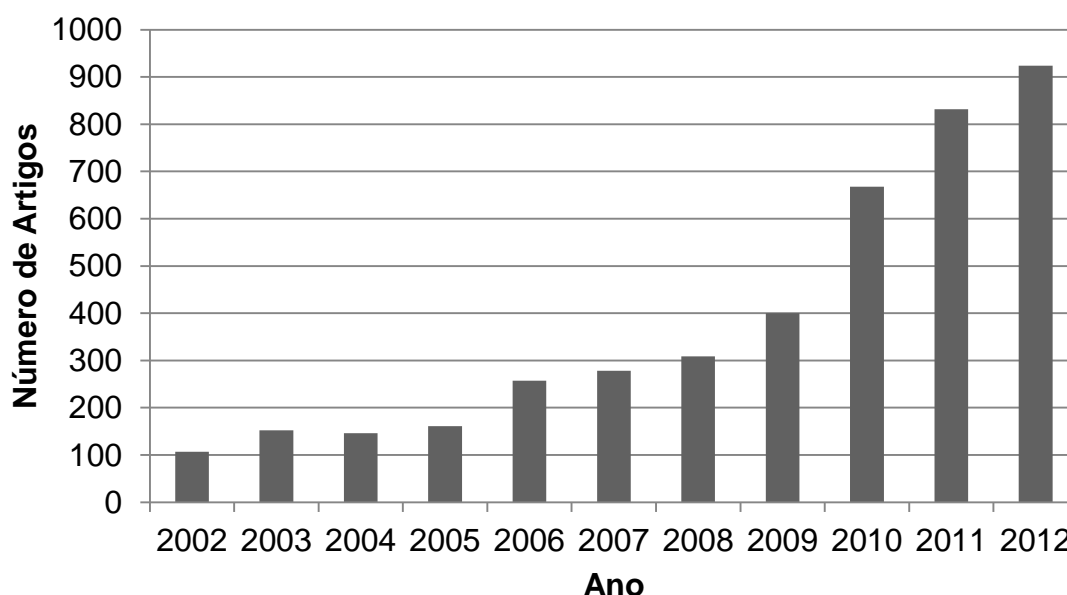


Figura 10 Distribuição de patentes sobre LED por anos (USPTO, 2013)

Para o estudo de prospecção foram selecionadas as 45 patentes mais atuais. Assim, observou-se que os Estados Unidos seguidos de Taiwan foram os países que mais depositaram patentes nos últimos meses, sendo que os Estados Unidos foi o país que depositou quase metade das publicações examinadas. Outra consideração a ser destacada é o fato de a grande maioria das patentes terem sido depositadas por corporações, com destaque para as empresas Cree e Philips Lumileds. A Figura 11 ilustra os gráficos de distribuição de patentes por países depositantes e tipo de depositante – corporação, pessoa física, instituição e centros de pesquisa e universidades.

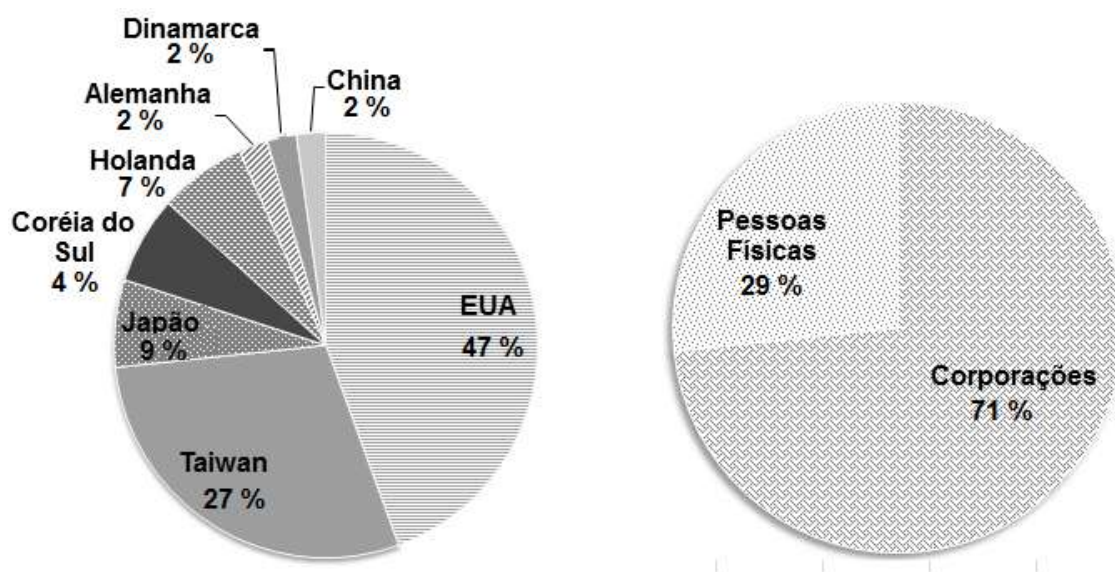


Figura 11 Distribuição de patentes sobre LED por países à direita e por tipo de depositante à esquerda (USPTO, 2013)

Quanto às áreas contempladas pelas patentes relacionadas a LED, verificou-se que 56% delas estão voltadas para a fabricação de dispositivos que utilizam a tecnologia LED. Em seguida, aparece a área de engenharia para a melhoria de performance de LED que está relacionada à 26% das patentes. Com menor importância, destacaram-se as áreas de Materiais e Eletrônica com 14% e 4% das patentes, respectivamente.

Ainda foi feita uma busca por patentes concedidas que apresentassem a palavra “LED” e pelo menos um dos termos a seguir: “pack\$”, “encapsul\$” (onde o símbolo \$ representa o truncamento da palavra para que fosse feita a busca por todos os termos que se iniciassem com essa palavra truncada) e “lens” no seu título e “epoxy” no seu resumo no período de 1976 a março de 2013 e nenhum resultado foi obtido.

Por este motivo, foi feita uma nova busca por pedidos de patentes na mesma base por meio da busca pela palavra “LED” e pelo menos um dos termos a seguir: “pack\$”, “encapsul\$” e “lens” em título e “epoxy” em resumo. Assim, foram obtidos 9 resultados, excluindo-se repetições

O primeiro pedido de patente é de 2002. Em 2005 e 2012, houve registro de 2 pedidos de patentes por ano.

Ainda, quanto à distribuição de pedidos de patentes por país, observou-se que Taiwan é responsável por metade dos pedidos analisados, ao contrário da tendência observada pela análise de patentes relacionadas ao termo “LED”.

Os dados relacionados à distribuição de pedidos de patentes por ano e por país estão resumidos na Tabela 2. Observa-se um comportamento semelhante à distribuição de patentes relacionadas ao assunto “LED” por países. Por outro lado, diferentemente do que foi observado no estudo de prospecção feito para o assunto “LED”, a exposição da tecnologia de encapsuladores ainda é bem restrita, demonstrando que esta área foi pouco explorada.

Tabela 2 Dados sobre as patentes relacionadas a encapsuladores de LED (USPTO, 2013)

Nº de Patente	Ano	País
1	2012	Coréia do Sul
2	2012	Taiwan
3	2011	Japão
4	2010	Taiwan
5	2007	EUA
6	2006	Taiwan
7	2005	Taiwan
8	2003	Taiwan
9	2002	EUA

É interessante ressaltar que entre 9 pedidos registrados, 6 foram feitos em nome de pessoas físicas, diferentemente das patentes concedidas relacionadas à tecnologia LED, estudadas anteriormente.

Quanto às áreas contempladas, observou-se que apenas 2 dos pedidos de patentes examinados estavam voltados para a formulação de composição do material encapsulante à base de epoxy, enquanto os demais estavam voltados para a estrutura física do encapsulador e para o método para fabricá-lo e montá-lo. Esses dois pedidos destacados apresentavam o uso de um material híbrido de silicone e epóxi, devido às suas melhores propriedades de estabilidade térmica e de resistência à umidade em relação às propriedades da resina epóxi isolada.

Dessa maneira, observou-se que o estudo de prospecção tecnológica por busca de patentes trouxe uma informação diferenciada daquela obtida por busca por artigos científicos.

Quanto às áreas contempladas, a busca pelo assunto LED resultou em sua maior parte em patentes de aplicação de LED em outros equipamentos e ensaios.

Quanto aos países origem dos depósitos de patentes, observou-se que são praticamente os mesmos que apresentaram maior número de publicações de artigos, mas houve algumas disparidades. Entre patentes, os EUA e Taiwan se destacaram, ao contrário do que se observa em artigos, onde a Coreia do Sul e a China apresentam proporções bem superiores. Outro fato relevante é o surgimento de países europeus entre os que mais fizeram pedidos de patentes, o que não ocorre no caso de artigos científicos. Essas informações demonstram que os EUA e Taiwan são os principais detentores da tecnologia utilizada industrialmente e que a maior parte desta tecnologia, exposta por pedidos de patentes, foi desenvolvida por corporações, sem participação de instituições e centros de pesquisa e universidades.

No caso de busca por patentes relacionadas à encapsuladores de LED à base de epóxi, foram encontradas apenas nove pedidos de patente, indicando que se tratam de pesquisas bem recentes e armazenadas em sigilo industrial, na maior parte dos casos. Mesmo com a escassez de informação dessa metodologia, foi possível verificar tendências na formulação desses materiais, a saber, o uso de híbridos de silicone-epóxi e resina epóxi curável por radiação UV emitida pelo próprio chip.

Capítulo V – Desenvolvimento de nanocompósitos de zircônia em epóxi funcionalizada

V.1 – Motivação

Como trata-se de um estudo preliminar de desenvolvimento de um material com potencial aplicação como encapsulador de LED, foi utilizada a resina éter diglicídico do bisfenol-A (DGEBA) como matriz e anidrido metil-tetrahidroftálico, devido às boas propriedades conhecidas do material

resultante após a cura, tais como alta transparência, moderado índice de refração e alta estabilidade térmica e química.

Para a melhoria de índice de refração, buscou-se obter um nanocompósito contendo híbridos orgânico-inorgânicos à base de zircônio, além de possibilitar melhoria de estabilidade conformacional, resistência à umidade e condutividade térmica.

O híbrido orgânico-inorgânico utilizado neste trabalho foi o oxocluster de zircônio com grupos metacrílicos coordenados a partir da reação de um n-propóxido de zircônio (em meio de n-propanol) com ácido metacrílico na proporção molar de 1:7 (propóxido:ácido), sintetizados e gentilmente cedidos pelo grupo de pesquisa coordenado pelo professor Sidney Ribeiro da Universidade Estadual Paulista. Acredita-se que grupos metacrilatos presentes no híbrido podem facilitar a dispersão na resina epóxi com base na conhecida afinidade existente entre essas fases (ZAIONCZ *et al*, 2010), além de servir como funcionalidades que permitam a reação entre os híbridos dispersos com a matriz epoxídica funcionalizada com grupos acrilatos.

V.2 – Objetivos

- Desenvolver um método de dispersão com escolha de uso de acetona ou não com solvente.
- Verificar o efeito da adição de peróxido de benzoíla sobre a morfologia do material, tempo de gel e propriedades dinâmico-mecânicas.
- Caracterizar os materiais obtidos.

V.3 – Materiais

- Resina epoxídica do tipo éter diglicidílico do bisfenol-A (DGEBA) - fabricante: Shell Química S.A.; grau de pureza: comercial; nome comercial: Epon 828; contendo 192eq/g de grupos epoxídicos; seca previamente a vácuo a uma temperatura de 80^oC-90^oC durante duas horas.
- Anidrido metil-tetrahidroftálico (87-89%) – fabricante: Hunstman; nome comercial: Aradur HY 2123; usado como recebido.
- Oxocluster de zircônio, seco em dessecador sob pressão reduzida por 1dia e peneirado em uma peneira de 325 mesh (0,44 mm).

- Ácido Acrílico – fabricante: Vetec, destilado fracionadamente com pressão reduzida.
- Peróxido de benzoíla – fabricante: Vetec, recristalizado de uma solução de clorofórmio e éter de petróleo, seco e conservado em dessecador.
- Acetona P.A. – fabricante: Vetec, usado como recebido.

V.4 – Equipamentos

A seguir estão listados os equipamentos utilizados neste trabalho, sem mencionar as aparelhagens utilizadas de modo rotineiro no laboratório.

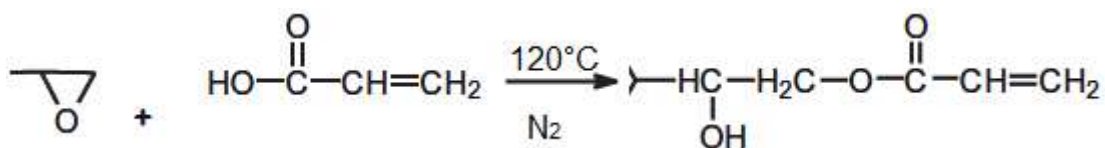
- Analisador dinâmico-mecânico (DMTA), modelo Q-800 – TA Instruments.
- Reômetro AR 2000 – TA Instruments, equipado com placas paralelas com 25 mm de diâmetro.
- Microscópio óptico Olympus BX 50, com sistemas de aquecimento e aquisição de imagens e de fotomicrografias.
- Mini-turrax IKA T10 basic.
- Ultrassom, modelo Branson 450 – Digital sonifier. Potência máxima: 400 W. Ponteira de 1/8”.

V.5 – Métodos

I.1.1 – Funcionalização parcial da resina epóxi com ácido acrílico

Cerca de 60 g dessa resina foram vertidos sobre um balão de 2 bocas. A resina foi agitada mecanicamente e pré-aquecida a 50 °C. Nesse momento, foram adicionadas 0,1% m/m de trifetilfosfina em relação à resina (no caso, cerca de 0,06 g) e 1% m/m de ácido acrílico em relação a resina (aproximadamente 0,59 ml, sabendo que a densidade desse ácido é de 1,021g/ml).

A dispersão foi mantida sob agitação magnética vigorosa e deixada por 1 hora a 120°C sob atmosfera de nitrogênio.



Tal reação de substituição nucleofílica de alguns anéis epoxídicos da resina permite a introdução de duplas ligações na cadeia.

I.1.2 – Desenvolvimento de metodologia de dispersão

I.1.1.1 – Quanto ao uso de solvente:

Foram preparadas duas dispersões de híbrido em matriz epoxídica funcionalizada na proporção de 1 phr (1g por 100g de resina epóxi) por agitação em mini-turrax na velocidade de 17500 rpm por 15 minutos. Em uma delas, o híbrido foi disperso diretamente na resina enquanto, na outra, o híbrido foi previamente solubilizado em acetona e depois misturado à resina. O uso de acetona tem por objetivo facilitar a dispersão, já que ela é um solvente comum ao híbrido e à resina e, dessa forma, poderia reduzir a viscosidade da mistura, tornando a dispersão por turrax e/ou sonicador mais eficiente.

I.1.1.2 – Quanto à técnica de dispersão a ser utilizada:

O estudo realizado consistiu no preparo de dispersões de híbrido em matriz epoxídica funcionalizada na proporção de 1 phr por diferentes técnicas de dispersão.

Para o preparo das dispersões, a massa de híbrido a ser utilizada foi previamente solubilizada em acetona e em seguida acrescentou-se a resina epóxi funcionalizada.

Foram preparadas dispersões de três formas diferentes: agitação em mini-turrax na velocidade de 17500 rpm por 30 minutos; agitação em mini-turrax na velocidade de 17500 rpm por 15 minutos seguida de duas etapas de sonicação com amplitude de 10% (40 W) por 10 e 5 minutos, com intervalo entre essas duas etapas de 3 minutos para resfriar a amostra e minimizar degradação; e 3 etapas de sonicação de 10 minutos cada, com intervalos de 3 minutos para resfriamento.

As amostras preparadas por cada método foram misturadas com 0,6 phr de peróxido de benzoíla, aquecidas e mantidas sob agitação magnética por 3 horas a 80°C.

Tabela 3 Códigos das amostras e suas descrições

Código de amostra	Híbrido (phr)	BPO (phr)	Modo de dispersão
Re-Zr T	1	0,6	30 min em mini-turrax
Re-Zr S	1	0,6	30 min em sonicador
Re Zr T-S	1	0,6	15 min em mini-turrax seguido de 15 min em sonicador

I.1.3 – Dispersão de híbridos em resina funcionalizada

Foram preparadas dispersões contendo 1 phr, 3 phr e 5 phr de híbrido à base de zircônio em resina epóxi funcionalizada.

Para o preparo das dispersões, a massa de híbrido a ser utilizada foi previamente solubilizada em acetona e em seguida acrescentou-se a resina epóxi funcionalizada. A mistura foi feita utilizando-se mini-turrax na velocidade de 17500 rpm por 15 minutos, seguida de duas etapas de sonicação com amplitude de 10% por 10 e 5 minutos, com intervalo entre essas duas etapas de 3 minutos para resfriar a amostra e minimizar degradação.

I.1.4 – Degasagem e remoção de solvente (acetona)

As dispersões acima foram aquecidas a 60°C, agitadas vigorosamente por agitador magnético e deixadas sob pressão reduzida em bomba de vácuo. O processo durou até cessar a liberação de bolhas para garantir que toda a acetona foi removida.

Após esta etapa, as amostras Re-Zr T, Re-Zr S e Re-Zr T-S foram caracterizadas por microscopia ótica, reologia das dispersões e por análise de propriedades dinâmico-mecânicas do material curado, a fim de se escolher o método que propiciasse melhor homogeneização das dispersões.

I.1.5 – Processo de cura das amostras com anidrido metiltetrahidroftálico

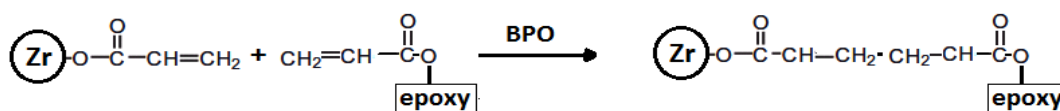
As amostras confeccionadas neste trabalho foram curadas com o endurecedor anidrido metil-tetrahidroftálico na proporção de 1:1 (m/m) de resina: endurecedor.

A cura dos materiais foi feita misturando-se o endurecedor na matriz epoxídica com o auxílio de um bastão de vidro. Em seguida esse material foi

vertido em moldes de silicone e submetido a um processo de cura de 3h a 80°C, 2h a 110°C e 1h a 130°C.

I.1.6 – Processo de cura das amostras com anidrido metiltetrahidroftálico e peróxido de benzoíla

Durante o processo de cura foi acrescentado às dispersões 3% mol de BPO em relação à fração de metacrilato simultaneamente com endurecedor. O peróxido de benzoíla age como iniciador da reação entre grupos vinílicos via formação de radical livre. Nesse caso, ele permite um mecanismo alternativo de reticulação para os sistemas adotados conforme pode ser visualizado na ilustração da reação a seguir.



Para verificar-se a influência da adição de peróxido de benzoíla(BPO), foram realizadas as seguintes caracterizações: análise de propriedades dinâmico-mecânicas e microscopia de transmissão do material curado e determinação de tempo gel em reômetro de amostras prontas para curar.

V.6 – Caracterizações

I.1.7 – Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras de resina funcionalizada e de ácido acrílico foram obtidos na forma de filme vazado em pastilhas de KBr, na região de 4000-400 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} .

I.1.8 – Microscopia ótica

As dispersões contendo 1 phr de híbrido preparadas por diferentes metodologias de dispersão foram caracterizadas por microscopia ótica no equipamento Olympus BX 50 com aumento de 100 vezes e uso de luz polarizada.

I.1.9 – Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

As medidas das propriedades dinâmico mecânicas das amostras de epóxi curadas foram realizadas em equipamento Q-800 TA Instruments. A partir dos ensaios, foram obtidas curvas de módulo de armazenamento (ou módulo elástico), módulo de perda (ou de dissipação viscosa) e $\tan \delta$ (razão entre módulo elástico e módulo de perda) em uma faixa de temperatura de 25 a 200 °C, no modo rampa de temperatura, utilizando uma frequência de 1 Hz, com taxa de aquecimento de 3°C/min.

Os corpos-de-prova utilizados são de geometria retangular com dimensões de aproximadamente 25 mm (comprimento) X 12,5mm (largura) X 2,5mm (espessura).

Foi utilizada a garra do tipo flexão em dois pontos (“single cantilever”). A garra utilizada nos experimentos está ilustrada na Figura 12.

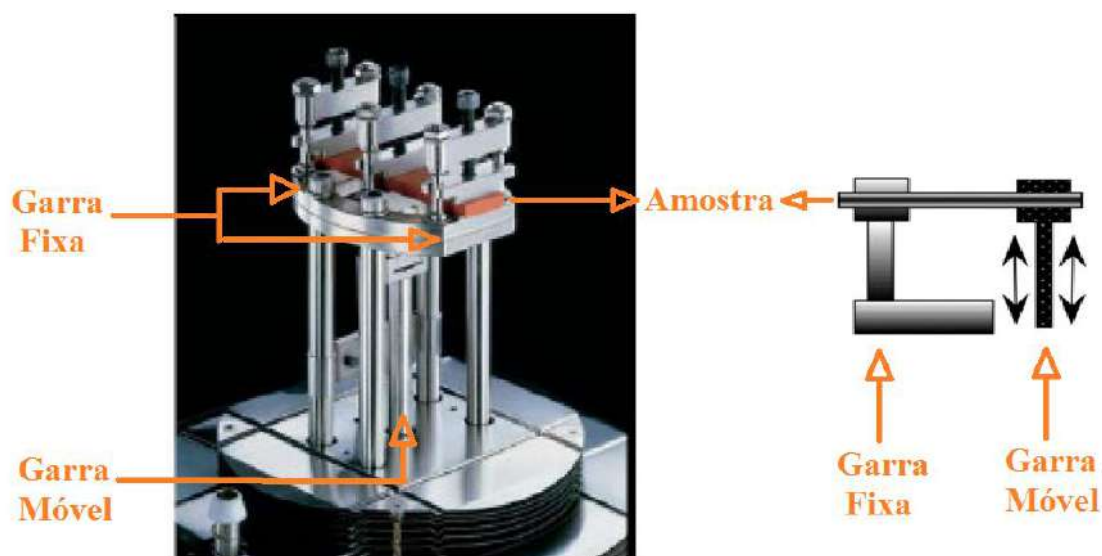


Figura 12 Garra do tipo flexão em três pontos. Ao lado esquerdo, há uma foto da garra montada no equipamento e, ao lado direito, está ilustrado um esquema do funcionamento da garra.

I.1.10 – Medidas reológicas

I.1.1.3 – Caracterização de viscosidade de sistemas preparados por diferentes metodologias de dispersão

A análise foi conduzida sob condições isotérmicas a 30°C em reômetro AR 2000 – TA Instruments, de placas paralelas com 25 mm de diâmetro.

Logo após as devidas calibrações, as amostras foram colocadas e a distância entre as placas (gap) foi estabelecida para 1000 μm . Assim, foi feita uma varredura de frequência à temperatura ambiente (30°C) de 0,1 Hz a 100 Hz com deformação fixa de 10% de cada dispersão.

I.1.1.4 – Determinação do tempo de gel dos sistemas de resina epoxídica funcionalizada, endurecedor, oxoclusters e BPO

Os ensaios reológicos dos sistemas foram realizados utilizando um reômetro AR 2000 – TA Instruments, de placas paralelas com 25 mm de diâmetro. As medidas de cisalhamento oscilatório foram feitas sob condições isotérmicas a 100°C. As placas foram pré-aquecidas e o espaçamento entre elas zerado. Em seguida, as placas foram separadas e então as amostras foram inseridas rapidamente. O ensaio foi realizado com espaçamento entre as placas de 500 μm , a frequência angular de 1Hz e deformação de 10% - valor dentro da região de viscoelasticidade linear dessas dispersões.

Assim, foi possível acompanhar as propriedades de viscosidade complexa (η^*), módulo de cisalhamento elástico (G') e módulo de cisalhamento viscoso(G'') em função do tempo. Foi considerado como tempo de gel o intervalo de tempo em que G' e G'' se cruzam pela primeira vez.

I.1.11 – Microscopia eletrônica de transmissão

As amostras com dispersões contendo 5 phr de híbrido curadas com anidrido na presença ou não de peróxido de benzoíla foram caracterizadas por microscopia de transmissão.

V.7 – Resultados e Discussão

I.1.12 – Funcionalização parcial da resina epóxi com ácido acrílico

As curvas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para a resina epóxi funcionalizada e para a resina epóxi não-funcionalizada (“pura”) pode ser vista na Figura 13.

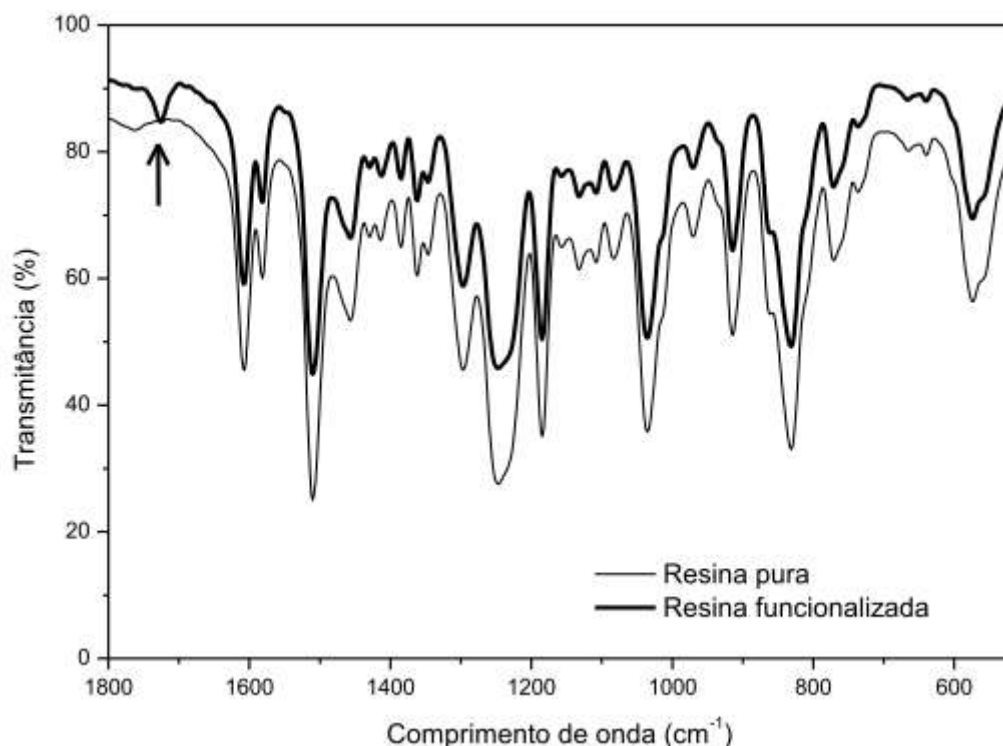


Figura 13 Espectros de FTIR de resina epóxi funcionalizada e resina epóxi não-funcionalizada.

Sabendo que a banda de absorção em 915 cm^{-1} está relacionada ao estiramento assimétrico da ligação C-C que ocorre durante a contração da ligação C-O do anel epóxi, que a banda de absorção em 1184 cm^{-1} está associada à deformação assimétrica das ligações C-O do anel aromático e que a banda de absorção em 1035 cm^{-1} é atribuída a deformação simétrica das ligações C-O de cadeia alifática, pode-se dizer que a banda que varia entre as curvas de resina epóxi pura e funcionalizada é a característica dos movimentos no anel epóxi, grupamento consumido durante a reação.

A Tabela 4 apresenta os assinalamentos obtidos a partir dos espectros de FTIR da resina pura e da resina funcionalizada.

Tabela 4 Assinalamentos obtidos pelo espectro de FTIR

Amostras	Área dos picos			Razão de áreas	
	915 cm^{-1}	1184 cm^{-1}	1035 cm^{-1}	(915/1035)	(915/1184)
Epóxi pura	4,09	4,50	4,96	0,83	0,91
Epóxi funcionalizada	2,90	3,27	3,56	0,82	0,89

A Tabela 4 mostra que as razões entre as áreas de picos em 915 cm^{-1} e 1035 cm^{-1} e entre as áreas de picos em 915 cm^{-1} e 1184 cm^{-1} da resina epóxi funcionalizada são menores que as da resina pura, o que comprova a conversão parcial de anéis epóxi.

Além disso, foi percebido o surgimento de um pico na região de 1730 cm^{-1} na curva relacionada à resina funcionalizada, o que comprova a presença de grupamentos carbonila insaturada na resina funcionalizada.

Tais fatos confirmam que ocorreu a reação de funcionalização esperada.

I.1.13 – Desenvolvimento de metodologia de dispersão

I.1.1.5 – Quanto ao uso de solvente:

Após preparo das dispersões, foi realizada a completa degasagem e remoção de acetona, quando ela foi utilizada. A Figura 14 ilustra os estados das dispersões um dia após seu preparo com uso de solvente Figura 14(a) e sem uso de solvente Figura 14 (b).

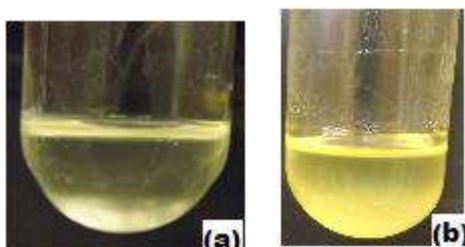


Figura 14 Fotos de dispersões contendo 1 phr de híbrido preparadas com uso de acetona como solvente (a) e sem uso de solvente (b).

A dispersão preparada diretamente em resina epoxídica sem uso de acetona não se mostrou estável, havendo precipitação. De forma diferente, a dispersão preparada com auxílio de acetona se mostrou visivelmente homogênea e estável.

Por esse motivo, o estudo de metodologia de dispersão foi realizado com dispersões preparadas com auxílio de solvente.

I.1.1.6 – Quanto à técnica de dispersão a ser utilizada:

Abaixo na Figura 15 podem ser observadas micrografias de dispersões preparadas contendo 1 phr de híbrido por diferentes técnicas de dispersão.

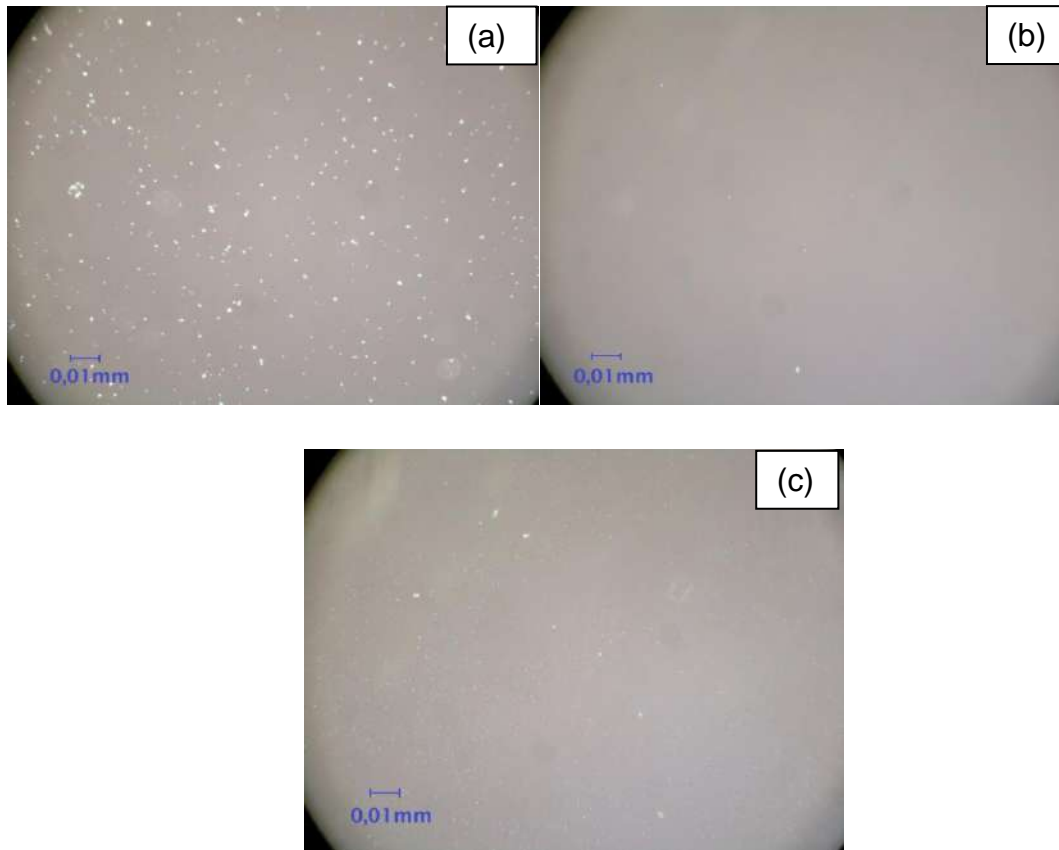


Figura 15 Dispersão em Turrax (a), Turrax e Sonicador(b) e Sonicador (c)

Pela microscopia ótica percebe-se que a dispersão de pior qualidade foi a realizada em mini-turrax somente, pois ela foi a que apresentou maior número de partículas de tamanho visível ao microcósPIO e com dimensões maiores.

A dispersão feita em mini-turrax e sonicador apresentou resultados semelhantes à feita em sonicador apenas, sendo a primeira a que apresentou menor quantidade de partículas visíveis e de dimensões pequenas e similares entre si.

Ainda, foram feitas análise de medidas reológicas das mesmas dispersões utilizando um ensaio de cisalhamento oscilatório. Os gráficos ilustrados nas Figura 16 e Figura 17 permitem fazer um estudo comparativo entre as viscosidades e módulos de cisalhamento das dispersões resultantes.

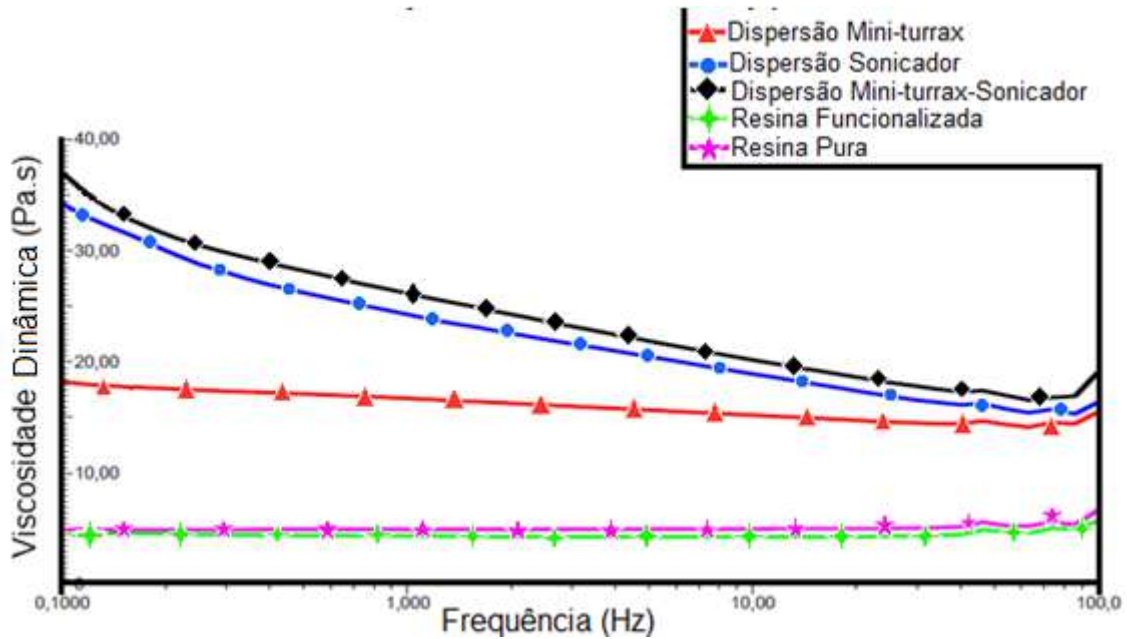


Figura 16 Gráficos de viscosidade versus frequência

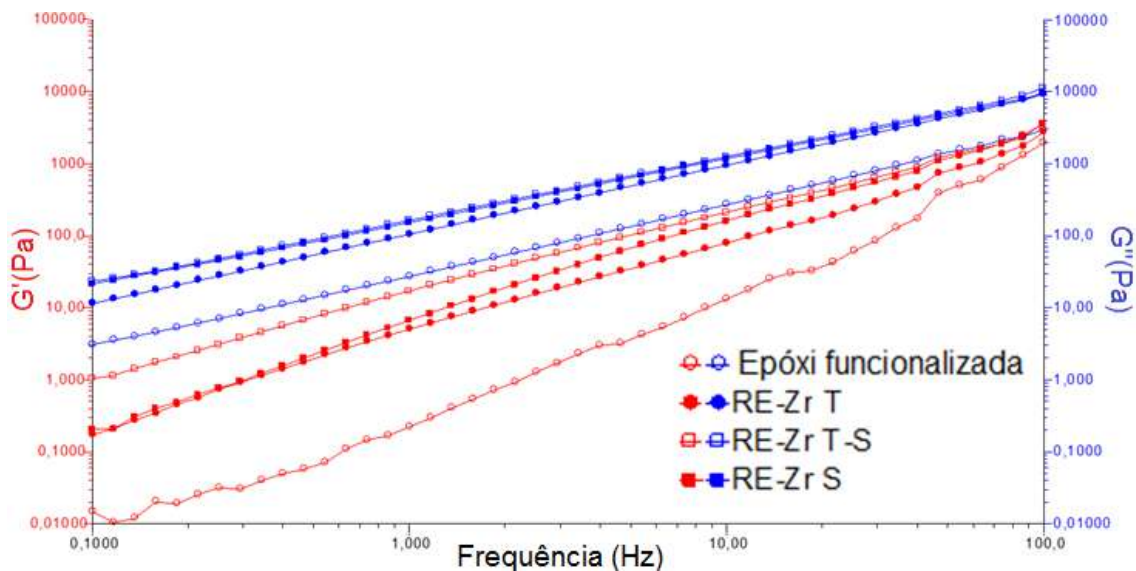


Figura 17 Módulos de cisalhamento viscoso e elástico versus frequência

A região de baixas frequências tem sido utilizada para avaliar interações e grau de dispersão de nanocarga em meio polimérico, conforme mostra o trabalho de Durmus, Kasgoz e Macosko (2007). Nesta região, observou-se a partir do gráfico de viscosidade dinâmica versus frequência que os materiais preparados por dispersão por sonicador ou por mini-turrax e sonicador apresentaram comportamento mais desviado do newtoniano para as condições de análise. Além disso, o aumento na inclinação da curva de viscosidade em baixas frequências indica maior dispersão e maior formação de interações entre os clusters e a matriz epoxídica.

A dispersão feita utilizando mini-turrax-sonicador foi a que apresentou maior viscosidade dinâmica indicando que ela se caracteriza por uma maior interação entre as moléculas de híbridos e as cadeias da resina epóxi, devido à maior área interfacial, propiciadas pelo tamanho menor das partículas de soluto dispersas.

Percebeu-se também que a resina funcionalizada com ácido acrílico é menos viscosa que a resina epóxi pura (diglicidil éter bisfenol A), como era esperado, pois a inserção de grupos vinílicos em algumas cadeias da resina reduz o número de ligações de hidrogênio.

A partir do gráfico de módulos de cisalhamento versus frequência, observou-se que todas as amostras apresentam comportamento predominantemente viscoso. Ao realizar comparação dos resultados, foi possível identificar que a amostra Zr T-S apresentou maior módulo elástico que às demais amostras e que as amostras Zr T-S e Zr S apresentaram módulo viscoso superior à amostra Zr T. Assim, pode-se dizer que há maior número de interações entre partículas e matriz na amostra Zr T-S.

Como observado nas fotos de microscopia ótica, o estudo reológico indica que a dispersão feita apenas em turrax deu origem a um material com partículas bem maiores que as presentes nos materiais formados pelas outras técnicas de dispersão, enquanto a amostra preparada em turrax e em sonicador foi a que obteve melhor grau de dispersão.

Outra técnica utilizada para avaliar a melhor metodologia de dispersão foi a análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA). Os códigos das amostras e os seus respectivos tipos de dispersão utilizados para a sua preparação estão apresentados na Tabela 3. Os gráficos originados pelo equipamento podem ser observados na Figura 18:

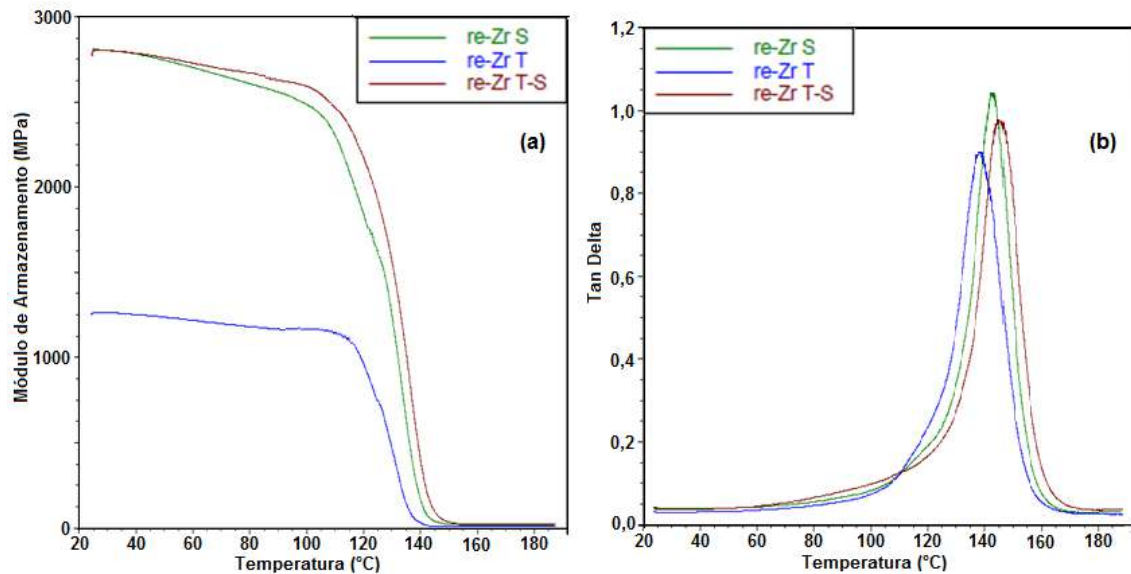


Figura 18 À esquerda, curvas de Módulo de armazenamento (MPa) X Temperatura (°C). À direita, curvas de Tan Delta X Temperatura (°C).

A dispersão que utilizou turrax e sonicador foi a que apresentou maior módulo elástico antes e depois da transição vítrea e maior temperatura de transição vítrea. Quanto mais homogênea a dispersão e maior a área superficial da carga dispersa, maior é o reforço estrutural provocado pela adição das partículas de dimensão nanométricas de híbrido e pelas interações formadas entre as cadeias e os clusters.

Como a única variável das análises foi a forma de dispersão e não a concentração de híbridos dispersos, as alterações de temperatura de transição vítrea, assim como dos valores de módulo de armazenamento, podem ser explicados pela dimensão das partículas dispersas. Quanto menores suas dimensões, maior sua área interfacial e o número de interações com a matriz epoxídica.

Como a dispersão realizada com turrax e sonicador foi a que apresentou maior Tg e maior módulo elástico, concluiu-se que esta foi a técnica que propiciou melhor grau de dispersão, corroborando os resultados observados em outras análises.

Por esse motivo, esta metodologia de dispersão foi adotada para o desenvolvimento de nanocompósitos de zircônio em epóxi funcionalizada, conforme é ilustrado na Figura 19.

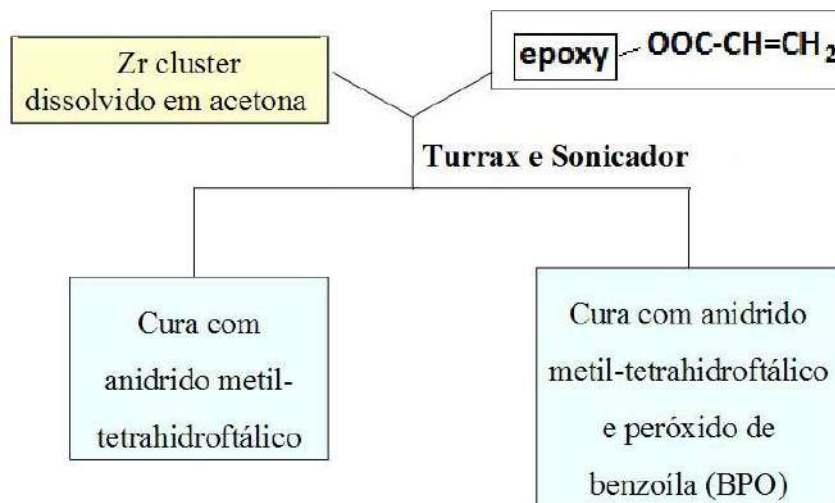


Figura 19 Ilustração de metodologia empregada

I.1.14 – Avaliação de tempo de gel

Foram realizadas análises de reologia oscilatória a 100 °C com amostras contendo 100 phr de anidrido e diferentes teores de híbrido e peróxido de benzoíla, conforme descrito na Tabela 5. O tempo de gelificação foi determinado a partir do cruzamento das curvas de módulo elástico cisalhante (G') e módulo viscoso cisalhante (G'').

Tabela 5 Composição das amostras e respectivos tempos de gelificação

Híbrido (phr)	Anidrido (phr)	BPO (phr)	Tempo Gel (s)
0	100	0	2650
5	100	0	2624
5	100	0.3	2548
10	100	0.6	1640

Os resultados dessas análises indicam que a utilização dos clusters catalisou a reação de cura da epoxy, mesmo quando não houve adição de peróxido. Com adição de peróxido, o tempo de gelificação cai drasticamente, indicando que o seu uso auxilia na reticulação do sistema e as interações entre o híbrido e a matriz epoxídica, já que o peróxido age como iniciador da reação de adição entre duplas de grupos vinílicos presentes no sistema via radical livre. Esse mecanismo radicalar acelera as reações de reticulação.

I.1.15 – Caracterização das amostras curadas

A partir das curvas de DMTA, foram obtidos os seguintes resultados:

Tabela 6 Composição das amostras e respectivos resultados de DMTA

Híbrido (phr)	Anidrido (phr)	BPO (phr)	Tg (°C)	E' (MPa)
0	100	0	136	1907
1	100	0	114	2399
1	100	0,06	127	2802
3	100	0	114	2047
3	100	0,18	115	2180
5	100	0	107	2223
5	100	0,30	110	2498

As amostras que continham 10 phr de híbrido em epóxi funcionalizada adquiriram forma de gel mesmo antes da adição de endurecedor. Ao adicionar endurecedor a uma quantidade significativa de amostra (cerca de 3 g), o material resultante não era homogêneo, o que prejudicava a cura e a formação dos corpos de ensaio. Por esse motivo, não foram utilizadas para o estudo.

Observou-se que as curvas de módulo elástico versus temperatura não apresentaram grande variação de valores entre as amostras. Ainda assim, foi possível observar que, de forma geral, o módulo de armazenamento aumenta com a adição de clusters quando comparado com a matriz sem clusters dispersos. No entanto, o aumento mais expressivo foi verificado para os nanocompósitos que contêm o menor teor de cluster (1 phr). Para maiores concentrações de híbrido, não há uma clara tendência de evolução do módulo de armazenamento, indicando que há maior tendência à aglomeração quanto maior for o teor de cluster adicionado à matriz, o que reduz a interface resina epoxídica/clusters de zircônia-metacrilato.

Quanto ao uso de peróxido de benzoíla, verificou-se que o seu uso permite aumentar as interações entre as nanopartículas e a matriz, aumentando a eficiência de reforço mecânico da matriz.

No que diz respeito aos valores de transição vítrea, foi possível observar que a incorporação do híbrido ocasionou seu decréscimo em relação à matriz sem híbrido. Tal fato pode ser explicado pelo aumento considerável de volume livre ocasionado pela presença de interface polímero/clusters, que resulta em um aumento da mobilidade segmental do polímero, levando à diminuição da Tg.

Por outro lado, quando houve a adição de peróxido, houve aumento de cerca de 3°C da Tg em relação aos sistemas em que o híbrido foi incorporado sem BPO, indicando que houve maior interação entre a carga e a matriz, causando perda de mobilidade segmental das cadeias do polímero.

Ainda foi feita a caracterização morfológica por meio de microscopia eletrônica de transmissão. As amostras analisadas continham 5 phr de híbrido e foram curadas com anidrido ou com anidrido/peróxido de benzoíla. As micrografias obtidas estão na Figura 20.

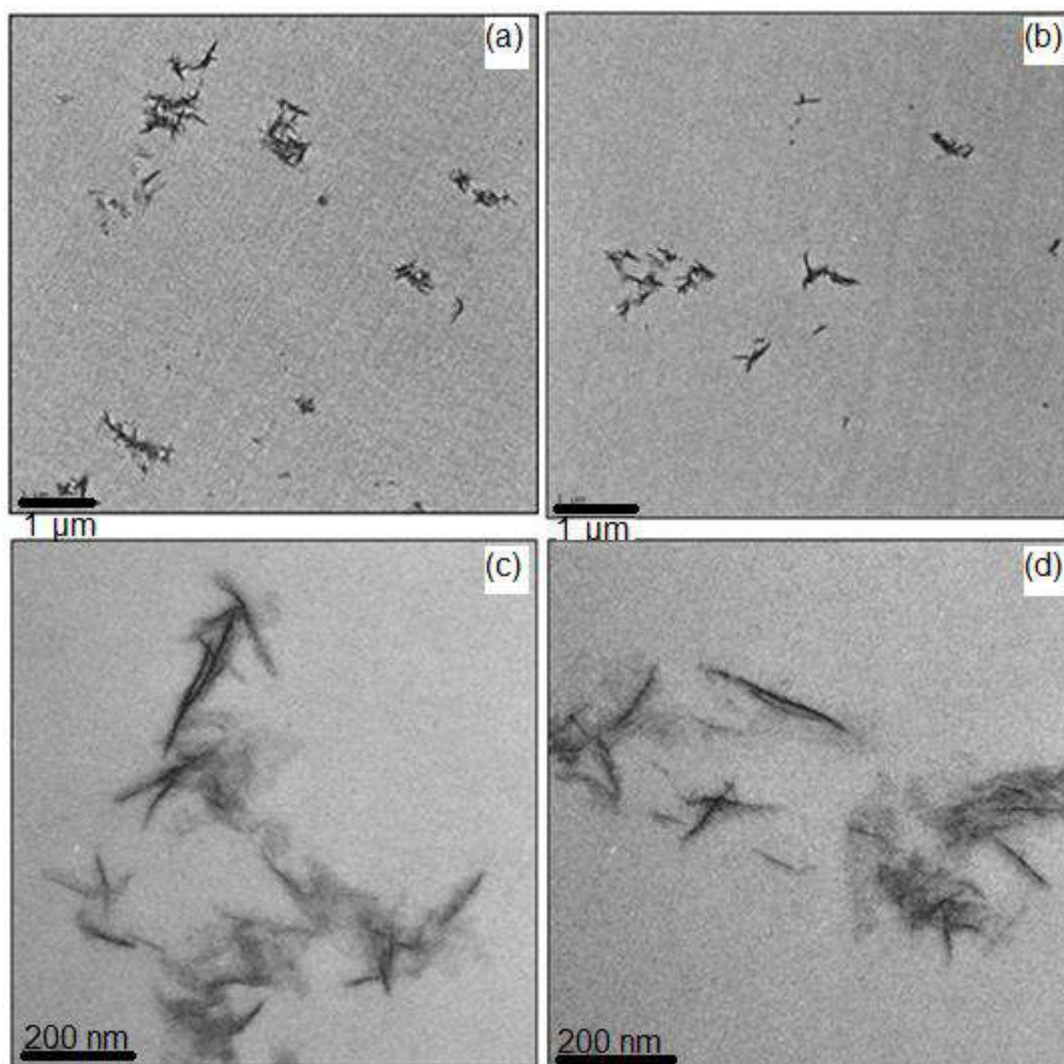


Figura 20 Micrografias de amostras em diferentes graus de aumento: (a) e (c) correspondem à amostra que não continha peróxido e (b) e (d) correspondem à amostra curada com peróxido.

Observou-se que o compósito curado com peróxido apresentou melhor grau de dispersão e menor número de agregados. Ambas as amostras

apresentaram fase dispersa composta de estruturas tubulares com largura inferior a 200 nm.

Tanto a interação entre o híbrido e a matriz como o grau de dispersão em escala nanométrica favorecem a transparência do material.

Abaixo, pode ser observada a foto de duas lâminas com cerca de 3 mm de espessura - Figura 21. À esquerda, pode ser vista a lâmina preparada a partir do material curado contendo epóxi funcionalizada e anidrido. À direita, está a lâmina preparada a partir da cura da dispersão de 5 phr de híbrido de zircônio com peróxido de benzoíla e anidrido. As lâminas apresentam níveis semelhantes de transparência.



Figura 21 Fotos de filmes de epóxi funcionalizada/endurecedor, à esquerda, e de epóxi funcionalizada/5 phr híbrido/BPO/endurecedor, à direita.

V.8 – Processo de fabricação proposto

A Figura 22 ilustra um processo de fabricação de material com potencial aplicação de encapsulador de LED utilizando nanopartículas de zircônio-metacrilato em matriz epoxídica funcionalizada proposto pelo presente trabalho por ser capaz de produzir um material com melhor grau de dispersão.

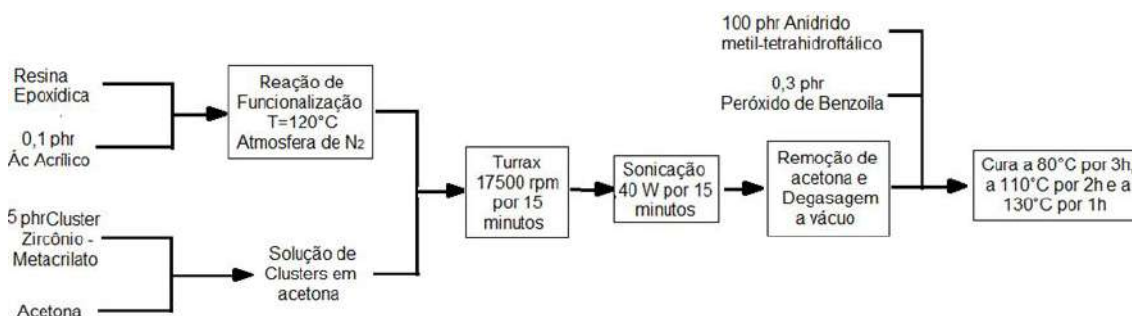


Figura 22 Fluxograma de processo de obtenção de nanocompósito de zircônio em resina epoxídica

Capítulo VI – Conclusões

O estudo de prospecção tecnológica no assunto de LED com base em patentes e artigos científicos mostrou que este campo de pesquisa está em pleno desenvolvimento, apesar de já ser amplamente utilizado e comercializado. A primeira patente relacionada é de 1973, enquanto o primeiro artigo relacionado data de 1989. Desde então, há um crescente aumento no número de artigos e patentes.

As tendências encontradas não apresentaram diferenças relevantes entre uma ou outra base de busca com exceção do tipo de depositante/publicante. No caso dos artigos, quase totalidade foi publicada por universidades e instituições de pesquisas, enquanto, no caso das patentes, maior parte dos depósitos é originária de corporações. Ainda, foram observados que os Estados Unidos, China e Taiwan são os países que mais se destacam no desenvolvimento dessa tecnologia.

Há perspectivas para o desenvolvimento de novos substratos, com ênfase para o surgimento de OLEDs como também de acessórios do seu dispositivo como sua lente e material encapsulante. Ainda relacionado a LED, foram encontradas referências a pesquisas de novas aplicações para este diodo e ainda novos arranjos e formas de utilizá-lo para aumentar a eficiência dos dispositivos ópticos.

Restringindo a busca por artigos relacionados a materiais encapsuladores de LED, foi possível observar que os estudos para a sua melhoria se iniciaram nas últimas décadas – o primeiro artigo foi publicado em 1989. Cerca de 20% das publicações foram desenvolvidas por corporações, com destaque para os países China, Coréia do Sul e Estados Unidos. Nos últimos 10 anos, esta área está em expansão, devido ao surgimento de novos substratos e tipos de LED. No entanto, o volume de material publicado ainda é restrito, indicando alto sigilo ou insipiência nas pesquisas desse tema. Ultimamente, as pesquisas estão direcionadas para o desenvolvimento de um material encapsulante que seja compatível com LED de alta potência e que possam aumentar a sua eficiência, sem causar redução significativa de tempo de vida do seu dispositivo ou seu encarecimento.

No caso de busca por patentes relacionadas à encapsuladores de LED à base de epóxi, foram encontradas apenas 9 pedidos de patente, indicando que

as pesquisas relacionadas são bem recentes e estão armazenadas em sigilo industrial e na maior parte dos casos, depositados por pessoas físicas. Mesmo com a escassez de informação dessa metodologia, foi possível verificar tendências na formulação desses materiais, por exemplo, o uso de híbridos de silicone-epóxi e resina epóxi curável por radiação UV emitida pelo próprio chip.

O uso de nanopartículas inorgânicas tem ganhado destaque e foi identificado nos últimos artigos e pedidos de patentes. Isso se justifica pelo fato de que, além de seu uso possibilitar a melhoria de propriedades mecânicas e de resistência à degradação térmica, tais nanocargas são responsáveis pela melhoria do índice de refração e de condutividade térmica do material.

Dessa forma, pôde-se constatar o grande potencial da área de desenvolvimento de encapsuladores de LED à base de resina epoxídica.

Verificou-se que dispersão realizada pela combinação de turrax e sonicador com uso de acetona como solvente se mostrou como a mais eficiente entre as avaliadas.

Ao se comparar propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos e resina epóxi funcionalizada sem carga, não foi observada influência significativa relacionada à presença de cluster sobre o módulo elástico dos materiais. Por outro lado, foi verificado que a presença de híbridos de zircônia-metacrilato na matriz diminuiu a Tg, pelo aumento de volume livres entre as cadeias de resina epoxídica.

O uso de peróxido de benzoíla tornou a redução de Tg dos compósitos em relação ao sistema curado sem carga menos significativa devido à formação de interações químicas entre matriz e híbrido disperso. Ainda foi observado por TEM que foi obtido melhor grau de dispersão e nanocompósitos mais homogêneos quando houve adição de peróxido.

Por fim, foi possível desenvolver um processo para obtenção de nanocompósito de zircônio-metacrilato disperso em resina epoxídica funcionalizada, onde se propõe o uso de peróxido com a finalidade obter melhorias em dispersão e conseqüentemente em propriedades dos compósitos.

Capítulo VII – Sugestões para trabalhos futuros

Recomenda-se a caracterização de medição de índices de refração e de espectroscopia de radiação na região do visível dos compósitos preparados para se avaliar se a adição de até 5 phr de clusters à base de zircônio em resina epoxídica resultou em aumento de índice de refração sem causar perda relevante de transparência. Ainda, é indicado realizar um estudo de degradação térmica dos materiais preparados

Outra sugestão é a de preparar os híbridos de zircônia-metacrilato *in situ* junto com a resina epoxídica de forma a minimizar o problema da formação de agregados durante a dispersão dos mesmos em matriz epoxídica, e assim melhorar significativamente as propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos, além de possibilitar a redução do tempo e de custo de fabricação desses materiais.

Referências bibliográficas

ABADYAN, M.; KHADEMI, V.; BAGHERI, R.; HADDADPOUR, H.; KOUCHAKZADEH, M.A.; FARSADI, M. Use of rubber modification technique to improve fracture-resistance of hoop wound composites. **Materials and Design**, v. 30, n. 6, p. 1976-1984, 2009.

BARCIA, F. Modificação de resina epoxídica com polibutadieno líquido hidroxilado. Tese de Doutorado. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

BRANCACCI, J. **LED – Nova Fronteira Tecnológica da Iluminação**. Hórus energia. 6º Congresso Brasileiro de Eficiência Energética, 2009.

CAMINO, G.; TARTAGLIONE, G.; FRACHE, A.; MANFERTI, C.; COSTA, G. Thermal and combustion behavior of layered silicate-epoxy nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 2, p. 354-36, 2005.

CHAKRABARTY, D.; DAS, B. Epoxy-poly(butyl methacrylate) interpenetrating polymer networks: Morphology and various physical, mechanical, and thermal properties. **Journal of Applied Polymer Science [S.I.]**, v. 60, n. 12, p. 2125-2132, 1996.

DUSECK, K.; LENDNICKY, F.; LUNAK, S.; MACH, M.; DUSKOVA, D. **Rubber Modified Thermoset Resin**, Advanced Chemistry Series, 208, American Chemical Society, Washington, 1984.

GARCIA, F. G. **Resinas epoxídicas modificadas com polímeros termoplásticos**. Tese de Doutorado. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

GATTI, A. **Síntese e caracterização de novos materiais compósitos orgânicos/inorgânicos, fotopolimerizáveis, para uso em restaurações odontológicas**. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

GOMEZ, C. M., BUCKNALL, C. B. Blends of poly(methyl methacrylate) with epoxy resin and an aliphatic amine hardener. **Polymer**, v. 34, n. 10, p. 2111-2117, 1993.

GROSS, S. Oxocluster-reinforced organic inorganic hybrid materials: effect of transition metal oxoclusters on structural and functional. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 40, p. 15853, 2011.

Handbook of Thermoset Plastics. Second. ed. New Jersey: Noyes Publications, 1998.

HE, Y., WANG, J., PEI, C., SONG, J., ZHU, D., CHEN, J. Novel epoxy-silicone thermolytic transparent packaging adhesives chemical modified by ZnO

nanowires for HB LEDs. **Journal of Nanoparticles Research**, v.12, p.3019–3024, 2010.

IJIMA, T.; YOSHIKA, N.; TOMOI, M. Effect of cross-link density on modification of epoxy resins with reactive acrylic elastomers. **European Polymer Journal**, v. 28, n.6, p. 573-581, 1992.

INPI – Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Dados estatísticos. Disponível em: <http://www.inpi.gov.br/menu-esquerdo/patente>. Acesso em: dezembro 2012.

JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, n. 4, p. 511-525, 1996.

KICKELBICK, G.; SCHUBERT, U. Inorganic clusters in organic polymers and the use of polyfunctional inorganic compounds as polymerization initiators. **Monatshefte fuer Chemie/Chemical Monthly**, v. 132, n. 1, p. 13-30, 2001.

KICKELBICK, G.; WIEDE, P.; SCHUBERT, U. Variations in capping the $Zr_6O_4(OH)_4$ cluster core: X-ray structure analyses of $[Zr_6(OH)_4O_4(OOCCH_2CH_2)]_{10}$ ($\frac{1}{4}$ - $OOCCH_2CH_2$)₄ and $Zr_6(OH)_4O_4(OOCR)_{12}(PrOH)$ (R = Ph, CMe = CH_2). **Inorganica Chimica Acta**, v. 284, n. 1, p. 1-7, 1999.

KIRK-OTHMER. **Encyclopedia of chemical technology**. New York: John Wiley & Sons, v.1, 1963.

MORARU, B.; GROSS, S.; KICKELBICK, G.; TRIMMEL, G.; SCHUBERT, U. A New Type of Methacrylate-Substituted Oxozirconium Clusters: $[Zr_3O(O R)_5(O Mc)_5]_2$ and $[Zr_3O(O R)_3(O Mc)_7]_2$. **Monatshefte fuer Chemie/Chemical Monthly**, v. 132, n. 9, p. 993-999, 2001.

MOREAU, V. H. **Busca bibliográfica na internet: uso da base de dados PUBMED do Centro Nacional de Informação Biotecnológica**, Instituto Nacional de Saúde (NCBI, NIH). *Diálogos & Ciência*, ano V, n.11, p.1-14, 2007.

NOVAK, B. M. Hybrid Nanocomposite Materials—between inorganic glasses and organic polymers. **Advanced Materials**, v. 5, n. 6, p. 422–433, 1993.

OZTURK, A.; KAYNAK, C.; TINCER, T. Effects os liquid rubber on the behaviour of epoxy resin. **European Polymer Journal**, v. 37, n.12, p. 2353-2363, December 2001.

PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Deformation Mechanisms in Rubber-toughened Polymers in “Polymer Blends”**. v. 2. New York: John Wiley & Sons, 2000.

RABELLO, Marcelo. **Aditivação de Polímeros**. Artliber, ed. São Paulo, 2000.

RATNA, D. Phase separation in liquid rubber modified epoxy mixture. Relationship between curing conditions, morphology and ultimate behavior. **Polymer**, v. 42, n.9, p. 4209-4218, April 2001.

ROY, R.; KOMARNENI, S.; ROY, D. M. **Materials Research Society Symposia Proceedings**, 32, 347, 1994.

SALLES, R. P. **LED, o novo paradigma da iluminação pública**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Tecnologia para o desenvolvimento, Instituto de Engenharia do Paraná, Curitiba, 2011.

SANCHEZ, C.; ROZES, L.; RIBOT, F.; LABERTY-ROBERT, C.; GROSSO, D.; SASSOYE, C.; BOISSIERE, C.; NICOLE, L. Chimie douce : A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. **Comptes Rendus Chimie**, v. 13, n. 1-2, p. 3-39, 2010.

SCHMIDT, H. Considerations about the sol-gel process: From the classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 40, n. 2-3, p. 115-130, 2006.

SCHUBERT, U. Organofunctional metal oxide clusters as building blocks for inorganic-organic hybrid materials. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 31, n. 2, p. 19-24, 2004.

SCHUBERT, U.; HÜSING, N.; LORENZ, A. Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides. **Chemical Materials**, v. 7, n. 4, p. 2010-2027, 1995.

SZELUGA, U.; KURZEJA, L.; GALINA, H. Curing of epoxy/novolac system modified with reactive liquid rubber and carbon filler. **Polymer Bulletin**, v. 60, n. 4, p. 555-567, April 2008.

SOARES, B.G.; DAHMOUCHE, K.; LIMA, V.D.; SILVA, A.A.; CAPLAN, S.P.C.; BARCIA, F.L. Characterization of nanostructured epoxy networks modified with isocyanate-terminated liquid polybutadiene. **Journal of Colloids and Interface Science**. 2011.

THOMAS, R., DURIX S., SINTUREL C., OMONOVIC T., GOOSSENSD T., GROENINCKX G., MOLDENAERS P., THOMAS S. Cure kinetics, morphology and miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin - Effects of a liquid rubber inclusion. **Polymer [S.I.]**, v. 48, n. 6, p. 1695-1710, 2007.

TRIPATHI, G.; SRIVASTAVA D. Studies on the physico-mechanical and thermal characteristics of blends of DGEBA epoxy, 3,4 epoxy cyclohexylmethyl, 3',4'-epoxycyclohexane carboxylate and carboxyl terminated butadiene co-acrylonitrile (CTBN). **Materials Science and Engineering: A**, v. 496, n. 1-2, p. 483-493, November 2008.

VERCHERE D, PASCAULT JP, SAUTEREAU H, MOSCHIAR S.M., RICCARDI C.C., WILLIAMS R.J.J. Rubber-modified epoxies. II. Influence of the cure schedule and rubber concentration on the generated morphology. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, n. 3, p. 701-716, February 1991.

ZAIONCZ, S. **Desenvolvimento de resina epoxídica modificada com híbridos orgânico-inorgânicos contendo Poliacrilatos**. Tese de Doutorado - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

ZAIONCZ S., DAHMOUCHE K., SOARES B.G. SAXS Characterization of New Nanocomposites Based on Epoxy Resin/Siloxane/MMA/Acrylic Acid Hybrid Materials. **Macromolecular Material Engineering**. v. 295, p. 243–255, 2010.