

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DE COMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6/FERRITA NiFe₂O₄

Daniella Cibele Bezerra, daniellacibele@gmail.com¹

Taciana Regina Gouveia, taci_gouveia@yahoo.com.br¹

Patrícia Costa Fernandes, patricia.fernandes24@hotmail.com¹

Edcleide Maria Araújo, edcleide@dema.ufcg.edu.br¹

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, anacristina@dema.ufcg.edu.br¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande – Departamento de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso, 882, CEP 58109-970.

Resumo: Neste trabalho, sintetizou-se pó de ferrita NiFe₂O₄ por reação de combustão, o qual foi adicionado a um polímero termoplástico (poliamida 6) a fim de se obter um compósito. O pó foi caracterizado por Difração de raios X (DRX), adsorção de nitrogênio (BET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O pó de ferrita foi incorporado na matriz polimérica de poliamida 6, utilizando-se um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque da Haake Blücher, a uma temperatura de 240 °C e 60rpm, em concentrações de 30 e 60%. Os compósitos de poliamida 6/ferrita NiFe₂O₄ foram caracterizados por DRX e MEV. Para as concentrações estudadas, observaram-se picos de difração característicos da ferrita e da poliamida 6. Por meio da morfologia dos compósitos, verificou-se que a concentração de 60% de NiFe₂O₄ apresentou maiores aglomerados e grandes poros. Na concentração de 30%, as partículas ficaram mais dispersas, o que levou à formação de aglomerados, porém menores que para os compósitos com concentração de 60%.

Palavras-chave: Ferrita NiFe₂O₄; Poliamida 6; Compósitos; Caracterizações.

1. INTRODUÇÃO

O aumento na demanda por materiais absorvedores de radiações eletromagnéticas tem se constituído em uma importante atividade de pesquisa nestas últimas décadas. Impulsionadas principalmente por aplicações nas áreas militar e civil, tais pesquisas reúnem profissionais de diferentes áreas como matemáticos, físicos, químicos, projetistas, engenheiros de materiais, engenheiros aeronáuticos, engenheiros químicos, entre outros.

A radiação eletromagnética indesejada é a responsável por um tipo específico de poluição ambiental, conhecido como Interferência eletromagnética (EMI – *Electromagnetic Interference*).

Tanto no campo militar, como no civil, essas interferências podem ser eliminadas ou reduzidas pela aplicação dos Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE) (ou RAM – *Radar Absorbing Material*) e de estruturas absorvedoras de radar (RAS – *Radar Absorbing Structures*) (NAITO, 1997).

As ferritas são materiais cerâmicos compostos por uma mistura de óxidos metálicos, que apresentam propriedades magnéticas muito úteis para a indústria de materiais eletrônicos de alta tecnologia (RANE et al., 1999). Estas são óxidos pertencentes à classe de novos materiais que exibem uma indução magnética espontânea na ausência de um campo magnético externo e formam uma classe predominante entre as cerâmicas magnéticas. Estes materiais podem apresentar diferentes estruturas cristalinas, composição e aplicação (SOTTOMAIOR E SANTOS, 1997). Esses materiais vêm despertando cada vez mais o interesse nas indústrias de alta tecnologia nos ramos de telecomunicações, sistemas computacionais, aparelhos de radar além da indústria eletro-eletrônica de uma forma geral. Nestes equipamentos as ferritas entram como núcleo de transformadores e bobinas de ressonância, enrolamento de cabeçotes de gravação e leitura em dispositivos de memória magnética, recobrimento de superfície de gravação magnética (disquetes, fitas K7, tarja de cartões bancários, discos rígidos HD) (ZHENXING, 1999). Em aparelhos de radar estes materiais encontram aplicações como isoladores, circuladores e absorvedores da radiação na faixa de microondas (REZENDE, 1996), além de encontrarem espaço na indústria de tintas e pigmentos cerâmicos (CANDEIA, 2004).

Estes materiais são absorvedores de radiação eletromagnética por natureza e apresentam versatilidade de poderem ser manufaturadas com geometrias diferentes, ou utilizados na forma de ferritas policristalinas (corpo sinterizado), ou de compósitos de polímero/ferrita (adição da ferrita em pó em uma matriz polimérica apropriada), por exemplo, tintas poliuretânicas (DIAS, 2005), epóxi (SIMÕES et al., 2006; VERMA et al., 2000), policloropreno (PINHO, 2002), borracha de silicone (PAULO, 2006).

Entre as várias matrizes poliméricas que podem ser utilizadas para incorporar a ferrita como carga, a poliamida 6 (conhecida também como nylon 6), onde estas pertencem a uma classe de polímeros atraentes para aplicações em Engenharia devido à combinação de propriedades como: estabilidade dimensional, boa resistência ao impacto sem entalhe, excelente resistência química. Por outro lado, a mesma necessita de cuidados durante sua processabilidade, pois são altamente higroscópicas, tornando-se um material difícil de ser prensado em prensas comuns, o que geralmente induz ao aparecimento de bolhas (vazios). As ferritas como cargas em uma matriz, também têm seus inconvenientes, como a alta reatividade das nanopartículas principalmente quando se usa o material em nanoescala, o que naturalmente conduz à formação de aglomerados; a característica intrínseca magnética, o que dificulta o processo de mistura (carga/matriz).

Baseado no exposto acima, este trabalho teve como grande desafio, sintetizar ferrita NiFe_2O_4 e incorporá-la em compósitos de poliamida 6 durante o processamento por fusão do polímero.

Este trabalho teve como objetivo sintetizar a ferrita NiFe_2O_4 por reação de combustão em grande escala e incorporá-la como carga, em concentração de 30 e 60% em massa, na matriz polimérica de poliamida 6.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O processamento dos pós de ferrita NiFe_2O_4 foi realizado através do método de síntese por reação de combustão. Para esta mistura redox foram utilizados nitrato de níquel – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC), nitrato de ferro – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (VETEC) e uréia – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (VETEC). Todos os reagentes envolvidos apresentam elevado grau de pureza. A proporção de cada reagente na mistura obedeceu aos conceitos da química dos propelentes e foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1 (COSTA, 2002). Tendo-se o total de reagentes, estes foram misturados em recipiente de aço inox e submetidos ao aquecimento por meio de uma resistência em forma de espiral (temperatura máxima em torno de 600 °C), até atingir a ignição e posterior combustão. A temperatura de ignição foi determinada por um pirômetro infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I $\pm 2^\circ\text{C}$) e o tempo da chama de ignição foi medido com um cronometro digital marca StopWatch (Vitese).

O pó de ferrita NiFe_2O_4 inicialmente foi passado em malha 325 e em seguida adicionado à matriz polimérica (poliamida 6), em concentração de 30 e 60% em massa, para obtenção dos compósitos poliamida 6/ NiFe_2O_4 . A poliamida foi inicialmente seca a $80 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24 horas em estufa a vácuo, para a retirada de umidade e misturada com a ferrita em um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchler, operando a 240 °C, 60 rpm por 10 minutos. Após mistura, o produto resultante foi triturado em moinho de facas e novamente secado a $80^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ por 48 horas.

Os corpos-de-prova foram obtidos em prensa hidráulica, a uma temperatura de 240°C (temperatura de fusão da poliamida 6) e força em torno de 298 MPa, na forma de placas finas de espessura aproximadamente 1 mm e dimensões de 100 x 100 mm². A força utilizada foi definida com base em testes preliminares.

Os pós resultantes da ferrita NiFe_2O_4 e os corpos-de-prova foram caracterizados quanto à estrutura, por difração de raios X (difratômetro de raios X SHIMADZU, modelo XRD 600, radiação $K\alpha$ Cu que opera com tubo alvo de cobre a uma voltagem de 40kV e 40 mA de corrente) e, quanto à morfologia, os pós foram caracterizados por área superficial por adsorção de nitrogênio (BET) em um equipamento Micromerictis, modelo Gemini 2370 e os aglomerados de partículas dos pós da ferrita NiFe_2O_4 e dos compósitos poliamida 6/ NiFe_2O_4 por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Marca Philips, Jeol LV 5600, operando-se em 15kV).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tempo e a temperatura da chama de combustão obtida durante a reação exercem um efeito importante nas características finais dos pós. Estes parâmetros dependem principalmente das características intrínsecas de cada sistema. Para o sistema NiFe_2O_4 , o tempo e a temperatura de chama de combustão alcançados durante a síntese foram 18 segundos e 706 °C ($\pm 2^\circ\text{C}$), respectivamente.

A Figura 1 ilustra o difratograma de raios X do pó de ferrita NiFe_2O_4 preparado por reação de combustão. Pode-se observar a presença da fase majoritária NiFe_2O_4 (ficha padrão JCPDF 86-2267) e traços discretos da segunda fase hematita (Fe_2O_3) (ficha padrão JCPDF 40-1139). De maneira geral, o pó avaliado apresentou picos com uma considerável largura das linhas de difração, indicando a característica nanométrica das partículas desse pó.

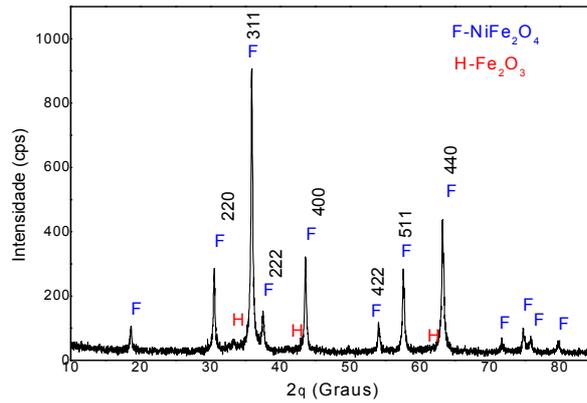


Figura 1 - Difratoograma de Raios X do pó de ferrita NiFe_2O_4 .

Por meio dos dados de difração de Raios X foram calculadas para ferrita NiFe_2O_4 , a cristalinidade que foi de 70%. Observa-se que o pico de maior intensidade (d_{311}) apresentou um tamanho de cristalito de 34 nm. Fazendo-se uma média do tamanho de cristalito obtido a partir de todas as reflexões tem-se o valor médio de 37 nm.

A área superficial (S_{BET}) do pó foi de $2,63 \text{ m}^2/\text{g}$, conseqüentemente o tamanho de partícula (D_{BET}) calculado a partir dos dados de BET foi de 425 nm ($0,425 \mu\text{m}$). Fazendo-se uma avaliação entre a razão do tamanho de partícula/tamanho médio de cristalito que foi 37 nm ($D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$) dos pós de ferrita NiFe_2O_4 temos um valor de 11. Isto indica que o pó da ferrita é constituído de partículas policristalinas aglomeradas, ou seja, aproximadamente 11 cristais por partícula.

A Figura 2 apresenta a morfologia do pó da ferrita NiFe_2O_4 obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com diferentes aumentos. Pode-se observar por meio das fotomicrografias (a) e (b) da Figura 2, que as partículas do pó de ferrita NiFe_2O_4 obtido por reação de combustão são constituídas de aglomerados de partículas com formatos irregulares, cuja forma geral apresenta-se como blocos porosos (não densos), o que os definem como aglomerados de característica mole ou friável (constituídos por ligações fracas de Van der Waals), de fácil desaglomeração. Pode-se observar tamanho inferior a $1 \mu\text{m}$ até $30 \mu\text{m}$, o que indica uma larga distribuição de tamanhos. A Figura 2b mostra um aglomerado com grande quantidade de poros, os quais surgem devido à liberação dos gases durante a combustão.

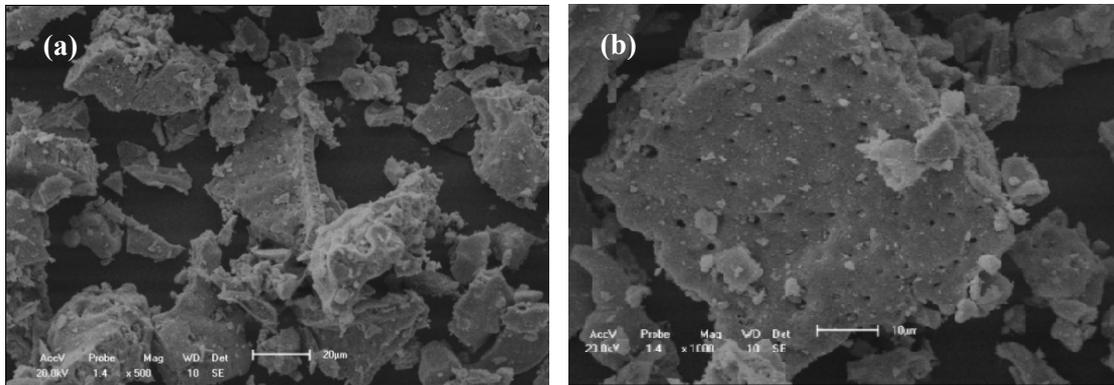


Figura 2 – Fotomicrografias obtidas por MEV do pó da ferrita NiFe_2O_4 . (a) Aumento 500x, (b) Aumento de 1.000x.

3.1 Caracterização dos compósitos de poliamida 6/ferrita NiFe_2O_4

A Figura 3 apresenta os difratogramas de Raios X da poliamida 6 pura e do compósito nas concentrações de 30 e 60% em massa de ferrita. Por meio do difratograma de Raios X da PA 6 pura, observam-se as linhas de difração do polímero correspondentes aos planos (hkl) de (112) e (020), obtidas a partir da ficha JCPDF 47-2016. No compósito para a concentração de 30% de carga, observam-se 7 picos de reflexões basais correspondentes aos planos hkl da ferrita NiFe_2O_4 , junto aos picos característicos da poliamida 6, sendo observada uma alteração dos picos da PA 6, possivelmente devido a uma diminuição de sua cristalinidade. Com o aumento da carga de ferrita para 60%, 10 picos mais intensos com planos de reflexões basais correspondentes aos planos (hkl) da ferrita NiFe_2O_4 aparecem, com uma diminuição acentuada dos picos principais característicos da poliamida 6, desaparecendo também os demais picos existentes nos DRX anteriores. Isto confirma a possível perda de cristalinidade do polímero.

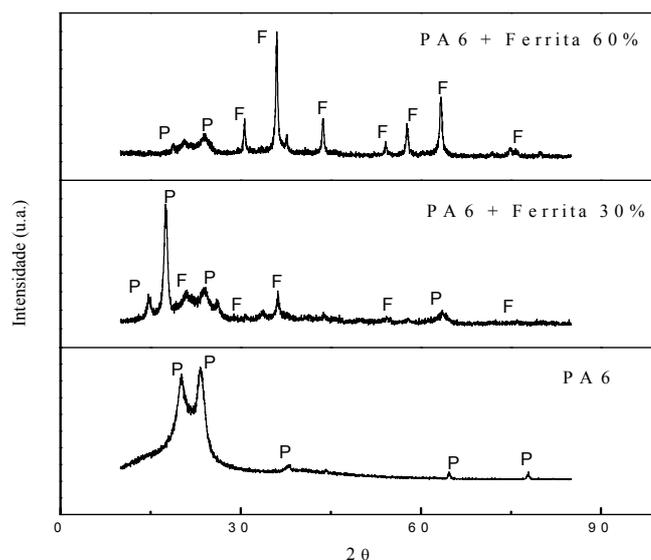


Figura 3 - Difratogramas de raios-X, (a) poliamida 6, (b) compósito com 30% de ferrita NiFe_2O_4 e (c) compósito com 60% de ferrita NiFe_2O_4 .

As Figuras 4 e 5 apresentam as imagens obtidas por MEV da seção transversal, fraturada sob nitrogênio líquido, das placas prensadas dos compósitos poliamida 6/ferrita NiFe_2O_4 correspondentes às concentrações de 30 e 60% respectivamente.

Na Figura 4a, compósito de poliamida 6 com 30% de ferrita NiFe_2O_4 , observa-se a seção transversal com muitas imperfeições (bolhas e/ou vazios), e a carga dispersa na forma de aglomerados de partículas. A maior concentração da carga aumenta o grau de dificuldade de mistura, devido principalmente a atração mútua das nanopartículas de ferritas, favorecendo a aglomeração. Além disso, há necessidade de um maior controle da mistura e condições de prensagem, além da poliamida é um polímero higroscópico, o que pode ter favorecido também para a presença de bolhas.

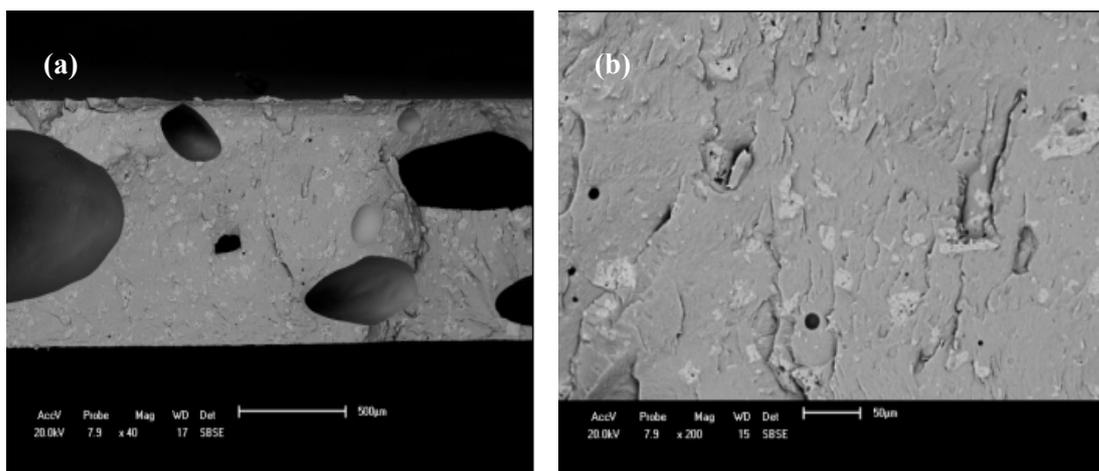


Figura 4 – Fotomicrografias obtida por MEV da seção transversal do compósito com 30% de ferrita (a) Aumento de 40x, (b) Aumento de 200x.

Observam-se na Figura 5a, compósitos de poliamida 6 com 60% de ferrita NiFe_2O_4 , respectivamente, um aumento das partículas de carga, formando uma maior quantidade de aglomerados grandes, o que já era esperado. É verificada também a presença de muitos vazios (indicados pelas setas), devido provavelmente às condições da prensa utilizada e a higroscopicidade da matriz polimérica, como já mencionado anteriormente. Aparentemente, o aumento da carga resultou em uma maior dificuldade de homogeneização e isso pode ser atribuído à aproximação das cargas (área circulada), tendência das partículas magnéticas.

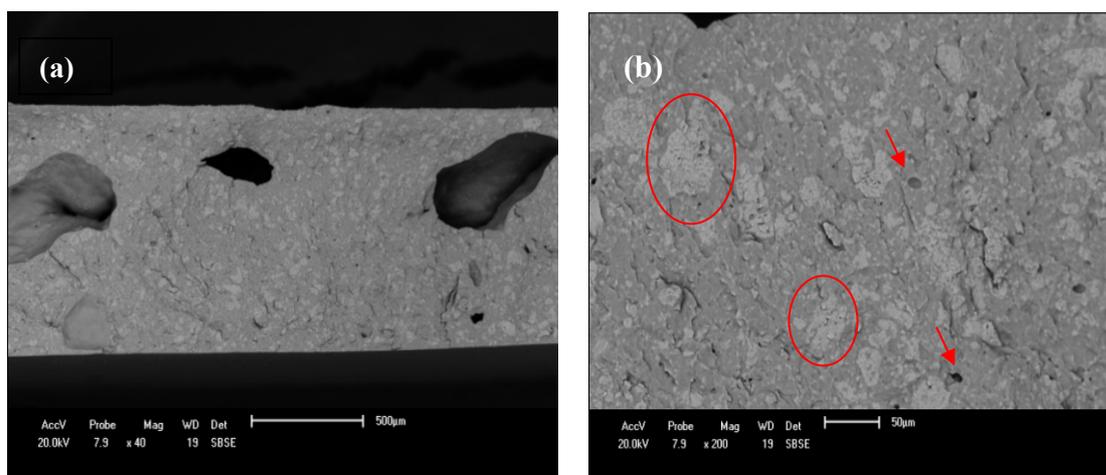


Figura 5 – Fotomicrografias obtida por MEV da seção transversal do compósito com 60% de ferrita (a) Aumento de 40x, (b) Aumento de 200x.

4. CONCLUSÕES

Compósitos de poliamida 6/ferrita NiFe_2O_4 foram obtidos por fusão. O método de síntese por reação de combustão pode ser recomendado como um método promissor, uma vez que se obtém uma quantidade maior de ferrita NiFe_2O_4 na forma de nanopós com boas propriedades estruturais e morfológicas. Por difração de Raios X, os compósitos apresentaram picos de ferrita, com maior intensidade para a concentração de 60%. Aparentemente a cristalinidade da poliamida 6 foi alterada. Houve uma tendência das partículas de ferrita NiFe_2O_4 ficarem mais dispersas para a concentração de 30% e com formação de menor aglomeração. O tamanho em escala nanométrica das partículas e a forte interação do magnetismo das partículas com as partes metálicas do misturador e do molde da prensa dificultaram a homogeneização da mistura, o que levou à formação de defeitos em maior proporção no compósito com maior concentração.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Rhodia pela doação da Poliamida 6, à RENAMI (Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces), ao MCT/CNPq e à CAPES/PROCAD/NF, pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- Naito, Y., 1997, "Ferrite Electromagnetic Wave Absorbers". Journal de physique IV, Colloque C1, Supplément au Journal de Physique III, C1-405 – C1-408.
- Rane, K. S.; Verenkar, V. M. S.; Sawant, P. Y., 1999, "Hidrazine method of synthesis of Fe₂O₃ useful in ferrites preparation", Journal of Materials Science Materials Eletronics, Vol. 10, pp. 133-140.
- Sottomaior, J. C. S.; Santos, L. F., 1997, Cerâmica Magnética Ferrites e Ferrimagnetismo. Departamento de Engenharia Elétrica – UFPR.
- Zhenxing Yue, Longtu Li, Li Zhou, Hongguo Zhang, Zhilun Gui., 1999, "Preparation and characterization of NiCuZn ferrite nanocrystalline powders by auto-combustion of nitrate-citrate gels". Materials Science and Engineering B, Vol.64, pp.68-72.
- Rezende, S. M., 1996, "A física de materiais e dispositivos eletrônicos". Recife: Editora da Universidade Federal de Pernambuco.
- Candeia, R. A., 2004, "Síntese e Caracterização de Pigmentos Cerâmicos a Base de Ferritas", Dissertação de Mestrado, DQ-UFPB.
- Dias, J. C.; Martin, I. M.; Nohara, E. L.; Rezende, M. C., 2005, "Refletividade de Fótons Microondas por Tintas Poliuretânicas Aditadas com Ferritas de NiZn e MnZn". Revista de Física Aplicada e Instrumentação, Vol. 18, pp. 24-33.
- Simões, R.; Nohara, E. L.; Rezende, M. C., 2006, "Materiais absorvedores de radiação eletromagnética baseados em ferrita MnZn". Revista Ciências Exatas, Taubaté, Vol. 12, No. 1, pp.121-124.
- Verma, A.; Goel, T. C.; Mendiratta, R. G.; Kishan, P., 2000, "Magnetic properties of nickel-zinc ferrites prepared by the citrate precursor method". Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 208, pp. 13-19.
- Pinho, M. S., 2002, "Materiais absorvedores de radiação eletromagnética em matrizes de policloropreno", Tese de Doutorado, IMA-UFRJ, Rio de Janeiro, pp. 550.
- Paulo, E. G., 2006, "Síntese e caracterização de ferritas de Níquel e Zinco nanocristalina por combustão, para aplicações em compósito elastomérico absorvedor de microondas", 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia metalúrgica e de materiais), COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Costa, A.C.F.M., 2002, "Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn". Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais), UFSCar. Universidade Federal de São Carlos.

Abstract: *In this work, summed up NiFe₂O₄ ferrite powders by combustion reaction, which was added to a thermoplastic polymer (polyamide 6) in order to obtain a composite. The powder was characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption (BET) and scanning electron microscopy (SEM). The ferrite powder was incorporated in the polymer matrix of nylon 6, using an internal mixer attached to a Haake torque rheometer of Blücher at a temperature of 240 °C and 60rpm in concentrations of 30 and 60 wt%. The composite polyamide 6/NiFe₂O₄ ferrite were characterized by XRD and SEM. For the concentrations studied, observed diffraction peaks characteristic of ferrite and polyamide 6. Through the morphology of the composites, it was found that the concentration of 60 wt% NiFe₂O₄ showed more clusters and large pores. At 30%, the particles become more dispersed, which led to the formation of clusters, but smaller than for composites with concentration of 60 wt%.*

Palavras-chave: NiFe₂O₄ Ferrite; Polyamide 6; Composites; Characterization.

