

Síntese de Ferrita NiFe_2O_4 e sua Incorporação em Compósitos de Poliamida 6. Parte 1: Caracterização Estrutural por DRX e MEV dos Pós e dos Compósitos

Daniella C. Bezerra, Patrícia C. Fernandes, Taciana R. de G. Silva
Programa em Ciência e Engenharia de Materiais, UFCG

Edcleide M. Araújo, Ana Cristina F. M. Costa
Departamento de Engenharia de Materiais, UFCG

Resumo: As ferritas geralmente são absorvedoras de radiação eletromagnética e apresentam a versatilidade de poderem ser manufaturadas com geometrias diferentes, e usadas na forma de ferritas policristalinas (corpo sinterizado) ou de compósitos de ferrita (adição de pó em matriz apropriada). A poliamida 6, por sua vez, pertence a uma classe de polímeros atraentes para aplicações em engenharia devido à combinação de propriedades como: estabilidade dimensional, boa resistência ao impacto sem entalhe e excelente resistência química. O objetivo deste trabalho foi sintetizar pós de ferrita NiFe_2O_4 e avaliar a adição destes em concentrações de 10, 30, 50 e 60% em massa a uma matriz polimérica de poliamida 6 usando um misturador da Haake Blücher, para obter compósitos de poliamida 6/ NiFe_2O_4 . Os pós e os compósitos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os difratogramas de raios X mostraram picos característicos da poliamida 6 e da ferrita. Por MEV foi observada a formação de aglomerados grandes para a concentração de 60% e, uma grande quantidade de poros. Para a concentração de 10%, as partículas ficaram mais dispersas, com menos aglomerados e menos poros no compósito.

Palavras-chave: *Compósitos, ferrita NiFe_2O_4 , poliamida 6.*

Synthesis of NiFe_2O_4 Ferrite and its Incorporation in Nylon 6. Part 1: Structural Characterization by XRD and SEM of Ferrite Powders and its Composites

Abstract: Ferrites normally absorb electromagnetic radiation, being versatile in that they can be manufactured in different geometries and used as polycrystalline ferrites (sintered body) or composites of ferrite (with addition of the powder to an appropriate matrix). On the other hand, nylon 6 is an attractive polymer for engineering applications due to the combination of properties such as dimensional stability, good impact strength without notch indentation and excellent chemical resistance. The aim of this paper was to synthesize ferrite (NiFe_2O_4) powders and to evaluate their addition in concentrations of 10, 30, 50 and 60 wt% into a nylon 6 polymer matrix using a Haake Blücher mixer. The powders and the composites were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The X-ray diffractograms showed characteristic peaks of nylon 6 and ferrite. With SEM, large clusters were observed for the concentration of 60%, with a large amount of pores. For the 10% concentration, the particles became more dispersed with less clusters and less pores in the composite.

Keywords: *Composites, NiFe_2O_4 ferrite, nylon 6.*

Introdução

As ferritas com estrutura cristalina do tipo espinélio possuem composição química MeFe_2O_4 , onde Me, representa em geral, um íon metálico ou uma mistura de íons metálicos divalentes, sendo classificadas em espinélio normal, (exemplo, ferrita de zinco), inverso (exemplo, ferrita de níquel, cobalto e mista de níquel-zinco) e aleatório (exemplo, a ferrita mista manganês-zinco), com base na composição química, e na distribuição dos cátions nas posições intersticiais tetraédricas e octaédricas^[1]. Devido à elevada resistividade elétrica da ordem de $4,85 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ ^[2], baixa coercividade, magnética moderada magnetização de saturação e baixa perda por corrente parasita em operações de alta frequência (100-500 MHz)^[3], estão situadas nas classes das ferritas moles.

Dos vários métodos de obtenção de pós de ferritas existentes, a síntese por reação de combustão tem se destacado como um método rápido, seguro e bastante promissor para a preparação

de pós de ferritas com partículas de tamanho nanométricos, com cristalinidade acima de 50%, e principalmente por possibilitar a produção de pós em grande escala.

Dependendo das condições em que a síntese é realizada, ou seja, teor e tipo de combustível (uréia, glicina, ácido cítrico, anilina, carboidrazina, etc.), tipo de recipiente (becker, cadinho de sílica vítrea, cadinho de porcelana, recipiente de aço inox, etc.) e fonte externa de aquecimento (forno tipo mufla, placa de aquecimento, manta aquecedora, forno microondas, etc.), ocorre alterações nos parâmetros de tempo e temperatura de combustão, os quais definem as características estruturais e morfológica finais do pó. Desta forma, garante-se a obtenção de pós de elevada pureza, cristalinos e de fácil desaglomeração, adequados para obtenção de produtos de elevada sinterabilidade, microestruturas uniformes e excelentes propriedades^[4-6].

As ferritas em geral são usadas extensivamente nos transformadores e indutores para telefonia, nas hastes de antenas, como absorvedores de radiação eletromagnética, em enrolamentos

de cabeçotes de gravação, em amplificadores magnéticos, bobinas de convergência para televisão, nos transformadores de potências, recobrimento de superfície de gravação magnética (disquetes, fitas K7, tarjas de cartões bancários, discos rígidos HD)^[7] e etc. Estes materiais são absorvedores de radiação eletromagnética por natureza e apresentam versatilidade de poderem ser manufaturados 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^[8], poliuretano^[9], epóxi^[10], policloropreno^[11], borracha de silicone^[12].

Entre as várias matrizes poliméricas que podem ser utilizadas para incorporar a ferrita como carga, a poliamida 6 (conhecida também como nylon 6) é atrativa por ser um polímero de engenharia, garantindo algumas vantagens como: estabilidade dimensional, boa resistência mecânica ao impacto sem entalhe, excelente resistência química, alta temperatura de fusão, baixo coeficiente de atrito, alta resistência à fadiga, entre outras. Associado a estas vantagens, também se tem o fato, de que, não foi encontrado na literatura trabalhos que reportem o desenvolvimento de compósitos utilizando pós de ferrita como carga em uma matriz de poliamida 6, sendo, portanto, um dos primeiros estudos utilizando este tipo de polímero para obter um compósito.

Apesar das vantagens que a poliamida 6 possui, a mesma apresenta cuidados em sua processabilidade. Por ser um material higroscópico é 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 têm alguns inconvenientes, entre os quais: a alta reatividade das nanopartículas e o fato de apresentar boa resposta magnética, tornando-a fortemente atraída pelas partes metálicas do molde da prensa, etc. Entre os maiores inconvenientes, temos: a alta reatividade das nanopartículas, o que naturalmente leva a formação de aglomerados; a característica intrínseca magnética, o que dificulta o processo de mistura (carga/matriz); e a própria cor escura do material, o que torna o compósito opaco dificultando, assim, a visualização de defeitos internos na matriz.

Este trabalho teve como objetivo obter pós de ferrita $NiFe_2O_4$ por reação de combustão usando um recipiente de aço e incorporá-los na poliamida 6 em concentrações de 10, 30, 50 e 60% em massa. Os pós e os compósitos obtidos foram analisados por DRX e MEV.

Experimental

Materiais

Para a síntese dos pós de ferrita de Ni ($NiFe_2O_4$) foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de níquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (VETEC), com massa molar = 145,40 g.mol⁻¹, nitrato de ferro $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (SIGMA-ALDRICH), com massa molar = 808,00 g.mol⁻¹, uréia $CO(NH_2)_2$ (VETEC), com massa molar = 60,06 g.mol⁻¹. Todos os reagentes possuem pureza igual a 98%.

A poliamida 6 utilizada possui uma massa molar média = 10.500 g.mol⁻¹, índice de viscosidade (IV) = 134 mL.g⁻¹ (Technyl C216), e foi fornecida pela Rhodia/SP, sob a forma de grânulos de coloração branca.

Métodos

O processamento de pós de ferritas $NiFe_2O_4$ foi realizado através do método de síntese por reação de combustão, o qual envolveu uma mistura contendo íons metálicos, como reagentes oxidantes e um combustível, como agente redutor. Todos os reagentes utilizados apresentaram pureza 98%. Para a obtenção dos pós, a composição

estequiométrica foi definida com base na teoria dos propelentes e explosivos^[13]. Os reagentes foram pesados, misturados manualmente em um recipiente de aço, e submetido ao aquecimento por meio de uma resistência em forma espiral (temperatura máxima em torno de 600 °C), até atingir a ignição e posterior combustão. Após a obtenção dos pós, o produto da reação, na forma de flocos porosos, foi desaglomerado em peneira ABNT N° 325 (abertura 44 µm).

Para confecção dos compósitos de poliamida 6/ $NiFe_2O_4$, inicialmente a poliamida 6 foi secada a 80 ± 5 °C por 48 horas em estufa a vácuo, para a retirada de umidade. Em seguida, os pós de ferrita $NiFe_2O_4$ foram passados em malha 325 e adicionados à matriz de poliamida 6 em concentrações de 10, 30, 50 e 60%. A mistura foi realizada em um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake Büchler, operando em 240 °C, 60 rpm por 10 minutos. Após mistura, o produto resultante foi triturado em moinho de facas e novamente secado a 80 ± 5 °C por 48 horas.

Os corpos de prova foram obtidos em prensa hidráulica, a uma temperatura de 240 °C e força em torno de 7 toneladas, na forma de placas finas com espessura de aproximadamente 1 mm e dimensões de 100×100 mm². A força utilizada foi definida com base em testes preliminares, onde se observou que força inferior a 7 toneladas promovia a formação de corpos de prova com vazios (bolhas) internos visíveis macroscopicamente. O pó da ferrita $NiFe_2O_4$ e os corpos de prova dos compósitos foram caracterizados por meio de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Caracterizações

Os padrões de difração de raios X para o pó da ferrita e dos compósitos foram obtidos em um aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,542$ Å), tensão de 40 kV, 40 mA de corrente. A varredura utilizada para obtenção do difratograma de raios X foi de 10 a 85°. As fases presentes, a cristalinidade, o parâmetro de rede e o tamanho de cristalito do pó preparado por reação de combustão foram determinados a partir dos dados de difração de raios X coletados. O tamanho de cristalito foi calculado a partir do alargamento dos picos de reflexões basais principais do ZnO usando a equação de Scherrer^[14]. Os parâmetros de rede foram obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff^[15]. A cristalinidade foi determinada por meio da razão entre a área integrada dos picos de difração da porção cristalina e a área integrada da fração amorfa, usando-se o software Crystallinity fornecido pelo fabricante do difratômetro da Shimadzu.

Os aspectos morfológicos do pó de ferrita $NiFe_2O_4$ e dos compósitos (poliamida 6/ $NiFe_2O_4$) produzidos foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Philips, Jeol LV 5600, operando-se em 15 kV e contraste de elétrons retroespalhados para análises das amostras. As amostras foram recobertas com ouro ("sputtering" – Metalizador Balzers).

Resultados e Discussão

Caracterização dos pós da ferrita $NiFe_2O_4$

A Figura 1 mostra o espectro de raios X para o pó de ferrita $NiFe_2O_4$. 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.

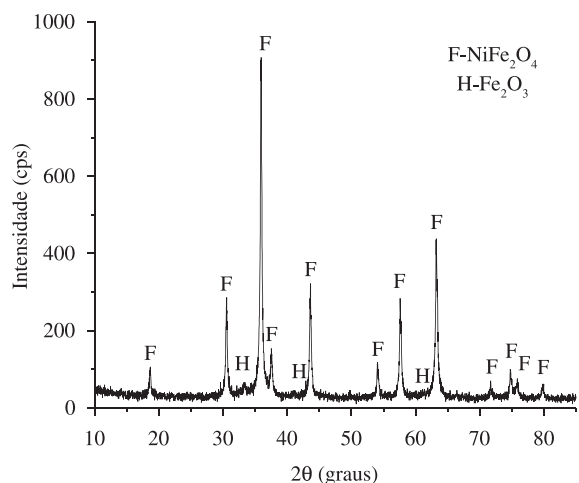


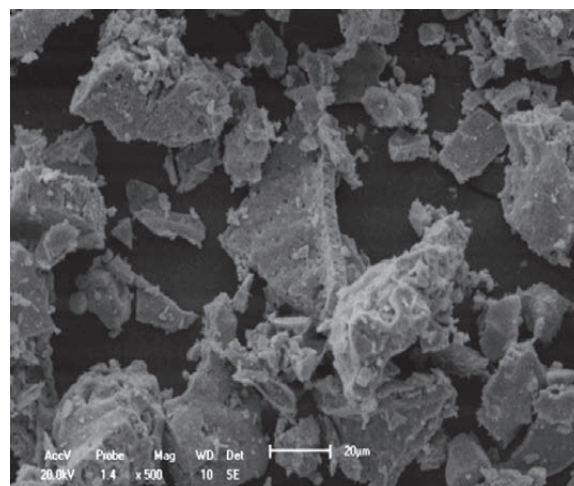
Figura 1. Curva de raios X do pó de ferrita NiFe_2O_4 .

Tabela 1. Planos de reflexões basais hkl, intensidade, 2θ e o tamanho de cristalito calculado a partir dos dados do difratograma de raios X para cada plano.

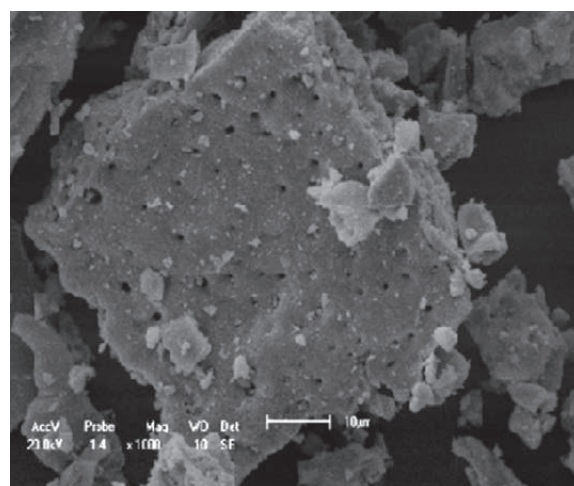
2θ	Intensidade	hkl	Tamanho de cristalito (nm)
30,5181	296	220	33
35,600	999	311	34
37,5240	72	222	37
43,5777	203	400	33
54,0495	80	422	46
57,5940	254	511	38
63,2175	331	440	38

A cristalinidade da ferrita NiFe_2O_4 , calculada por meio dos dados de difração de raios X, foi de 70%. O tamanho de cristalito para cada plano de difração (hkl), encontra-se na Tabela 1. Pode-se observar que o pico de maior intensidade (d_{311}) apresentou um tamanho de cristalito de 34 nm e o pico de menor intensidade (d_{222}) um tamanho de cristalito de 37 nm, uma diferença de aproximadamente 3 nm. Fazendo-se uma média do tamanho de cristalito obtido a partir de todas as reflexões tem-se o valor médio de 37 nm. Porém, pela diferença no tamanho de cristalito observado, verifica-se três conjuntos de planos cristalográficos que difratam em direções cristalográficas distintas, indicando anisotropia nos cristais. O primeiro conjunto dado pelos planos 220, 311 e 400; o segundo conjunto de planos 222, 511 e 440 e o ultimo palno o 422.

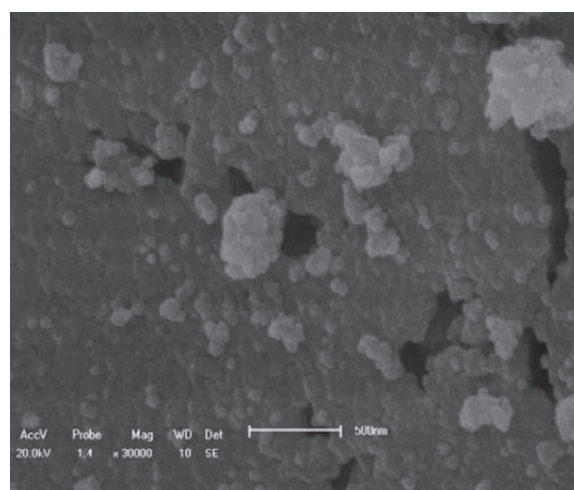
A Figura 2 apresenta a morfologia do pó da ferrita NiFe_2O_4 obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com diferentes aumentos. Pode-se observar por meio das micrografias (a) e (b), a formação de aglomerados com formatos de blocos porosos (não densos) irregulares, constituídos por partículas finas com porosidade interpartícula, o que os definem como aglomerados de característica mole ou friável (constituídos por ligações fracas), 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. Na Figura 2c, observa-se que estes aglomerados são formados de partículas menores que 100 nm, e existe início de pré-sinterização, devido à formação de pescoço entre algumas partículas. Porém, as maiorias das partículas apenas estão em contato sem pré-sinterização. Nesta micrografia, também, percebe-se melhor os poros formados pela liberação dos gases durante a combustão e a formação de partículas esféricas.



(a)



(b)



(c)

Figura 2. Fotomicrografias obtidas por MEV dos pós de ferrita NiFe_2O_4 produzidos por reação de combustão, a) aumento 500x; b) aumento de 1000x; c) aumento de 10000x.

Caracterização dos compósitos de poliamida 6/ferrita $NiFe_2O_4$.

A Figura 3 apresenta os espectros de raios X da poliamida 6 pura e do compósito nas concentrações de 10, 30, 50 e 60% em massa de ferrita. Por meio do espectro de raios X da PA 6 pura, observa-se as linhas de difração do polímero correspondentes aos planos (hkl) de (112) e (020), obtidas a partir da ficha JCPDF 47-2016. Estas linhas ou os dois picos que aparecem estão relacionados à formação de uma fase cristalina da poliamida, denominada de fase α (alfa)^[16]. No compósito com 10%, nota-se o surgimento discreto de apenas 3 picos correspondentes às linhas de difração dos planos (hkl) (311), (400) e (440) da ferrita $NiFe_2O_4$, juntamente com os picos característicos da poliamida 6. Porém, para a concentração de 30% de carga, observa-se 7 picos de reflexões basais correspondentes

aos planos hkl da ferrita $NiFe_2O_4$, junto aos picos característicos da poliamida 6, sendo observado uma alteração dos picos da PA 6, possivelmente devido a uma diminuição de sua cristalinidade. Com o aumento da carga de ferrita para 50 e 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 espectros de raios X anteriores. Isto confirma a perda de cristalinidade do polímero.

As Figuras 4, 5, 6 e 7 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 10, 30, 50 e 60% em massa, respectivamente.

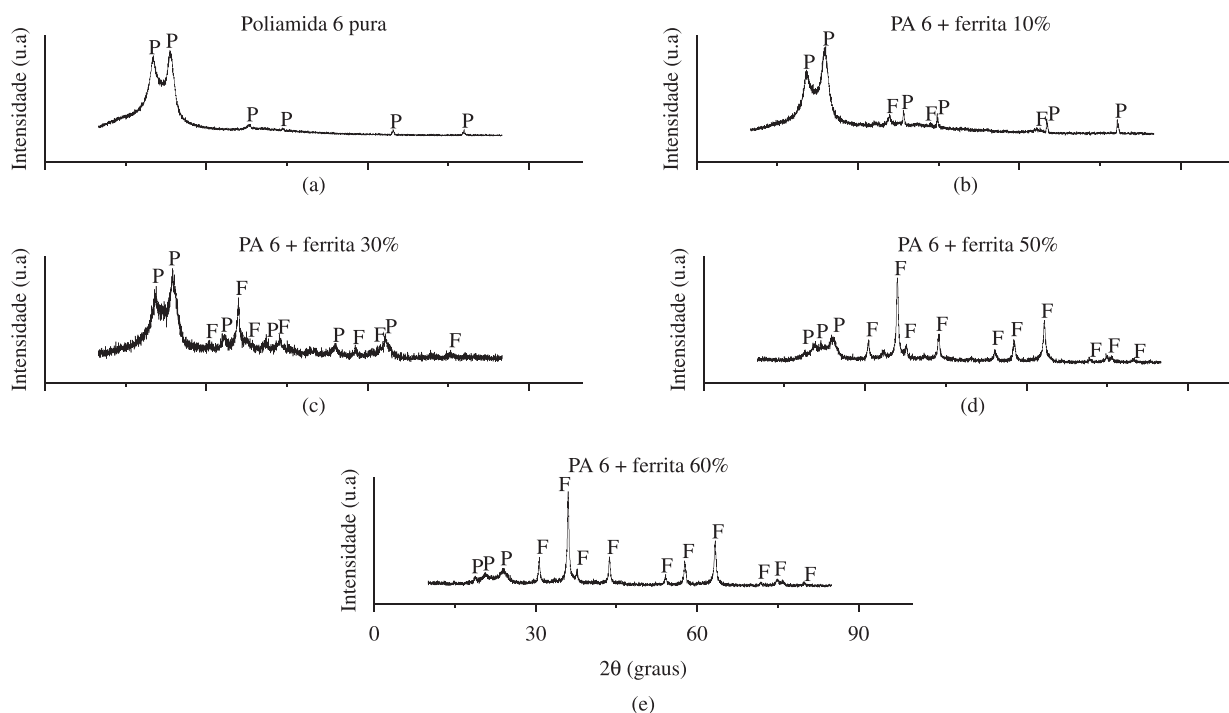


Figura 3. Curvas de raios X da poliamida 6 pura e dos seus compósitos com 10, 30, 50 e 60% em massa de ferrita $NiFe_2O_4$.

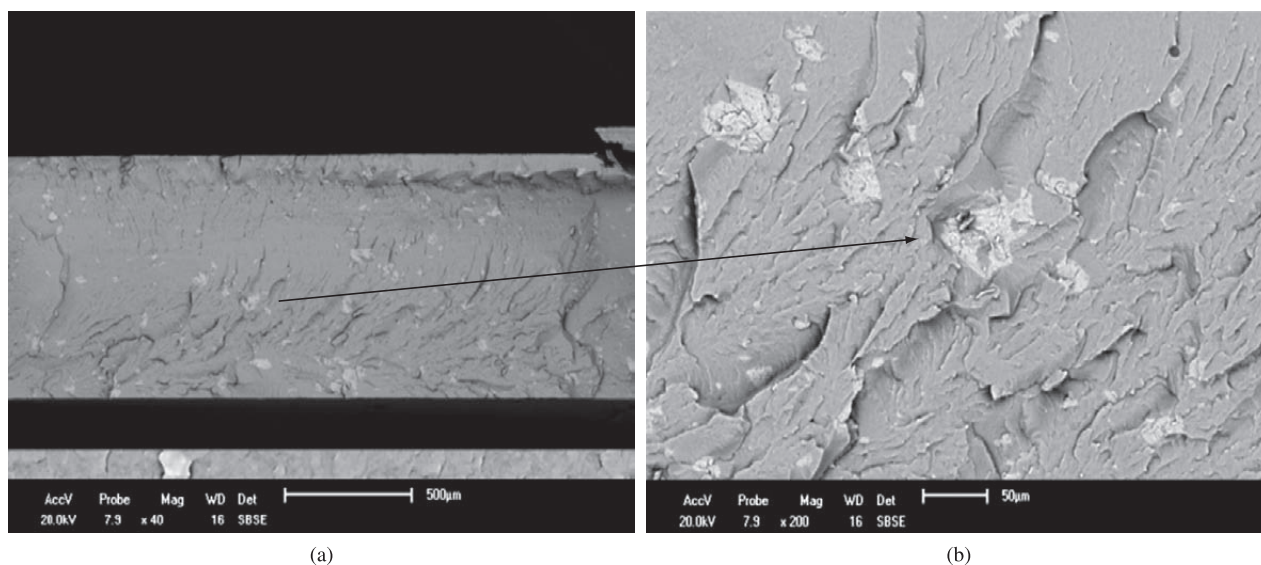


Figura 4. Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal do compósito de PA 6 com 10% em massa de ferrita $NiFe_2O_4$, a) aumento de 40x e b) aumento de 200x.

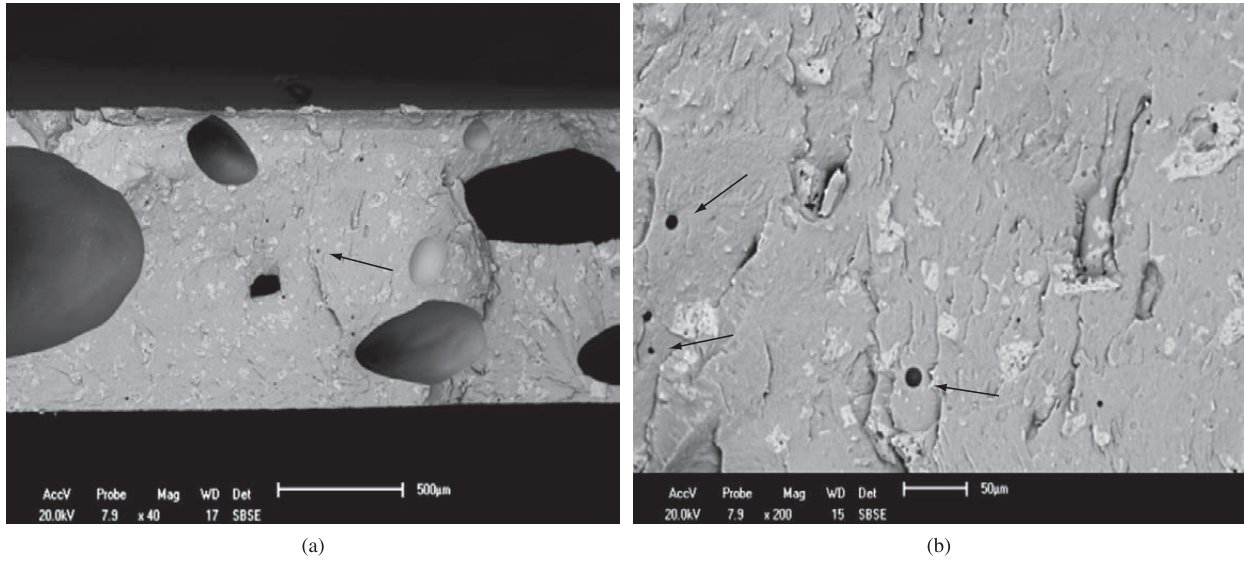


Figura 5. Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal do compósito com 30% em massa de ferrita, a) aumento de 40x e b) aumento de 200x.

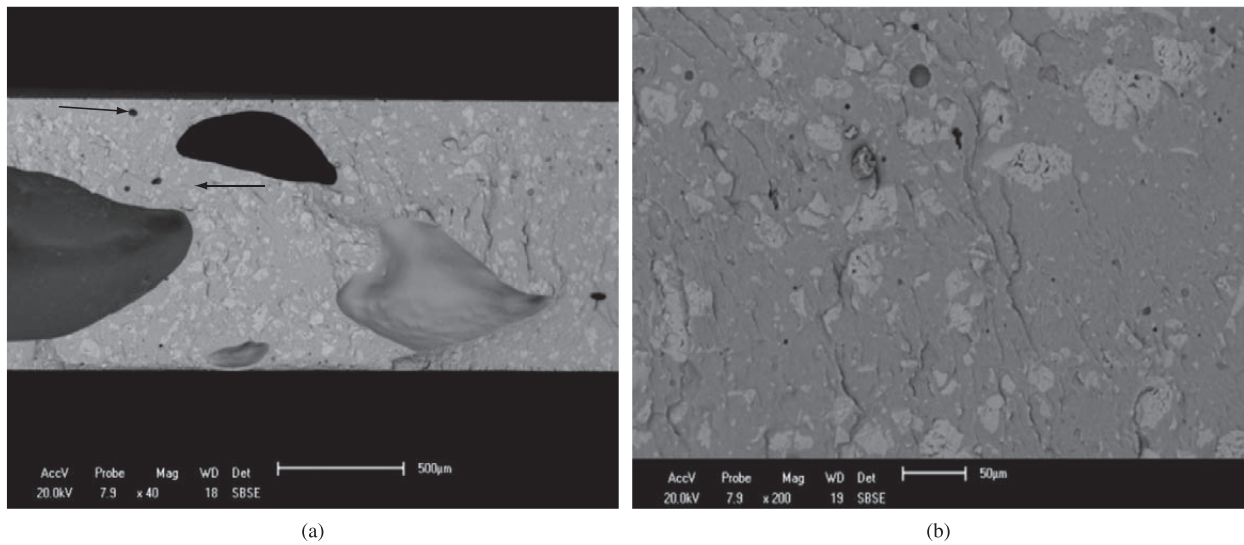


Figura 6. Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal do compósito com 50% em massa de ferrita $NiFe_2O_4$, a) aumento de 40x e b) aumento de 200x.

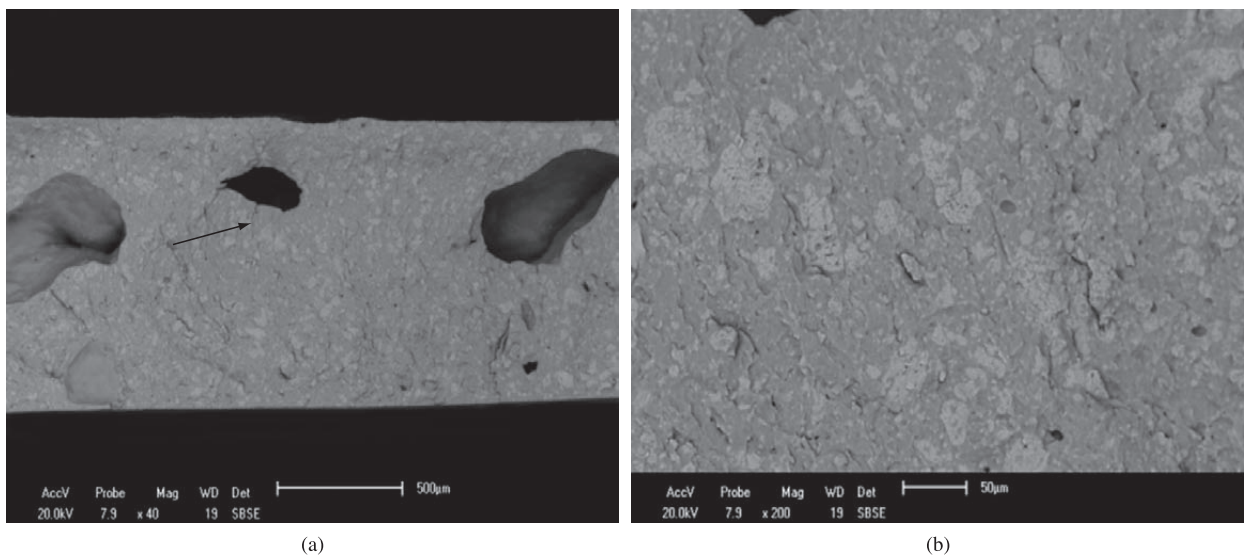


Figura 7. Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal do compósito com 60% em massa de ferrita $NiFe_2O_4$, a) aumento de 40x e b) aumento de 200x.

Pode-se observar por meio das fotomicrografias das Figuras 4a e b, aglomerados de partículas de ferrita $NiFe_2O_4$ dispersos na matriz de poliamida 6 e algumas regiões com formação de grandes aglomerados com tamanhos superiores a aproximadamente $1\mu m$ destacados na Figura 4b. Esta última ilustra também uma visualização melhor da distribuição das partículas e a presença de poro (indicado pela seta), proveniente provavelmente do processamento.

Na Figura 5a, compósito de poliamida 6 com 30% em massa 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 ferrita, favorecendo a aglomeração. Além disso, há necessidade de um maior controle da mistura e condições de prensagem. Foi observada uma não uniformidade de temperatura nas placas da prensa, ou seja, algumas regiões do polímero tinham maiores dificuldades para fundir e, além disso, a poliamida é um polímero higroscópico, o que pode ter favorecido também para a presença de bolhas. Observa-se na microscopia, numa ampliação maior (Figura 5b), maior número de aglomerados de tamanhos diferentes e aumento da porosidade na matriz.

Observam-se nas fotomicrografias 6 e 7, compósitos de poliamida 6 com 50 e 60% em massa 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.

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 elevada de pós da ferrita $NiFe_2O_4$ com partículas nanométricas e com propriedades estruturais e morfológicas adequadas para uso como material absorvedor. Por difração de raios X, os compósitos apresentaram picos de ferrita, com maior intensidade para a concentração de 50 e 60% em massa. Aparentemente a cristalinidade da poliamida 6 foi alterada. Nas micrografias obtidas por MEV, as partículas de ferrita $NiFe_2O_4$ ficaram mais dispersas para a concentração de 10% e com menos aglomerados. Para as concentrações de 30, 50 e 60% em massa, um maior número de partículas foi observado com aglomerados maiores, elevada porosidade e presença de defeitos tipo bolhas e/ou vazios.

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.

Referências Bibliográficas

- Costa, A. C. F. M.; Diniz, A. P.; Silva, V. J.; Kiminami, R. H. G. A.; Cornejo, D. R.; Gama, A. M.; Rezende, M. C. & Gama, L. - J. Alloys Compd., **483**, p.563 (2009).
- Ishahar, M., Islam, M. U., Azhar Khan, M., Rahman, I. Z., Genson, A. & Hampshire, S. - Physica B, **405**, p.1532 (2010).
- Linhares, D. M. S.; Landgraf, F. J. G.; Janasi, S. R.; Gama, A. M. & Teixeira, J. C. "Medida de perdas magnéticas em ferritas de manganês zinco". in: XVI Anais Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (2004).
- Costa, A. C. F. M.; Gama, L.; Portela, F. A.; Silva, V. J.; Torquato, R. A.; Kiminami, R. H. G. A.; Paiva-Santos, C. O. & Oliveira, J. B. L. - Rev. Eletr. Mater. Proc. - REMAP, **2**, p.10 (2002).
- Costa, A. C. F. M.; Morelli, M. R. & Kiminami, R. H. G. A. - Cerâmica, **49**, p.133 (2003).
- Barros, T. S.; Vieira, D. A.; Diniz, V. C. S.; Santos, R. L. P.; Gama, L. & Costa, A. C. F. M. "O efeito de combustíveis na síntese por reação de combustão de ferritas Ni-Zn". in: Anais do 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis (2008).
- Zhenxing, Y.; Longtu, L.; Zhou, L.; Hongguo, Z. & Zhilun, G. - Mater. Sci. Eng. B, **64**, p.68 (1999).
- Li, Y.; Liu, R.; Zhang, Z. & Xiong, C. - Mater. Chem. Phys., **64**, p.256 (2000).
- Cheng-Hsiung, Chyi-Ching, P.; Jun, H. et al. - Mater. Sci. Eng. B, **117**, p.27 (2005).
- Verma, A.; Mendiratta, R. G.; Goel, T. C. & Dube, D. C. - J. Electroceram, **8**, p.203 (2002).
- Pinho, M. S.; Lima, R. C.; Soares, B. G. & Nunes, R. C. R. - Polímeros, **9** (1999).
- Paulo, E. G. "Síntese e caracterização de ferritas de Níquel e Zinco nanocristalina por combustão, para aplicações em compósito elastomérico absorvedor de microondas", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE (2006).
- Jain, S. R.; Adiga, K. C., Pai Verneker, V. - Flame, **40**, p.71 (1981).
- Kungl, H. & Alexander, L. in: X-ray diffraction procedures, Wiley, New York (1962).
- Louer, D. & Roisnel, T. - "Dicvol91 For Windows", Laboratoire de Cristallographie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France (1993).
- Kohan, I. M. - "Nylon Plastics Handbook", Hanser Publishers, Munich (1995).

Enviado: 23/10/09

Reenviado: 18/05/10

Aceito: 30/06/10

DOI: 10.1590/S0104-14282010005000053