



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS



SÍNTESE DE FERRITA NiFe_2O_4 E SUA INCORPORAÇÃO EM MATRIZ DE
POLIAMIDA 6 PARA O DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS
ABSORVEDORES MAGNÉTICOS

Daniella Cibele Bezerra

Campina Grande – PB
JULHO/2009

215
14.03-1811(213)
09/04/09



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

**SÍNTESE DE FERRITA NiFe_2O_4 E SUA INCORPORAÇÃO EM MATRIZ DE
POLIAMIDA 6 PARA O DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS
ABSORVEDORES MAGNÉTICOS**

Daniella Cibele Bezerra

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Edcleide Maria Araújo

Co-orientadora: Prof^ª. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Campina Grande – PB

JULHO/2009



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

B574s

2009

Bezerra, Daniella Cibele.

Síntese de ferrita NiFe_2O_4 e sua incorporação em matriz de poliamida 6 para o desenvolvimento de compósitos absorvedores magnéticos / Daniella Cibele Bezerra. — Campina Grande, 2009. 77 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadoras: Prof^ª. Dr^ª. Edcleide Maria Araújo, Prof^ª. Dr^ª. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa.

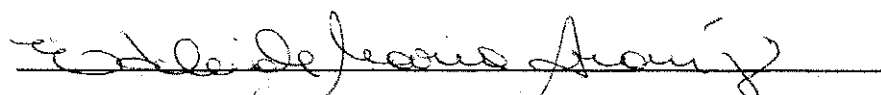
1. Poliamida 6. 2. Ferrita NiFe_2O_4 . 3. Compósitos. 4. Materiais Absorvedores. I. Título.

CDU – 663.3-184(043)

**SÍNTESE DE FERRITA NiFe₂O₄ E SUA INCORPORAÇÃO EM MATRIZ DE
POLIAMIDA 6 PARA O DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS
ABSORVEDORES MAGNÉTICOS**

Daniella Cibele Bezerra

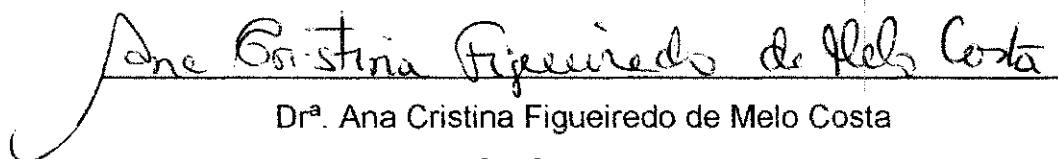
Dissertação Aprovada em 28/07/2009 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



Dr^a. Edcleide Maria Araújo

Orientadora

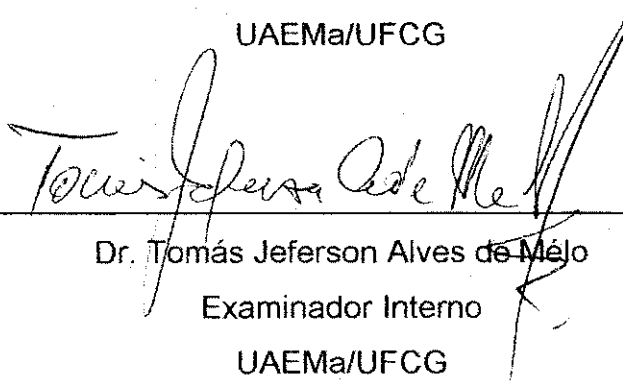
UAEMa – UFCG



Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Co-Orientadora

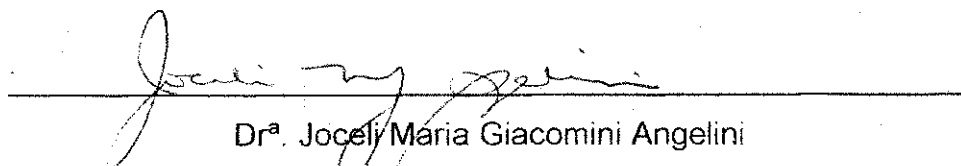
UAEMa/UFCG



Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo

Examinador Interno

UAEMa/UFCG



Dr^a. Jocely Maria Giacomini Angelini

Examinador Externo

CPqD/Campinas-SP

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais volta ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

*A Deus, a razão do meu viver, aos meus pais e ao meu marido, que tanto amo, **dedico.***

VITAE DA CANDITADA

- Licenciada em Química pela UEPB (2005)

AGRADECIMENTOS

A Deus, ao qual não tenho palavras para agradecer sua bondade e fidelidade, estando presente em todo tempo me auxiliando, iluminando, guiando e dando forças na minha caminhada. Senhor Deus, nunca me deixes esquecer que tudo que tenho, tudo que sou, o que vier a ser vem de Ti.

Aos meus queridos e amados pais Assis e Lêda, pelo exemplo de vida, pelos ensinamentos, pelo apoio incondicional, pela ajuda sincera, pelo incentivo, pela paciência e por todo amor dedicado.

Ao meu marido David, pelo apoio, pela paciência, pelo carinho e por todo amor. A este agradeco pela compreensão nos momentos de ausência.

Aos meus irmãos, Hítallo e Aristóteles, pela amizade e pelo amor.

Às minhas orientadoras, Profa. Edcleide Maria Araújo e Profa. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, pelo privilégio de suas orientações, pela ajuda, pela confiança, pela compreensão, pelo apoio e contribuições preciosas. Muitíssimo obrigada!

À Amanda Melissa e Taciana Regina, pela amizade, apoio e por ceder um pouco do tempo de vocês, estando sempre prontas para me ajudar.

Aos meus colegas da pós-graduação, pela ajuda, incentivo, carinho, em especial Renê Anísio, Jean Pierre, Débora Albuquerque, Patrícia Costa e Valéria Vital pela força, companheirismo e amizade diante desse trabalho.

Aos professores do departamento de Ciências e Engenharia de Materiais, pela contribuição direta ou indireta na etapa de disciplinas.

Aos funcionários do departamento de Engenharia de Materiais, em especial à Márcia, pela sua gentileza e sua atenção.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e ao PROCAD/NF/CAPES, pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Tomás Jéferson Alves de Mélo e a Dra. Joceli Maria Giacomini Angelini, por terem aceitado participar da banca examinadora deste trabalho.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e ao CAPES/PROCAD/NF, pelo apoio financeiro.

Ao CPqD por meio do apoio nos ensaios de absorção de radiação eletromagnética realizados pelos pesquisadores MSc. Delson Meira, MSc. Sirney Silveira e a Dra. Joceli Maria Giacomini Angelini.

Aos Professores Dr. Edson N. Ito e Dr. Elias Hage Jr., pela disponibilização dos laboratórios do DEMa/UFSCar.

À Rhodia, pela doação da poliamida 6.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, sintetizou-se ferrita NiFe_2O_4 por reação de combustão e os pós produzidos foram incorporados à poliamida 6 a fim de se obter um compósito. Os pós de ferrita NiFe_2O_4 foram preparados de acordo com o conceito da química dos propelentes e explosivos usando um recipiente de aço inox com capacidade para obter 100g do pó. Eles foram caracterizados por: DRX, adsorção de N_2 e MEV. Os resultados de DRX mostraram a formação da fase do espinélio inverso da ferrita de NiFe_2O_4 , e traços secundários de hematita (Fe_2O_3). O tamanho do cristalito, a área superficial e a relação diâmetro esférico equivalente/tamanho de cristalito calculado a partir dos dados de DRX ($D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$) dos aglomerados foram de 36,88 nm; 2,63 m^2/g ; e 11,2, respectivamente, visando-se avaliar a influência dos mesmos na característica estrutural e morfológica dos pós. Durante a síntese foi medida a temperatura e o tempo da chama de combustão. Após essa etapa de obtenção dos pós, os mesmos foram incorporados na matriz polimérica de poliamida 6, utilizando um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake Büchler, a uma temperatura de 240 °C e 60rpm; foram utilizadas concentrações de 10%, 30%, 50% e 60% dos pós de ferrita NiFe_2O_4 . Os compósitos de poliamida 6/ferrita NiFe_2O_4 foram caracterizados por: DRX, MEV, MET e análise eletromagnética. Aparentemente, por DRX foi observado que a presença da ferrita alterou a forma cristalina da matriz de poliamida 6. Foi verificado através da microscopia eletrônica de varredura, que se formaram aglomerados maiores nas concentrações de 50% e 60%, apresentando, além disso, uma quantidade maior de partículas, o que já era esperado pela quantidade do pó de ferrita ser maior. Na concentração de 10%, as partículas encontraram-se mais dispersas. Isso pode ser explicado devido às características magnéticas da ferrita, havendo uma tendência das partículas se aglomerarem ou durante a reação de combustão formar partículas com início de pré-sinterização. Por meio dos ensaios de análise eletromagnética, verificou-se, que as amostras com 10% e 30% não apresentaram atenuação em toda a faixa de frequência estudada, sendo esses materiais considerados praticamente "transparentes" à radiofrequência. Isto pode ser explicado, pela

grande quantidade de vazios e/ou bolhas presentes na matriz polimérica que faz com que a radiação não interaja diretamente com a carga, ocorrendo muitas perdas pela presença dos defeitos.

ABSTRACT

In this work, NiFe_2O_4 ferrite was synthesized by reaction of combustion, in which the powders produced were added to a polyamide 6 in order to obtain a composite. The ferrite powders of NiFe_2O_4 were prepared in accordance with the concept of the chemistry of propellants and explosives using a container of steel/stainless steel with a capacity for 100g of powder. They were characterized by: XRD, adsorption of N_2 and SEM. The results of XRD showed the formation of inverse spinel phase of the ferrite of NiFe_2O_4 , and traces of secondary hematite (Fe_2O_3). The size of crystallites, the surface area and the equivalent spherical diameter/crystallite size calculated by XRD relation ($D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$) of clusters were 36.88 nm, $2.63 \text{ m}^2 / \text{g}$, and 11.2 respectively, aiming to evaluate the influence of these structural and morphological characteristics in the powders. During the synthesis was measured the temperature and time of flame combustion. After this step of obtaining the powders, they were incorporated into the polymer matrix of polyamide 6, using an internal mixer of Haake Büchler at a temperature of $240 \text{ }^\circ\text{C}$ and 60rpm, which were used concentrations of 10, 30, 50 and 60 wt% of ferrite powders of NiFe_2O_4 . The polyamide 6/ferrite of NiFe_2O_4 composites were characterized by: XRD, SEM, TEM and electromagnetic analysis. Apparently, it was observed by XRD that the presence of ferrite altered the crystalline form of the polyamide 6 matrix. It was verified by scanning electron microscopy, which was formed clusters at concentrations of 50 and 60wt%, moreover, giving a larger amount of particles, which was expected by the quantity of ferrite powder to be greater. In the concentration of 10% the particles are more scattered. This can be explained due to the magnetic characteristics of ferrite, with a tendency of the particles are agglomerated or during the combustion reaction to form particles with early pre-sintering. By mean of the electromagnetic analysis, it was seen that the samples with 10 and 30wt% not presented attenuation in all studied frequency range, being these materials considered transparent practically at radiofrequency. This can be explained for large quantity of voids and/or bubbles present in the polymer matrix that to make the radiation not interact with the filler, occurring very loss due to defects presence.

PUBLICAÇÕES

BEZERRA, D.C.; MEDEIROS, K.M.; GOUVEIA, T. R.; ARAUJO, E.M.; COSTA, A.C.M. Composites of polyamide 6/ferrite for absorbers of electromagnetic radiation. 138 th annual meeting exhibition (TMS 2009).

BEZERRA, D. C.; ARAÚJO, GOUVEIA, T. R.; PAZ, R. A.; COSTA, A.C.F.M. ARAÚJO, E. M. Development of polyamide 6/ferrite composites for absorbers of electromagnetic radiation. Seventh International Latin American Conference on Powder Technology – PTECH 2009. (Aceito para publicação).

BEZERRA, D. C.; ARAÚJO, GOUVEIA, T. R.; LEITE, A. M. D.; COSTA, A.C.F.M. ARAÚJO, E. M. Obtenção de compósitos de PA 6/ferrita Ni. Caracterização estrutural por DRX dos pós de ferrita e dos compósitos. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol 2009). (Aceito para publicação).

BEZERRA, D.C.; GOUVEIA, T. R.; LAMARTINE, J.P.; ARAUJO, E.M.; COSTA, A.C.M. Obtenção de compósitos de PA 6/ferrita Ni. Parte 1 – Caracterização morfológica dos pós e dos compósitos. Revista Eletrônica de Materiais e Processos – REMAP, v.4.2, ISSN 1809-8797(2009).

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
PUBLICAÇÕES	xii
SUMÁRIO.....	xiii
LISTA DE FIGURAS.....	xv
LISTA DE TABELAS.....	xvii
SIMBOLOGIAS E ABREVIATURAS.....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVOS.....	22
2.1 Objetivo Geral.....	22
2.2 Objetivos específico.....	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1 Ferritas.....	23
3.2 Ferrita de Níquel.....	26
3.2.1 Métodos de Obtenção.....	27
3.3 Poliamida 6.....	28
3.4 Compósitos.....	32
3.5 Materiais Absorvedores.....	39
3.5.1 Absorvedores Dielétricos.....	40
3.5.2 Absorvedores Magnéticos.....	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1 MATERIAIS.....	44
4.2 Métodos.....	44
4.2.1 Síntese da Ferrita de NiFe_2O_4	44

4.2.2 Avaliação da Temperatura em função do Tempo de Reação de Combustão.....	46
4.2.3 Preparação dos compósitos de poliamida 6/ NiFe ₂ O ₄	47
4.3 Caracterização dos pós de ferrita NiFe₂O₄ e dos compósitos.....	48
4.3.1 Difração de Raios X (DRX).....	49
4.3.2 Adsorção de Nitrogênio.....	49
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	50
4.3.5 Distribuição Granulométrica.....	51
4.3.6 Análise Eletromagnética.....	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1 Avaliação da Temperatura em função do Tempo de Reação de Combustão.....	53
5.1.1 Caracterização dos pós da ferrita NiFe ₂ O ₄	54
5.1.2 Difração de Raios X.....	54
5.1.3 Distribuição Granulométrica.....	56
5.1.4 Análise por Adsorção de Nitrogênio.....	57
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
5.1.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	60
5.2 Caracterização dos compósitos de poliamida 6/ferrita NiFe₂O₄	61
5.2.1 Difração de Raios X (DRX).....	61
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	64
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	68
5.2.4 Análise Eletromagnética.....	69
6. CONCLUSÕES.....	71
SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	72
REFERÊNCIAS.....	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura cristalina de uma célula unitária, cúbica de face centrada, do tipo espinélio.	25
Figura 2 – Obtenção do PA 6,6.	29
Figura 3 – Estrutura molecular da poliamida 6.	30
Figura 4 – Obtenção da poliamida 6.	30
Figura 5 – Esquema da transformação da energia eletromagnética em calor pelos MARE.	35
Figura 6 – Fluxograma da metodologia de obtenção dos pós de ferrita NiFe_2O_4 .	40
Figura 7 – Fluxograma da metodologia de obtenção dos compósitos de Poliamida 6/ ferrita NiFe_2O_4 .	48
Figura 8 – Equipamento utilizado para a realização dos ensaios das análises eletromagnéticas.	52
Figura 9 - Temperatura em função do tempo de reação de combustão para o sistema ferrita NiFe_2O_4 .	54
Figura 10 – Difratoograma de Raios X do pó de ferrita NiFe_2O_4 .	55
Figura 11 - Distribuição granulométrica para os pós de ferrita NiFe_2O_4 obtidos por reação de combustão .	56
Figura 12 – Modelo do estado de agregação das nanopartículas de ferrita NiFe_2O_4 .	57
Figura 13 – Fotomicrografias obtidas por MEV do pó da ferrita NiFe_2O_4 . (a) Aumento 500X, (b) Aumento de 1.000X, (c) Aumento de 10.000X e (d) Aumento e 30.000X.	59
Figura 14 – Fotomicrografias obtidas por MET do pó da ferrita NiFe_2O_4 . (a) Aumento de 140.000X, (b) Aumento de 230.000X, (c) e (d) Aumento de 300.000X.	60

- Figura 15** – Difratoogramas de Raios X da poliamida 6 pura e dos seus compósitos com 10%, 30%, 50% e 60% de ferrita NiFe_2O_4 . 62
- Figura 16** – Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal da poliamida 6 pura (a) e (c) Aumento de 45 X, (b) e (d) Aumento de 200X. 64
- Figura 17** – Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal do compósito com 10% de ferrita (a) Aumento de 40 X, (b) Aumento de 200X. 65
- Figura 18** – Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal do compósito com 30% de ferrita (a) Aumento de 40 X, (b) Aumento de 200X. 66
- Figura 19** – Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal do compósito com 50% de ferrita. (a) Aumento de 40 X, (b) Aumento de 200X. 67
- Figura 20** – Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal do compósito com 60% de ferrita (a) Aumento de 40 X, (b) Aumento de 200X. 67
- Figura 21** – Fotomicrografias obtidas por MET para os compósitos de PA 6/ ferrita NiFe_2O_4 10%. 68
- Figura 22** – Gráfico de refletividade dos compósitos de PA 6/ferrita com carga de 10 e 30% e do pó da ferrita NiFe_2O_4 . 70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tamanho de cristalito para os planos de reflexões basais hkl calculado a partir dos dados do difratograma de Raios X.	55
Tabela 2 – Planos de reflexões basais hkl e seus respectivos ângulos para a poliamida 6 e seus compósitos com 10%, 30%, 50% e 60% de ferrita NiFe_2O_4 .	63
Tabela 3 – Relação entre refletividade e porcentagem de energia atenuada.	69

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

(A) - sítio tetraédrico.

(B) - sítio octaédrico.

μ - permeabilidade

RAM - Radar Absorbing Material

MARE – Material Absorvedor de Radiação Eletromagnética

BET – Brunauer, Emmett e Teller

D_{BET} – diâmetro esférico equivalente (nm);

D_{DRX} – tamanho de cristalito calculado a partir dos dados de DRX

D_t – densidade teórica (g/cm^3);

DRX – difração de raios-X

JCPDF - Joint Committee on Powder Diffraction Files

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MHz – megahertz

μm – micrometro

S_{BET} = área superficial

n – quantidade do combustível em moles

nm – nanômetro

MHz – Megahertz

GHz – Gigahertz

ANATEL – Agência Nacional de Telecomunicações

CBERS – China- Brazil Earth Resources

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Kg – quilograma

CR – Policloropreno

MPa – Megapascal

kV – Kilovolts

mA- Miliampére

\emptyset – Parametro de razão equivalente

km – quilômetro

$\tan \delta$ – Fator de perda

IEEE – Institute of Eletrical and Eletronics Engineers

1. INTRODUÇÃO

A busca contínua por novos materiais que sejam funcionais ao homem e o desafio de aprimorar o desempenho dos materiais já existentes são cada vez mais necessários devido aos avanços tecnológicos que os diversos setores industriais vêm passando. Essa busca visa, também, diversificar as funções dos materiais, fazendo com que esses deixem de ser meramente passivos, com funções de porte mecânico, para tornarem-se ativos com funções integradas, combinando, por exemplo, a resistência mecânica com outras propriedades, como a elétrica, térmica, magnética e ótica (JENN, 1995).

Entre estes materiais, podemos citar uma classe importante que são os materiais cerâmicos ferrimagnéticos, também conhecidos como “ferritas”. As ferritas são constituídas por uma mistura de óxidos metálicos, onde 70% de sua composição total é formada por óxido de ferro (Fe_2O_3), ou simplesmente, hematita e os 30% restantes são constituídos de óxidos de outros metais de transição interna e/ou externa divalente e trivalente (GOLDMAN, 2006).

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 (COSTA et al., 2008). Devido à elevada resistividade elétrica, baixa coercividade magnética, moderada magnetização de saturação e baixa perda por corrente parasita em operações de alta frequência (100-500 MHz), estão situadas nas classes das ferritas moles (LINHARES et al., 2004).

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 boa cristalinidade, e principalmente por possibilitar a produção de pós com reprodutibilidade em escala de bateladas (escala piloto).

Dependendo das condições em que a síntese é realizada, ou seja, teor e tipo de combustível (uréia, glicina, ácido cítrico, anilina, carbohidrazina, 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 (COSTA et al., 2002; COSTA et al., 2003; BARROS et al., 2008).

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) (ZHENXING et al., 1999), etc. Em geral, as ferritas tipo espinélio em certas aplicações, como por exemplo, pigmentos (COSTA et al., 2008), ferrofluidos (RUBIM et al., 2006), marcadores magnéticos (DIAS et al., 2005), absorvedores de radiação eletromagnética para diferentes faixas de frequência (COSTA et al., 2008), podem ser utilizadas tanto em circuito de corrente contínua ou corrente alternada, dependendo assim da permeabilidade e coercividade, devendo isto à composição do material e sua estrutura (HU & YAN, 2005). 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 et al., 2005), epóxi (Simões et al., 2006; VERMA, 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

1. INTRODUÇÃO

A busca contínua por novos materiais que sejam funcionais ao homem e o desafio de aprimorar o desempenho dos materiais já existentes são cada vez mais necessários devido aos avanços tecnológicos que os diversos setores industriais vêm passando. Essa busca visa, também, diversificar as funções dos materiais, fazendo com que esses deixem de ser meramente passivos, com funções de porte mecânico, para tornarem-se ativos com funções integradas, combinando, por exemplo, a resistência mecânica com outras propriedades, como a elétrica, térmica, magnética e ótica (JENN, 1995).

Entre estes materiais, podemos citar uma classe importante que são os materiais cerâmicos ferrimagnéticos, também conhecidos como "ferritas". As ferritas são constituídas por uma mistura de óxidos metálicos, onde 70% de sua composição total é formada por óxido de ferro (Fe_2O_3), ou simplesmente, hematita e os 30% restantes são constituídos de óxidos de outros metais de transição interna e/ou externa divalente e trivalente (GOLDMAN, 2006).

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 (COSTA et al., 2008). Devido à elevada resistividade elétrica, baixa coercividade magnética, moderada magnetização de saturação e baixa perda por corrente parasita em operações de alta frequência (100-500 MHz), estão situadas nas classes das ferritas moles (LINHARES et al., 2004).

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 boa cristalinidade, e principalmente por possibilitar a produção de pós com reprodutibilidade em escala de bateladas (escala piloto).

Dependendo das condições em que a síntese é realizada, ou seja, teor e tipo de combustível (uréia, glicina, ácido cítrico, anilina, carbohidrazina, 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 (COSTA et al., 2002; COSTA et al., 2003; BARROS et al., 2008).

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) (ZHENXING et al., 1999), etc. Em geral, as ferritas tipo espinélio em certas aplicações, como por exemplo, pigmentos (COSTA et al., 2008), ferrofluidos (RUBIM et al., 2006), marcadores magnéticos (DIAS et al., 2005), absorvedores de radiação eletromagnética para diferentes faixas de frequência (COSTA et al., 2008), podem ser utilizadas tanto em circuito de corrente contínua ou corrente alternada, dependendo assim da permeabilidade e coercividade, devendo isto à composição do material e sua estrutura (HU & YAN, 2005). 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 et al., 2005), epóxi (Simões et al., 2006; VERMA, 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) foi escolhida por ser um polímero de engenharia, garantindo algumas vantagens como: estabilidade dimensional, boa resistência 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 foram encontrados 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 polímero como matriz para uma carga cerâmica magnética.

Apesar das vantagens que a poliamida 6 possui, a mesma necessita de cuidados durante sua processabilidade. Por ser um material higroscópico torna-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, principalmente quando se usa o material em nanoescala. Entre os maiores inconvenientes, tem-se: a alta reatividade das nanopartículas, o que naturalmente conduz à 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.

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

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho é sintetizar ferrita NiFe_2O_4 para incorporá-la em matriz de poliamida 6 para o desenvolvimento de compósitos absorvedores eletromagnéticos, durante o processamento por fusão do polímero.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar ferritas de NiFe_2O_4 , pelo método de síntese por reação de combustão em grande quantidade para uso como carga na matriz de poliamida 6;
- Caracterizar os pós da ferrita estruturalmente e morfologicamente;
- Processar as misturas de poliamida 6/ferrita de NiFe_2O_4 em diferentes proporções;
- Avaliar as condições de prensagem dos corpos de prova;
- Caracterizar os compósitos quanto à estrutura e à morfologia, por diferentes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de Raios X (DRX);
- Caracterizar eletromagneticamente os corpos de prova através das medições da atenuação da reflexão da radiação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ferritas

Ao longo dos anos, a cerâmica tem sido de grande importância para o desenvolvimento da humanidade. Com o avanço da pesquisa tecnológica, a cerâmica está presente nas diversas áreas, tais como a cerâmica eletroeletrônica, cerâmica nuclear, cerâmica óptica, cerâmica química, cerâmica termomecânica e cerâmica magnética (LINHARES et al., 2004).

As ferritas constituem uma classe de materiais cerâmicos cristalinos magnéticos (ferrimagnéticos) de alta relevância no desenvolvimento de tecnologias mais avançadas. Suas propriedades eletromagnéticas são decorrentes da existência de íons magnéticos, cujos spins (vetor, direção e rotação do elétron) estão distribuídos opostos uns aos outros nas posições tetraédricas e octaédricas, de forma não equivalentes, de uma rede cristalina complexa, gerando uma magnetização espontânea em uma dada direção (SILVA, 2007).

As ferritas comercialmente estão em uso diário em transformadores e indutores para telefonia, transformadores responsáveis pela varredura em tubos de TV e absorvedores de radiação eletromagnética. O desenvolvimento de dispositivos à base de ferritas para campos de circuitos de computador e de componentes de microondas promete um efeito ainda maior em nosso dia-a-dia em um futuro próximo (SILVA, 2007). No campo da ciência básica as ferritas vêm sendo estudadas com resultados promissores para aplicações como catalisadores heterogêneos em diversos processos químicos (MARQUES et al., 1998), absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) para diferentes faixas de frequência (COSTA et al., 2008), pigmentos (COSTA et al., 2008), ferrofluidos (RUBIM et al., 2006) e marcadores magnéticos (DIAS et al., 2005).

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. Os Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética

(MARE), tradução brasileira para o termo Radar Absorbing Material (RAM), são constituídos por compostos com elevada perda de energia, que promovem a atenuação da radiação eletromagnética incidente em frequências sintonizadas e dissipam a energia absorvida sob a forma de calor, diminuindo, ou quase, eliminando a energia necessária para o sinal do eco de detecção por meio de radar (PAULO et al., 2004). As aplicações relacionadas ao MARE vão desde revestimento externo de aviões militares, para torná-los imperceptíveis aos radares, até a blindagem interna de aeronaves civis, no isolamento dos cabos elétricos e na instrumentação das aeronaves, evitando as radiações provocadas por aparelhos celulares, também podendo ser utilizados em sistemas de comunicação para eliminar ondas eletromagnéticas indesejáveis, no revestimento interno de fornos de microondas, com o objetivo de impedir o vazamento de radiação e na blindagem magnética de marcapassos (DRIBLE NO RADAR, 2003).

As ferritas constituídas à base de Fe_2O_3 são consideradas os centros de absorção da onda eletromagnética incidente num material, mais utilizados na tecnologia de processamento de materiais absorvedores de radiação (BALANIS, 1997).

Quanto à estrutura cristalina as ferritas podem ser classificadas em: granada, espinélio e hexagonal. As ferritas com estrutura tipo granada têm fórmula geral $5\text{Fe}_2\text{O}_3:3\text{Me}_2\text{O}_3$, onde Me_2O_3 é um óxido metálico de terras raras; a estrutura do tipo espinélio tem fórmula geral $1\text{Fe}_2\text{O}_3:1\text{MeO}$, onde MeO é um óxido de metal de transição; e a estrutura do tipo hexagonal tem fórmula geral $6\text{Fe}_2\text{O}_3:1\text{MeO}$, onde MeO é um óxido de metal divalente, grupo II A da tabela periódica (BUCHANAN, 1991).

As ferritas com estrutura espinélio apresentam como componentes secundários metais de transição bivalentes ou trivalentes e fórmula geral $\text{MeO}.\text{Fe}_2\text{O}_4$, onde Me pode ser íons bivalentes como Mn, Ni, Co, Zn, Fe, Mg e Cu, sendo classificadas em espinélio normal, inverso ou aleatório de acordo com a distribuição dos íons metálicos na estrutura cristalina. Os íons metálicos podem ocupar dois tipos de sítios cristalográficos: os sítios tetraédricos ou sítios 8a, onde cada íon metálico encontra-se coordenado por quatro íons de oxigênio; e os sítios octaédricos ou sítios 16d, com cada íon metálico

coordenado por seis íons de oxigênio (ECONOMOS, 1955; BUCHANAN, 1991), como representa a Figura 1.

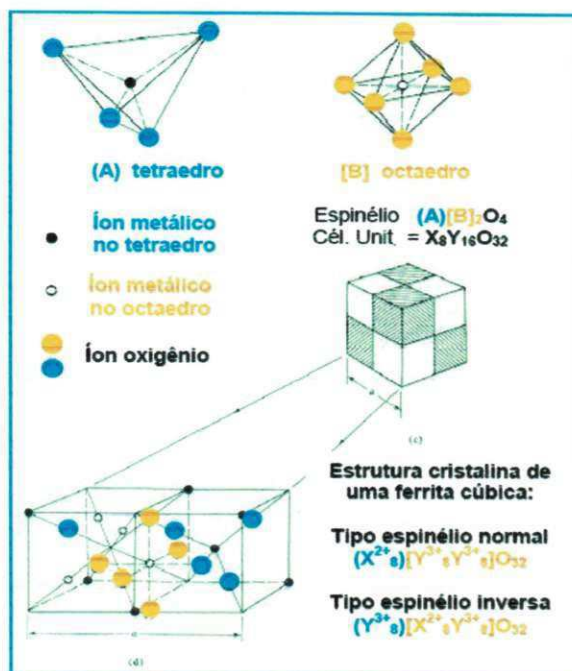


Figura 1 – Estrutura cristalina de uma célula unitária, cúbica de face centrada, do tipo espinélio (Fonte: CULLITY, 1972).

A célula unitária estequiométrica contém 24 íons metálicos e 32 íons de oxigênio, sendo três íons metálicos para quatro íons de oxigênio. Nos interstícios entre os 32 ânions de uma célula unitária há 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos possíveis. Destes, somente 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos estão preenchidos em uma célula unitária completa (FAIRWEATHER et al., 1952). Se todos os íons metálicos divalentes (Me^{2+}) estiverem ocupando o sítio tetraédrico, e o íon Fe^{+3} os sítios octaédricos, considerando-se as valências, esta estrutura cristalina será chamada de espinélio normal. A ferrita de zinco, ZnFe_2O_4 , é um exemplo deste tipo de estrutura. Ela não apresenta magnetização espontânea à temperatura ambiente. As ferritas que apresentarem metade dos íons Fe^{+3} nos sítios octaédricos são chamados de espinélio inverso. A ferrita de níquel, NiFe_2O_4 , apresenta este tipo de estrutura. No caso da ferrita de manganês, MnFe_2O_4 , a distribuição catiônica não é tão simples, ela apresenta uma estrutura espinélio distribuída em 80% como inversa e 20% como normal $(\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})[\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}]\text{O}_4$

exibindo uma magnetização espontânea à temperatura ambiente. A forma de ocupação dos sítios influenciará na magnetização de saturação (CULLITY, 1972).

3.2 Ferrita de Níquel

As ferritas de NiFe_2O_4 são materiais cerâmicos ferrimagnéticos, também conhecidos como materiais magnéticos moles que apresentam configuração cúbica do tipo espinélio inverso, pertencente ao grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$, cuja composição química é formada por uma solução sólida dos óxidos de NiO e Fe_2O_3 (RANE et al., 1999).

Na estrutura cristalina do espinélio, os íons magnéticos localizados em sítios octaédricos se orientam na direção oposta aos íons situados em sítios tetraédricos. Da mesma forma, que os momentos magnéticos dos elétrons emparelhados nos orbitais atômicos são cancelados, os momentos magnéticos de íons que ocupam sítios tetraédricos também sofrem influência inversa dos íons magnéticos situados em sítios octaédricos. Desta forma, para conhecer o momento magnético resultante de uma célula unitária do espinélio, deve-se verificar a diferença entre o somatório dos momentos magnéticos de íons que ocupam sítios octaédricos e o somatório dos momentos magnéticos de íons que se situam em sítios tetraédricos (HUHEEY, 1981). Isto é explicado para a ferrita NiFe_2O_4 que se apresenta preferencialmente como espinélio invertido, ou seja, os íons Ni^{2+} ocupam sítios octaédricos (B) e os íons oxigênio formam um sistema de empacotamento fechado cúbico de face centrada, ilustrado na Figura 1. Com esta formação, os íons Fe^{3+} ficarão simetricamente distribuídos nos sítios (A) e (B), ou seja, metade dos íons Fe^{3+} ocupam sítios tetraédricos e a outra metade ocupam sítios octaédricos. Assim, o momento magnético resultante dos íons Fe^{3+} , na célula unitária, será cancelado e a magnetização total deve ser resultante dos momentos magnéticos dos íons Ni^{2+} ($2\mu_B$), os quais apresentam energia preferencial pelos sítios octaédricos da rede do espinélio. Neste caso, o momento magnético total da rede é resultante apenas da fase inversa, o que equivale a $16 \mu_B$ (McCURRIE, 1994).

As ferritas de NiFe_2O_4 apresentam propriedades como baixas perdas por histerese e corrente parasita para níveis de operações em altas frequências (10-500MHz), dureza, boa resistividade, boa estabilidade química e custo relativamente baixo (ISHINO & NARUMIYA, 1987; KUMAR, 1996).

As propriedades elétricas e magnéticas específicas desejáveis nestes materiais dependem, em grande parte, das características originais dos pós preparados (morfologia, tamanho médio e distribuição do tamanho das partículas, grau de desaglomeração, etc.), as quais influenciam a densificação (retração máxima do corpo-de-prova devido à eliminação da porosidade) e microestrutura do produto final. As características como pureza dos reagentes utilizados para a preparação do pó são muito importantes. Essas propriedades dependem também do estado de oxidação e distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na rede cristalina (ZHIYUAN et al., 2000).

3.2.1 Métodos de obtenção

A ferrita de NiFe_2O_4 , assim como a maioria dos materiais cerâmicos é obtida industrialmente pelo método convencional de preparação de pós cerâmicos por meio de reação no estado sólido de óxidos e carbonatos. Os materiais precursores ou matéria-prima são misturados estequiometricamente, calcinados em atmosfera ambiente a temperaturas elevadas e por longo tempo. Para obtenção de partículas pequenas ($< 1\mu\text{m}$) é necessária a etapa de moagem intermediária. Embora simples, o método consome muito tempo e energia, além de possibilitar introdução de impurezas, o que leva a alteração na estequiometria. Apesar dos inconvenientes gerados por este método, ainda é o mais utilizado tanto na indústria, como em pesquisas científicas principalmente na física e na química devido ser o mais viável economicamente.

Porém, nas últimas décadas um grande número de pesquisadores, nas áreas da física, química e ciência dos materiais vêm utilizando técnica de processamento por síntese química via úmida visando à melhoria das propriedades eletromagnéticas das ferritas. Entre a grande variedade de métodos químicos por via úmida reportados como alternativa para a geração

de pós cerâmicos ultrafinos e homogêneos de ferritas, o processo de síntese por reação de combustão tem sido empregado com sucesso visto que possibilita a obtenção de pós com partículas nanométricas, com boa cristalinidade, na maioria dos casos monofásicos e com a possibilidade de realizar a preparação de pós em bateladas, ou seja, em grande escala (COSTA et al., 2008).

O processo por reação de combustão é baseado no princípio de que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e resultando em um produto final (óxido), dentro de um curto período de tempo. Esse método torna-se vantajoso devido à sua simplicidade, pequeno tempo de duração entre a preparação de reagentes e a obtenção do produto final, não necessitar de etapas intermediárias de calcinação subsequente, e pelo baixo consumo de energia envolvida durante a síntese (COSTA et al., 2003). Além do mais, possibilita a preparação de pós com alta pureza, homogeneidade química, e normalmente gera produtos com estruturas e composição desejadas, devido à elevada homogeneidade favorecida pela solubilidade dos sais em água (VERMA et al., 2000).

3.3 Poliamida 6

A poliamida (PA) é um dos mais importantes termoplásticos de engenharia. Ela necessita de calor para ser processada (temperaturas elevadas podem causar degradação ou decomposição) e mantém estável a forma adquirida durante o processamento após o seu resfriamento. As poliamidas podem ser várias vezes reaquecidas e assim obter novas formas, sem que ocorra alteração significativa das suas propriedades. Contudo na prática, deve-se ter o cuidado de definir um limite de reprocessamento destes materiais, já que este processo pode levar à degradação (ESGALHADO & ROCHA, 2002; SMITH, 1998). As poliamidas podem ser processadas via moldagem por injeção ou extrusão, dando origem a produtos que apresentam resistência, dureza, rigidez e durabilidade requeridas para peças mecânicas (KOHAN, 1995).

O desenvolvimento inicial das poliamidas, ou comumente chamado de náilon – derivado do inglês nylon – se deve principalmente ao trabalho de Wallace Hume Carothers e seus colaboradores nos Estados Unidos, que sintetizaram a primeira poliamida (nylon 6.6) em 1935, a partir da policondensação de hexametileno diamina com ácido adípico, representada na Figura 2.

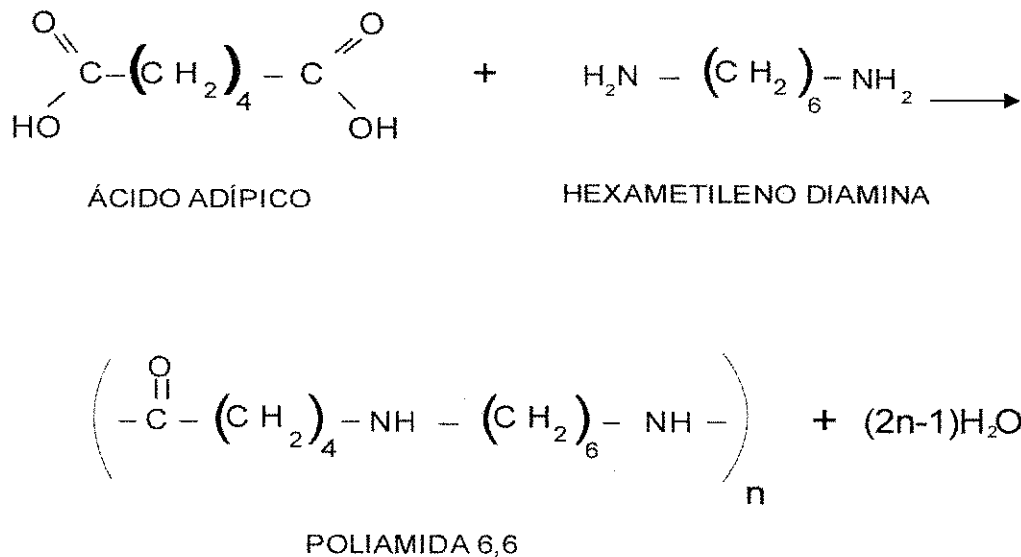


Figura 2 – Obtenção do Poliamida 6,6.

A produção comercial para aplicação de fibras têxteis foi iniciada pela DuPont em 1940, enquanto os plásticos para moldagem, apesar de terem sido produzidos em 1941, tornaram-se populares em 1950. Para evitar os direitos das patentes da DuPont, os químicos alemães iniciaram investigações independentes no fim do ano de 1930 com possíveis polímeros sintéticos para aplicação têxteis, e o resultado foi o lançamento bem sucedido da poliamida 6.

A poliamida provocou um verdadeiro alvoroço no mercado norte-americano no final da década de 30, particularmente entre as mulheres, pois o primeiro produto feito com fios de nylon foram as meias transparentes femininas, que eram mais resistentes e secavam mais rapidamente que as meias de seda, além de serem mais baratas (WIEBECK & HARADA, 2005). O mercado aproveitou esse polímero de engenharia de uso geral também no setor automotivo. Fazendo-se algumas estimativas, os carros brasileiros

carregam hoje desde 100 até 150 Kg de plástico, dos quais entre 5 e 8 kg são poliamida (GASPARIM, 2004).

As poliamidas alifáticas são polímeros lineares termoplásticos. Contêm grupos amida polares (CONH) espaçados regularmente e, por isso, cristalizam com alta atração intermolecular. Essas cadeias poliméricas também possuem segmentos de cadeia alifáticos que conferem certa flexibilidade na região amorfa. Deste modo, a combinação de alta atração intercadeias, nas zonas cristalinas e flexibilidade nas zonas amorfas fazem com que esses polímeros sejam tenazes acima de suas temperaturas de transição vítrea.

Os grupos amidas são muito polares e podem gerar pontes de hidrogênio. Por causa disto e por conta da cadeia da poliamida ser tão regular e simétrica é que as poliamidas são geralmente semicristalinas (KOHAN, 1995).

A poliamida 6 (PA 6) é um tipo de polímero que contém grupo funcional do tipo amida, cuja estrutura molecular possui 6 átomos de carbono, ilustrada na Figura 3. Esta é derivada da polimerização da caprolactama, um sólido de forma cristalina, cor branca, que apresenta elevada solubilidade em água, onde este sólido é um composto orgânico que possui 6 átomos de carbono na sua composição. A polimerização é feita pela abertura do anel a partir do monômero caprolactama. Esse monômero é aquecido sob condições em que o anel se abre (temperatura acima de 200°C e presença de água) e forma uma cadeia linear, ver Figuras 3 e 4.

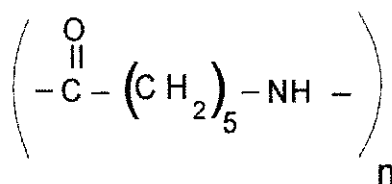


Figura 3 – Estrutura molecular da poliamida 6.

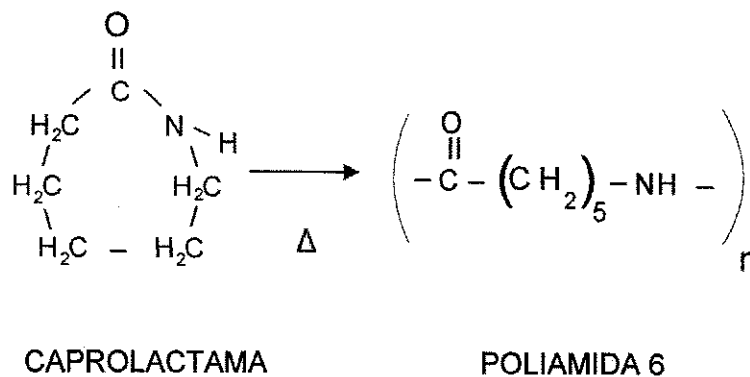


Figura 4 – Obtenção da poliamida 6.

As poliamidas apresentam várias propriedades que as colocam, no campo da aplicação, como um dos materiais mais nobres, técnicos e versáteis. Toda poliamida é higroscópica, ou seja, absorvem água, contudo são altamente impermeáveis a gases (CO, CO₂, O₂, NH₃, etc.). Apresentam vantagens como: leveza, alta resistência à fadiga, boa resistência ao impacto, alta temperatura de fusão, baixo coeficiente de atrito, resistência a intempéries, ótimas propriedades mecânicas, são recicláveis e dispensam usinagem e rebarbação, além de possuírem uma boa resistência a hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos; a óleos vegetais, animais, minerais e a gorduras; sais em soluções neutras ou alcalinas; cetonas; ésteres; álcoois; ácidos orgânicos, exceto ácido fórmico. Apesar das grandes vantagens que a poliamida possui, existem algumas desvantagens, como por exemplo, apresenta resistência limitada a soluções diluídas de ácidos inorgânicos e a alguns hidrocarbonetos clorados (elementos como, ácido acético, ácido fórmico concentrado, fenóis e cresóis dissolvem o polímero), limite na temperatura de trabalho e requerem um cuidado especial para o seu processamento, devido à sua natureza higroscópica, alta temperatura de fusão cristalina e baixa viscosidade na temperatura de processamento, tendência à oxidação a temperaturas elevadas de processamento (WIEBECK & HARADA, 2005). Assim, necessitam ser estabilizadas com aditivos termoestabilizantes e se expostas às intempéries, com fotoestabilizantes.

Aplicações típicas na indústria automobilística com tipos reforçados com fibra de vidro incluem maçanetas, puxadores e componentes de fechaduras de

portas dos veículos. Aplicações no compartimento do motor englobam recipientes para água, óleo lubrificante, carcaças de filtros de gasolina, ventoinhas do radiador, sistemas de aquecimento/resfriamento do carro e outros. Uma aplicação que se desenvolveu bastante nos últimos anos, foram as calotas de rodas de PA 6 reforçadas tanto com fibra de vidro quanto com carga mineral. Na indústria elétrica, as poliamidas reforçadas com fibras de vidro são empregadas para confecção das carcaças de ferramentas elétricas manuais, coberturas de interruptores, plugues, conectores e carcaças dos tambores de máquinas de lavar automática. Na indústria de engenharia mecânica leve e de precisão, a PA 6 destaca-se principalmente, na fabricação (por moldagem ou usinagem) de engrenagens, rolamentos, mancais e buchas de vedação e de impacto, onde diversos tipos não carregados e outros reforçados com fibras de vidro e/ou agentes lubrificantes (grafite, teflon e bissulfeto de molibdênio), são empregados de acordo com o tipo de solicitação mecânica e ambiente de serviço (WIEBECK & HARADA, 2005).

3.4 Compósitos

A partir da Conferência da ONU ocorrida em Estocolmo em 1972, alguns setores da sociedade, preocupados com o desequilíbrio econômico, social e ambiental, desenvolveram a idéia de desenvolvimento sustentável, o qual busca conciliar o desenvolvimento gerado a partir da exploração dos recursos produtivos, com os interesses da preservação ambiental. Assim como, dar oportunidade ao enorme contingente humano que se encontra completamente excluído das conquistas tecnológicas, acessíveis para apenas uma parcela da humanidade (RIBEIRO, 1990).

A conscientização da sociedade firmada no conceito de desenvolvimento sustentável exige a produção de materiais ecológicos, de baixo custo e consumo de energia reduzida. Buscam-se produtos capazes de satisfazer requisitos fundamentais como a conservação de recursos naturais não renováveis e a manutenção de um ambiente saudável.

À medida que as aplicações tornam-se mais sofisticadas, fica mais difícil para um único material satisfazer a todas as expectativas. Isto tem obrigado o

homem a conjugar diferentes materiais, através de suas propriedades individuais, para alcançar as características finais desejadas, dando origem a um novo tipo de material classificado como compósito.

Um compósito é qualquer material multifásico artificialmente fabricado (em oposição a um que ocorre ou que se forma naturalmente), no qual as fases constituintes são quimicamente diferentes e separadas por interfaces distintas (ESGALHADO & ROCHA, 2002). O objetivo de se preparar um compósito é que ao invés de desenvolver um novo material que pode ou não ter as propriedades desejadas para uma determinada aplicação, modifica-se um material já existente, através da incorporação de outro(s) componente(s) (CALLISTER, 2002).

Inicialmente os compósitos surgiram na indústria aeronáutica devido à necessidade de diminuição de peso, preservando a robustez dos componentes estruturais. Atualmente, muitas peças em materiais compostos podem ser encontradas nos aviões em substituição aos materiais metálicos, como: fuselagem, portas de trem de aterrissagem, portas internas, etc. No esporte encontram-se raquetes de tênis, tacos de golfe, pranchas de surf, barcos de competição, skis, etc. Na indústria automobilística tem-se teto, capô, cárter de óleo, colunas de direção, árvores de transmissão, molas laminadas painéis, entre outras (WIEBECK & HARADA, 2005).

Os compósitos são formados por apenas duas fases: a matriz, responsável pela aparência do produto, tem por função envolver a segunda fase, chamada fase dispersa. A fase dispersa tem a função estrutural e é responsável pela resistência do compósito. Essa fase pode ser constituída por partículas, possuindo eixos iguais ou pode ter a geometria de uma fibra, isto é, uma grande razão entre o comprimento e o diâmetro (CALLISTER, 2002).

Os compósitos podem ser classificados de acordo com a morfologia da fase dispersa (cargas), como:

- **Compósitos Reforçados com Partículas:** são formados por partículas de vários tamanhos e formas dispersas aleatoriamente na matriz. Devido à essa aleatoriedade, tais compósitos, podem ser considerados quase-

homogêneos e quase-isotrópicos, se examinados numa escala maior que o tamanho das partículas.

- **Compósitos de Fibras Descontínuas:** apresentam como reforço pequenas fibras. Estas fibras, consideradas largas quando o comprimento é comparado com seu diâmetro, podem ser dispostas aleatoriamente ou ao longo de uma direção. No primeiro caso, o compósito pode ser considerado quase-isotrópico, e no segundo, tende a ser anisotrópico.

- **Compósitos de Fibras Contínuas:** são reforçados por longas fibras contínuas e são mais eficientes do ponto de vista de rigidez e resistência mecânica. As fibras podem ser todas paralelas (unidirecional), dispostas perpendicularmente (bidirecional) ou orientadas em vários ângulos (multidirecional).

- **Compósitos Laminares ou Bidirecionais:** possui uma direção preferencial de alta resistência, tal como na madeira e em plásticos reforçados com fibras contínuas e alinhadas. As camadas são empilhadas e subsequentemente cimentadas umas às outras, de modo tal que a orientação da direção de alta resistência varia de acordo com cada camada sucessiva.

O emprego de diferentes tipos de cargas absorvedoras em diversas matrizes poliméricas tem constituído tema de alguns centros de pesquisas, envolvidos com a tecnologia da invisibilidade ao radar ("Stealth Technology"). (PINHO et al, 2002).

A seguir, será apresentado um resumo de alguns trabalhos relacionados e realizados nos últimos anos, na obtenção de compósitos com matrizes diferentes, utilizando como carga pós de ferritas.

Paulo et al. (2004) obtiveram compósitos de ferrita de Ni-Zn com matriz elastomérica de policloropreno para utilização como material absorvedor de radiação eletromagnética. As ferritas de Ni-Zn foram obtidas pelo processo de mistura/moagem correspondendo a $Ni_{0,32}Zn_{0,64}Mn_{0,04}Fe_{2,00}O_{4,00}$, e foram misturadas com o policloropreno, com adição dos agentes de vulcanização,

resultando na composição percentual em peso 80:20 da ferrita de Ni-Zn:CR. Os corpos de prova foram obtidos sob a forma de tapetes vulcanizados, com dimensões de 8,0 x 4,0 cm e espessuras variados. Os compósitos foram submetidos ao ensaio de resistência à névoa salina (Câmara de Névoa Salina Druckwal, modelo CA-680), realizado segundo a norma ASTM B-117-90, com o intuito de avaliar a resistência de materiais à atmosfera salina de cloreto de sódio (NaCl) durante aproximadamente 744 h, equivalente a 31 dias. A resistência do compósito de Ni-Zn:CR (80:20) à atmosfera marítima foi avaliada pelos resultados de refletividade (dB x GHz) após o ensaio de névoa salina. O compósito, com espessura de 6 mm, apresentou um bom desempenho como MARE para toda a faixa de frequência analisada com absorção de microondas superior a 96,9% (-15 dB) e com absorção máxima de 99,5% (-25 dB) em 3,2 GHz, viabilizando sua aplicação como um eficiente MARE em partes estratégicas de plataformas militares.

Paulo (2006) utilizou matriz de borracha de silicone (elastômero com propriedade de baixa sensibilidade a mudança de temperatura e boa característica dielétrica) usando ferrita de Ni-Zn como carga. A síntese da ferrita de Ni-Zn foi obtida pelo processo de combustão, aplicando-se aos pós um tratamento térmico obtendo-se pós recozidos. Em seguida, a porção de pó recozido de cada composição de ferrita, proveniente da síntese, foi impregnada em borracha de silicone com carga de 50% e 66,7% em peso. Esse procedimento, que vislumbrou um compósito com maior desempenho absorvedor, teve o objetivo de manter a maior razão de mistura, respeitando a capacidade do elastômero em incorporar a carga e o limite de percolação do compósito. A preparação do compósito foi efetuada em um Becker de 150 ml com adição dos pós sobre a mistura do silicone com o catalisador. Os corpos de prova foram obtidos na forma de toróides com 12,0 mm de comprimento, 3,0 mm de diâmetro interno e 7,0 mm de diâmetro externo. Estes toróides foram submetidos a teste de desempenho absorvedor de microondas. O intervalo de frequência ao qual foram efetuadas as medidas foi de 2 a 4 GHz e as espessuras testadas entre 1 e 12 mm com intervalos de 1 mm. Os resultados obtidos dos compósitos testados com espessuras de 1 a 6 mm foram desprezados por não apresentarem efeito de absorção. Considerando o perfil

das curvas de refletividade resultantes dos compósitos com espessuras de 7 a 12 mm, a composição com 66,7% em peso, nas espessuras de 10 e 11 mm apresentaram o melhor resultado. Contudo há de se observar e comparar as diversas combinações em termos de desempenho como absorvedores de microondas. Dentre os compósitos carregados com 50% em peso, todas as composições de ferrita Ni-Zn obtiveram desempenho similar nas mesmas espessuras. A melhora do desempenho neste grupo acompanhou o aumento de espessura. Os compósitos das ferritas carregados com 66,7% tiveram melhor desempenho que os carregados em 50%, dentro das mesmas espessuras e composições de ferritas, o que os tornam um material promissor para o projeto de artefatos atenuadores de interferência eletromagnética de estruturas próximas a radares de bordo que operam nessa faixa de frequência.

Pereira et al. (2006) obtiveram um compósito de matriz polimérica bicomponente, marca Araldite, formada por resina epóxi e endurecedor (RE) e ferrita de Mn-Zn (F). As misturas físicas com razões de 40:60, 50:50 e 60:40 (% em massa de F:RE), foram realizadas manualmente à temperatura ambiente (25°C) e vazada em moldes. Esses moldes foram preparados a partir de um trecho do guia de ondas para banda X, cortado em tamanho de 10 mm, sendo previamente aplicado desmoldante em suas paredes internas. Desta forma, obtiveram-se amostras com dimensões (10,0 x 22,9) mm, após a cura em temperatura ambiente por 24 horas. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que o aumento da concentração de ferrita Mn-Zn promoveu um aumento da atenuação do sinal pelas amostras e, isto se deve ao aumento da proporção de centros absorvedores e pelo cancelamento de fases da onda eletromagnética. Para as amostras de concentração 50:50 e 60:40 (% em massa de F:RE), verificaram-se que entre 8 e 10 GHz as curvas apresentaram diferentes valores de atenuação entre si de 4 a 16 dB, com uma diferença maior em torno de 9 GHz. De 10 a 12 GHz essas amostras mantiveram os mesmos valores de atenuação. Os resultados mostraram que existe uma relação da atenuação com os parâmetros espessura e concentração da ferrita na formulação dos materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE). Deste modo, considera-se que no processo de formulação do MARE, deve-se procurar adequar a concentração de centros absorvedores e a

espessura do material para se obter a atenuação desejada e a presença de ressonância na faixa de frequência de interesse.

Dias et al. (2005) estudaram a obtenção de um compósito que consiste na mistura de um polímero poliuretânico (PU) à base de resina ftálica e como cargas negro de fumo e ferrita Ni-Zn e Mn-Zn. As tintas foram obtidas com agitador mecânico a 500 rpm, baseando-se em formulações já estabelecidas em trabalhos preliminares. Após a homogeneização das formulações, essas foram aplicadas em placas de alumínio 2024 de (30 x 30) cm. A completa polimerização do revestimento aplicado na placa foi obtida em estufa a 60 ° C, por 40 min. A espessura média dos revestimentos foi de $0,5 \pm 0,1$ mm. O presente estudo mostrou que a matriz de poliuretano não contribuiu para atenuar o sinal da radiação no intervalo de frequência em estudo (8-12) GHz. Este comportamento permite que este polímero seja utilizado nas formulações com diferentes percentagens de aditivos como negro de fumo e de ferritas de Ni-Zn e Mn-Zn, sem que esta base polimérica interfira nas medidas de refletividade do revestimento final. Foi observado, também, que as ferritas de Ni-Zn e Mn-Zn, tipo espinélio normal, utilizadas no processamento dos materiais absorvedores de radiação, na forma de revestimentos poliuretânicos, são aditivos viáveis, mostrando que o MARE produzido comportou-se como absorvedor de banda larga no intervalo de frequência estudado. A eficiência da blindagem é muito dependente da combinação dos aditivos, sendo que a melhor formulação, com atenuação da radiação em torno de 85% (~7 dB), foi obtida quando partículas de negro de fumo e de ferrita Mn-Zn foram combinadas. Este comportamento deve-se, provavelmente, à composição química desta ferrita e ao posicionamento dos átomos no retículo cristalino formado, gerando ferritas com menores valores de permeabilidade magnética e MARE com impedância mais próxima à impedância do ar (377 Ω). Pôde-se afirmar com o trabalho realizado que, a ferrita atuou como centro de absorção da radiação incidente e o negro de fumo, com suas características de condutividade elétrica, forma caminhos de condução elétrica favorecendo, assim, a perda da energia para o meio ambiente. Este resultado, embora em fase preliminar, é promissor podendo já ser aplicado na otimização de sistemas

de blindagem eletromagnética de antenas, fornos de microondas, em sistemas de segurança de celulares, entre outros.

3.5 Materiais Absorvedores

Os materiais absorvedores de radiação caracterizam-se principalmente por suas propriedades de troca de energia da radiação eletromagnética por energia térmica podendo-se citar para este fim determinados tipos de materiais carbonosos, de óxidos cerâmicos (ferritas) e de polímeros condutores. Estes materiais quando atingidos por uma onda eletromagnética têm a estrutura molecular excitada e parte da energia incidente é convertida em calor (Figura 5).

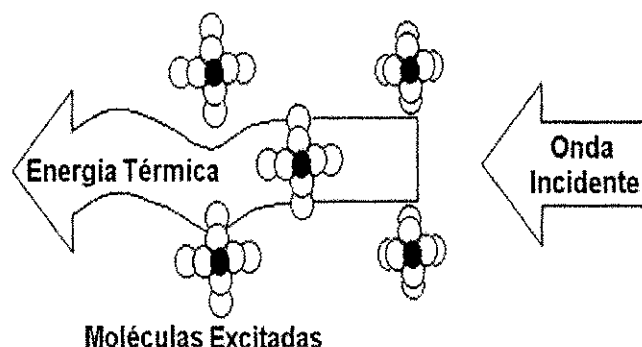


Figura 5 – Esquema da transformação da energia eletromagnética em calor pelos MARE (Fonte: SILVA, 1999).

Exemplos de uso bem sucedido desses materiais podem ser encontrados na aeronáutica clássica, na fabricação de artefatos utilizados na área de telecomunicações, na indústria de eletroeletrônicos, em sistemas inteligentes de camuflagem e na medicina moderna (LEE, 1991).

As características da tecnologia de baixa detecção por ondas eletromagnéticas, também conhecidas por tecnologia *Stealth*, são atribuídas ao formato do objeto e, também aos materiais empregados na sua construção, principalmente no seu revestimento, destacando-se o uso de compósitos com fibras de carbono e revestimentos à base de ferritas (LEE, 1991).

Os MARE podem ser divididos em materiais que absorvem os campos magnéticos e elétricos e a combinação de ambos, denominados materiais absorvedores. Um critério para a seleção de um material absorvedor é, em especial, a localização da região natural de ressonância magnética dos aditivos a ele incorporados, por exemplo, as ferritas (INTERNACIONAL ENCYCLOPEDIA OF COMPOSITES, 1991). A eficiência na absorção do sinal emitido por uma determinada fonte pode ser avaliada pela atenuação da reflexão da radiação, promovida pelo material ou objeto em questão. A medida considera não só a influência do material, mas também a geometria do objeto, denominada de RCS (Radar Cross Section), utilizada para descrever o tamanho virtual do objeto detectado pelo receptor de sinal na faixa de frequência do emissor de ondas (HALLIDAY & RESNICK, 1984).

A transparência ou a reflexão de uma estrutura submetida a uma determinada radiação incidente são funções não apenas da geometria da peça, mas também das propriedades do material, particularmente das propriedades dielétricas como a permissividade, ϵ (também chamada de constante dielétrica) e de suas propriedades magnéticas, como a permeabilidade magnética, μ . Sendo assim, alguns materiais podem ser usados para absorver alta porcentagem da radiação incidente ou para atenuar parte dela ou, ainda, serem transparentes a essa radiação. As duas categorias de absorvedores (dielétricos e magnéticos) podem ser obtidas por:

- absorvedores dielétricos: a partir da adição de pequenas partículas de carbono, grafite ou partículas de metal pulverizadas em uma matriz polimérica;
- absorvedores magnéticos: pela adição de aditivos com características magnéticas, por exemplo, ferritas, conhecendo-se a sua curva de histerese magnética (EMERSON, 1973; VERWEY & HELMANN, 1947).

3.5.1 Absorvedores Dielétricos

As superfícies dielétricas normalmente utilizadas no setor aeronáutico, como estruturas absorvedoras de radiação, são em plásticos reforçados, como, por exemplo, laminados de compósitos poliméricos com fibras de carbono (INTERNACIONAL ENCYCLOPEDIA OF COMPOSITES, 1991). A quantidade

de radiação refletida de uma estrutura de plástico reforçado por fibras é função da constante dielétrica dos materiais na superfície.

Uma estrutura projetada para absorver energia eletromagnética na faixa de 2 a 20 GHz deve apresentar uma constante dielétrica efetiva em torno do valor unitário. Isso é possível pela incorporação de aditivos específicos ao uso do absorvedor. Uma estrutura com espessura adequada pode ser projetada com características de transmissão máxima pela seleção das constantes dielétricas desejadas dos materiais empregados na sua preparação, para uma determinada banda de frequência de utilização. Por exemplo, compósitos poliméricos com fibras de quartzo têm boas propriedades dielétricas para uso em artefatos transparentes à radiação (INTERNACIONAL ENCYCLOPEDIA OF COMPOSITES, 1991).

3.5.2 Absorvedores Magnéticos

Os absorvedores magnéticos são constituídos geralmente de polímeros, como: elastômeros à base de poliisopreno, neopreno, nitrilas, silicones e/ou polímeros poliuretânicos, fenólicos ou epoxídicos, os quais são aditivados com materiais com características magnéticas, por exemplo, as ferritas. Esses absorvedores podem ter em sua formulação, além da ferrita, partículas de carbono e/ou polímeros condutores.

Pelo controle das propriedades magnéticas e espessura do material, o polímero aditivado pode ser projetado para alcançar altos valores de permeabilidade. Isso envolve a seleção apropriada do aditivo, de sua concentração e distribuição na matriz do MARE, de modo a favorecer um alto fator de perda ($\tan \delta$). Os absorvedores magnéticos são, normalmente, menos espessos, apresentando em alguns casos 1/10 da espessura dos absorvedores dielétricos. No entanto, as suas características de absorção são equivalentes às dos absorvedores dielétricos (INTERNACIONAL ENCYCLOPEDIA OF COMPOSITES, 1991).

Estes materiais absorvedores podem ser utilizados para diferentes faixas de frequências. As frequências eletromagnéticas são classificadas em bandas de energia. A banda C (2- 4 GHz), a banda S (4 – 8 GHz) e a banda X (8- 12 GHz)

(MACÊDO, 2006) de acordo com o espectro de energia na região das microondas.

A Banda C é uma faixa de frequência utilizada nas comunicações com satélites que tem as seguintes características :

-Espectro de frequência segundo o IEEE: 3,9 GHz até 6,2 GHz.

-Espectro de frequência comercial utilizado: 3,7 GHz até 6,425 GHz.

É utilizado um sinal de frequência 6 GHz para comunicação no sentido Terra → satélite; e 4 GHz no sentido satélite → Terra.

A Banda S engloba frequências que vão de 2,0 a 4,0 GHz, encobrindo as frequências de UHF e de SHF até a 3,0 GHz. Fazem parte do grupo de ondas denominadas de microondas do espectro eletromagnético. A Banda S é utilizada pelos radares meteorológicos e por alguns satélites de comunicação. Os satélites CBERS-1 e CBERS-2 fazem parte do Sistema Brasileiro de Coleta de Dados Ambientais, utilizam a Banda S, como uma das frequências de transmissão de dados. A sigla CBERS significa: China-Brazil Earth-Resources Satellite. A ANATEL, Agência Nacional de Telecomunicações é a responsável pela normalização da Banda S (BANDA S, 2009).

A tecnologia de novos radares que se baseia na banda X, utiliza uma frequência eletromagnética que funciona em 9,5 gigahertz, enquanto a chamada banda S usa radares na frequência de 2,8 gigahertz. A diferença é que a banda S tem um raio de mais de 200 quilômetros (km) e o banda-X, de até 100 km. "Mas o X, além de ser Doppler (procedimento eletrônico que mede a velocidade de deslocamento do eco - reflexão das ondas eletromagnéticas - oriundo das nuvens em relação ao radar), tem capacidade de detectar com maior resolução e precisão" (OLIVEIRA, 2005).

O crescente e inovador setor industrial dos materiais eletrônicos, principalmente na área de telecomunicações, utiliza atualmente, e em grande escala, equipamentos que emitem radiação na faixa das microondas na vida cotidiana do homem (FOLGUERAS et al., 2006), como por exemplo, a faixa de frequência que caracteriza a presença de sinais de telefones celulares varia de aproximadamente 800 a 900 MHz ou 1.700 a 1.900 MHz. Em telecomunicações, o uso externo de absorvedores para telefones celulares não é comum, principalmente do ponto de vista da redução da exposição dos

usuários. Estudos estão sendo feitos com a idéia de utilizar absorvedores de espessura mínima (finos) que reduzam a incidência no usuário das ondas eletromagnéticas, principalmente na cabeça e no tronco, sem afetar o desempenho da transmissão ou aumentar o consumo de energia, o que resultaria no esgotamento mais rápido da bateria, causando problemas para o usuário. Entretanto, a busca de proteção às ondas eletromagnéticas emitidas pelos telefones celulares com uso de absorvedores é grande (ALMEIDA, 2006). Portanto, os sinais irradiados pelos dispositivos eletrônicos têm envolvido a emissão de microondas em faixas cada vez mais elevadas no espectro eletromagnético e, conseqüentemente, exigindo um controle maior dos fenômenos eletromagnéticos, desde a eliminação e/ou blindagem de equipamentos contra radiações espúrias, até o controle dos efeitos nocivos dessa faixa de radiação nos organismos vivos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Para a síntese dos pós de ferrita de Ni (NiFe_2O_4) foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC), com massa molar = 145,40 g/mol, nitrato de ferro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (VETEC), com massa molar = 808,00 g/mol, uréia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (VETEC), com massa molar = 60,06 g/mol. Todos os reagentes possuem pureza igual a 98%.

A ferrita NiFe_2O_4 obtida na síntese foi empregada como carga na forma de nanopós. A matriz polimérica foi a poliamida 6 com massa molar média = 10.500 g/mol, índice de viscosidade (IV) = 134 ml/g (Technyl C216), fornecida pela Rhodia/SP, sob a forma de grânulos de coloração branca. O polímero foi utilizado na forma de grânulos e secado posteriormente.

4.2. Métodos

4.2.1. Síntese da ferrita NiFe_2O_4

A Figura 6 apresenta o fluxograma geral de obtenção do pó da ferrita NiFe_2O_4 que será utilizada como carga para preparação dos compósitos.

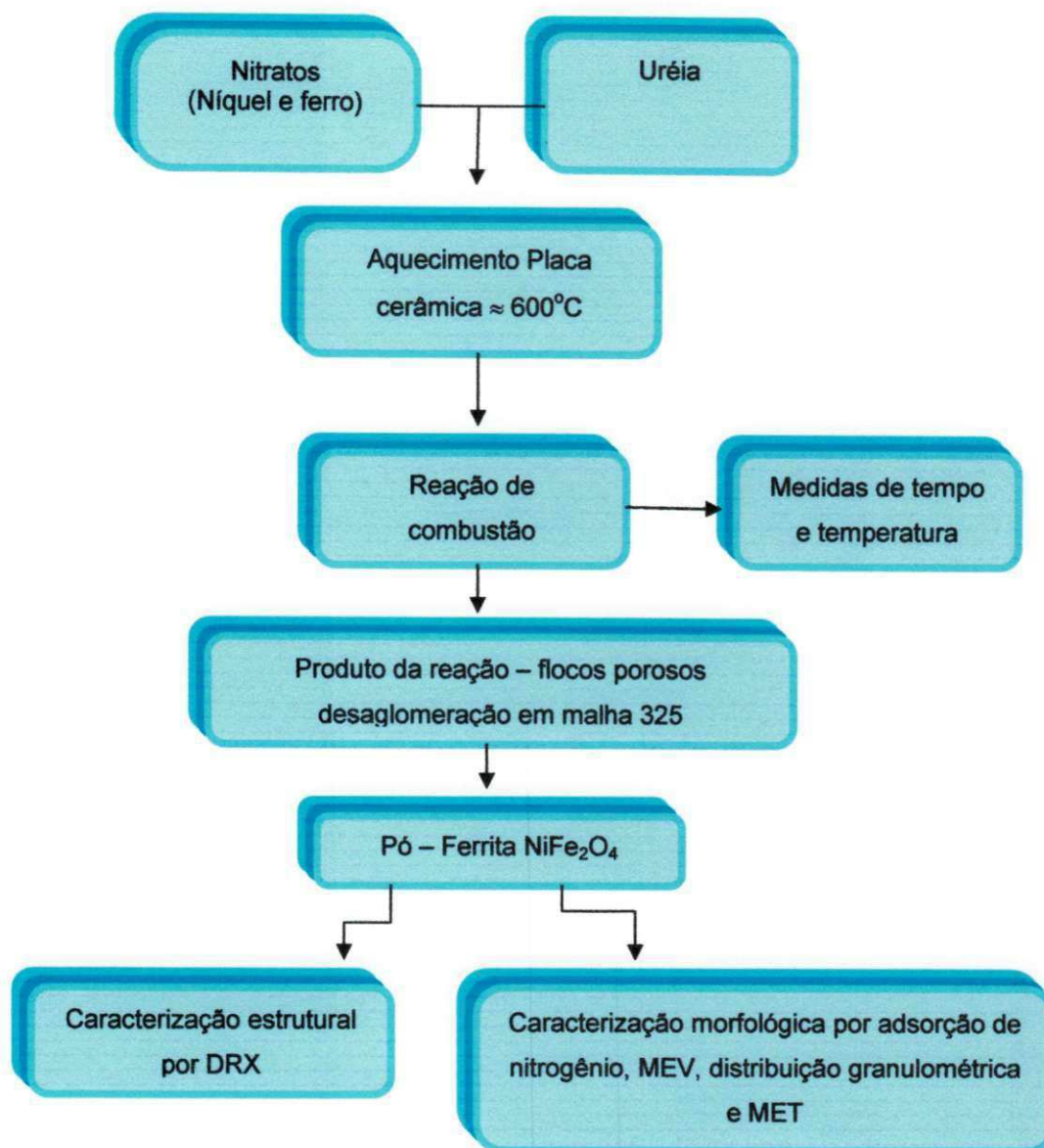


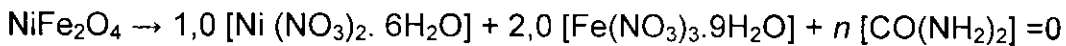
Figura 6 – Fluxograma da metodologia de obtenção dos pós de ferrita NiFe_2O_4 .

Os pós de ferrita NiFe_2O_4 foram obtidos por reação de combustão. Para preparação de uma solução redox, os nitratos metálicos de níquel e ferro foram utilizados como agentes oxidantes e a uréia como agente redutor (combustível), com base na teoria dos propelentes e explosivo, proposta por Jain et al. (1981), de forma a estabelecer a estequiometria da reação para $\phi = 1$, para sistemas misturados estequiometricamente, ϕ é definido como o parâmetro de razão equivalente, o qual é definido pela expressão:

$$\emptyset = \frac{\emptyset_s}{\emptyset_m} \quad (1)$$

Onde, \emptyset_s é a razão estequiométrica (relação estequiométrica redutor/oxidante) e \emptyset_m (relação combustível/oxidante na mistura).

Para se obter a quantidade de combustível de acordo com a estequiometria, baseia-se nas valências dos elementos dos precursores metálicos e na valência do combustível, da seguinte maneira:



$$1,0 (-10) + 2 (-15) + (+6) = 0$$

$$-40 = -6n$$

$$n = \frac{40}{6}$$

$$n = 6,667 \text{ mols de uréia}$$

Onde n é a quantidade de uréia em moles que desejamos encontrar e +6 corresponde a valência total de uréia de acordo com sua fórmula química $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$.

Para determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) de uréia e dos reagentes oxidantes, multiplicam-se a quantidade (em mol), dos mesmos, pelas suas respectivas massas moleculares. Tendo-se o total de reagentes, estes foram colocados em um recipiente de aço inox e submetidos ao aquecimento em uma placa cerâmica com resistência em forma de 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 um almofariz e peneirados em peneira ABNT N° 325 (abertura 44 μm) e submetido à caracterização.

4.2.2 Avaliação da Temperatura em função do Tempo de Reação de Combustão

A temperatura da reação de combustão foi obtida por um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I $\pm 2^\circ\text{C}$). O tempo de combustão foi determinado por um cronômetro digital, marca Technos. A temperatura de reação foi determinada em um intervalo de tempo de 0,5 minutos entre cada medida, obtendo-se obtida a leitura experimentalmente da temperatura e do

tempo da chama de combustão. O início da medida da temperatura da reação foi realizado quando a mistura dos reagentes começou a ferver e o final da medida da temperatura ocorreu no momento quando se atingiu a temperatura máxima da chama de combustão. O intervalo de tempo total desde o início da reação até a temperatura máxima da chama ocorreu em torno de 5 minutos. O pirômetro possui precisão para medir temperatura no intervalo de 250 a 1700°C com erro de $\pm 2^\circ\text{C}$, e o mesmo registra automaticamente a máxima temperatura alcançada. A partir dos valores experimentais foi determinada a média para a temperatura de chama máxima e o tempo de chama de combustão relativo a três reações.

4.2.3. Preparação dos Compósitos de Poliamida 6/ NiFe₂O₄

O pó de ferrita NiFe₂O₄ inicialmente foi passado em malha 325 e em seguida adicionado à matriz polimérica (poliamida 6), em concentração de 10, 30, 50 e 60% em peso para obtenção dos compósitos poliamida 6/ferrita NiFe₂O₄. A poliamida 6, antes de ser processada foi secada a $80 \pm 5^\circ\text{C}$ por 48 horas em estufa a vácuo, para a retirada de umidade. Após secagem, a poliamida 6 e a ferrita foram misturadas em um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake Büchler, operando a 240°C , 60 rpm por 10 minutos. Em seguida, a mistura foi triturada em moinho de facas e novamente secada 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 e pressão em torno de 298 MPa, na forma de placas finas de espessura de aproximadamente 1 mm e dimensões de 100 x 100 mm².

A pressão utilizada foi definida com base em testes preliminares, onde se observou que com pressão inferior a 298 MPa ocorria a formação de vazios (bolhas) internos nos corpos de prova.

A Figura 7 apresenta um fluxograma da preparação dos compósitos de Poliamida 6/ ferrita NiFe₂O₄.

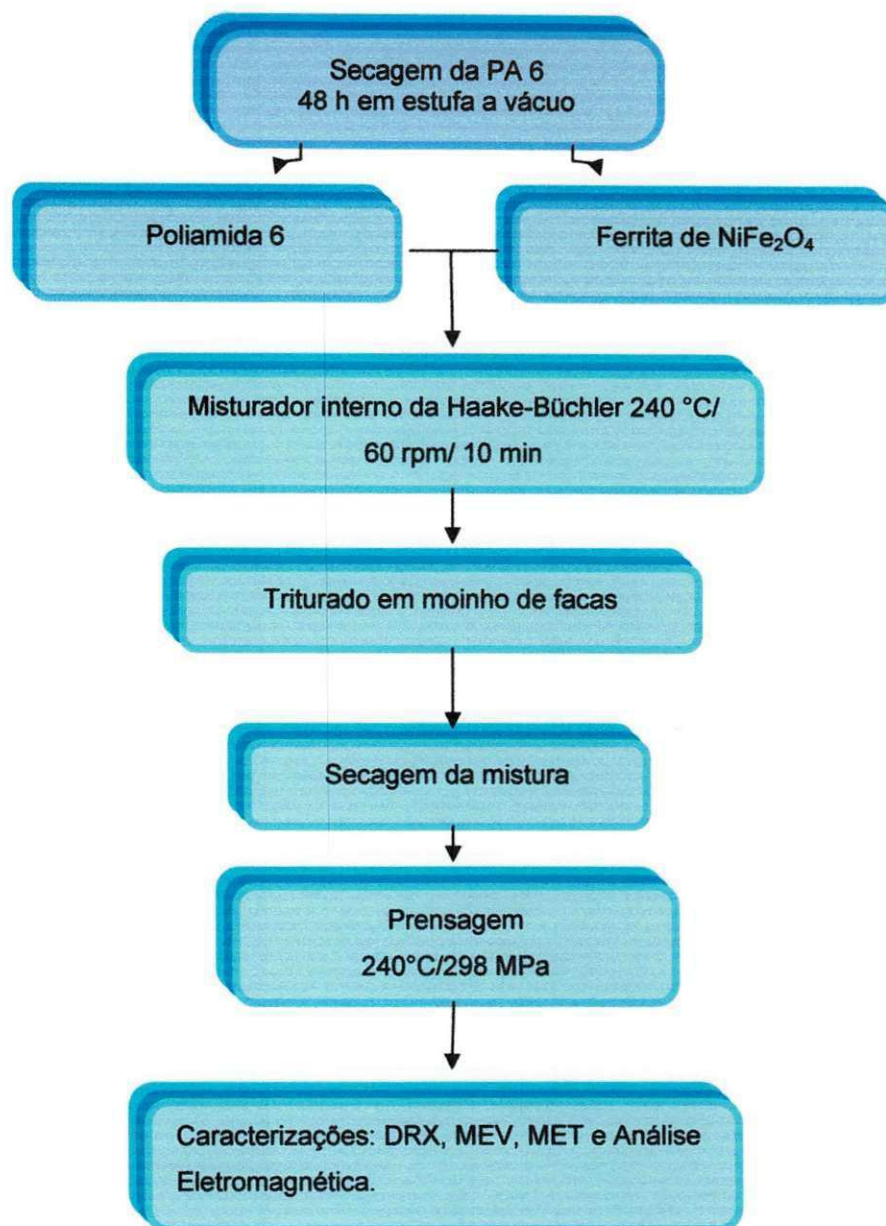


Figura 7– Fluxograma da metodologia de obtenção dos compósitos de Poliamida 6/ ferrita NiFe₂O₄.

4.3. Caracterização dos Pós de ferrita NiFe₂O₄ e dos Compósitos

O pó de ferrita NiFe₂O₄ foi caracterizado quanto à estrutura por meio de difração de raios-x. Quanto à morfologia, ele foi caracterizado por determinação da área superficial (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e distribuição granulométrica. Os

compósitos foram caracterizados por DRX, MEV e MET. O teste de refletividade foi realizado para investigar a capacidade de absorção de radiação eletromagnética da ferrita NiFe_2O_4 e dos compósitos de poliamida 6/ferrita NiFe_2O_4 na faixa de frequência de 0,5 a 2,5 GHz.

4.3.1. Difração de Raios -X (DRX)

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 ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), tensão de 40kV, 40 mA de corrente. A varredura utilizada para obtenção do difratogramas de Raios X foi de 10 a 85°, passo de 0,02 e tempo de 0,6 segundos.

A determinação das fases presentes, a cristalinidade, parâmetro de rede, e o tamanho de cristalito do pó preparado por reação de combustão foram avaliados por meio dos dados de difração de Raios X. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da largura e meia altura linha de difração de raios-X (d_{311}) utilizando como padrão o óxido de cério policristalino com base na equação de Scherrer (KUNGLÉ & ALEXANDER, 1962). Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu no banco de dados JCPDF. Os parâmetros de rede foram obtidos por meio da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff (LOUER et al., 1993). A cristalinidade dos pós obtidos por reação de combustão 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, "Shimadzu".

4.3.2. Adsorção de Nitrogênio

A determinação da área superficial foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando-se determinar a área superficial específica do pó obtido da reação de combustão. Foi utilizado um equipamento modelo GEMINI - 2730

(Micromerictis) do DEMA/UFSCar. Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da seguinte equação (REED, 1996):

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{S_{\text{BET}} \cdot \rho} \quad (2)$$

Onde, D_{BET} é diâmetro médio equivalente, S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g) e ρ é densidade teórica (g/cm^3). A densidade teórica da ferrita NiFe_2O_4 foi $5,37 \text{ g}/\text{cm}^3$, obtida na ficha padrão JCPDF 86-2267.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos do pó de ferrita NiFe_2O_4 e dos compósitos (poliamida 6/ferrita 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 15kV. As amostras foram fraturadas sob atmosfera de nitrogênio líquido e em seguida foram recobertas com ouro ("sputtering" – Metalizador Balzers). Os ensaios foram realizados no CTGÁS/Natal – RN.

4.3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia dos pós de ferrita NiFe_2O_4 e dos compósitos de poliamida 6/ferrita NiFe_2O_4 foi analisada por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão (MET), marca PHILIPS CM120, operando a uma voltagem de aceleração de 120 kV, pertencente ao DEMA/UFSCar. As amostras foram preparadas através da redução de área dos corpos de prova pelo procedimento de "trimmer", em forma trapezoidal com uma área de aproximadamente $0,5\text{mm}^2$. Os cortes das amostras foram realizados em um ultramicrotomo da marca RMC, modelo MT-7000, usando-se uma faca de diamante da marca Diatome tipo Cryohisto 45° ,

em condições criogênicas, com velocidade de corte de 0,1mm/s e espessura entre 25 a 50 nm. O tamanho e a morfologia das partículas também foram analisados por MET. O pó de ferrita NiFe_2O_4 foi disperso em álcool isopropílico e desaglomerado por ultra-som. Uma gota da suspensão bem diluída foi depositada sobre uma tela de cobre, revestida por um filme polimérico (FORMVAR) que foi secada à temperatura ambiente durante 24 horas, seguida por deposição de carbono.

4.3.5. Distribuição Granulométrica

Para a realização deste tipo de caracterização, o pó foi desaglomerado em malha 325 (abertura de 44 μm), disperso em água deionizada com ultra-som durante 5 minutos, e, em seguida, analisado pelo método de sedimentação de partículas em uma fase líquida, associado com um processo de medida óptica através de transmissão de luz. Este método foi utilizado para determinar a distribuição e o tamanho médio dos aglomerados do pó obtido por reação de combustão. Para a realização deste tipo de caracterização foi utilizado um equipamento da marca HORIBA (Particle Size Distribution Analyzer, CAPA/700 U. S. version) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar).

4.3.6. Análise Eletromagnética

Os ensaios de análise magnética realizados basearam-se em medidas obtidas com o instrumento HP8757A - Scalar Network Analyzer, configurado para medir a perda de inserção entre as antenas transmissora e receptora, separadas por cerca de 50cm, como ilustra a Figura 7. As perdas do setup foram normalizadas no processo de calibração do mesmo, foram feitas curvas em branco para as amostras. Os ensaios foram realizados na faixa de frequência de 0,5 a 2,5 GHz (500 a 2500MHz), a qual é a frequência utilizada para absorvedores para telefonia celular. Cada uma das amostras foi posicionada na horizontal, sobre a antena receptora, obstruindo o sinal

proveniente da antena transmissora. O ensaio foi realizado no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Telecomunicações (CPqD) – Campinas/SP.

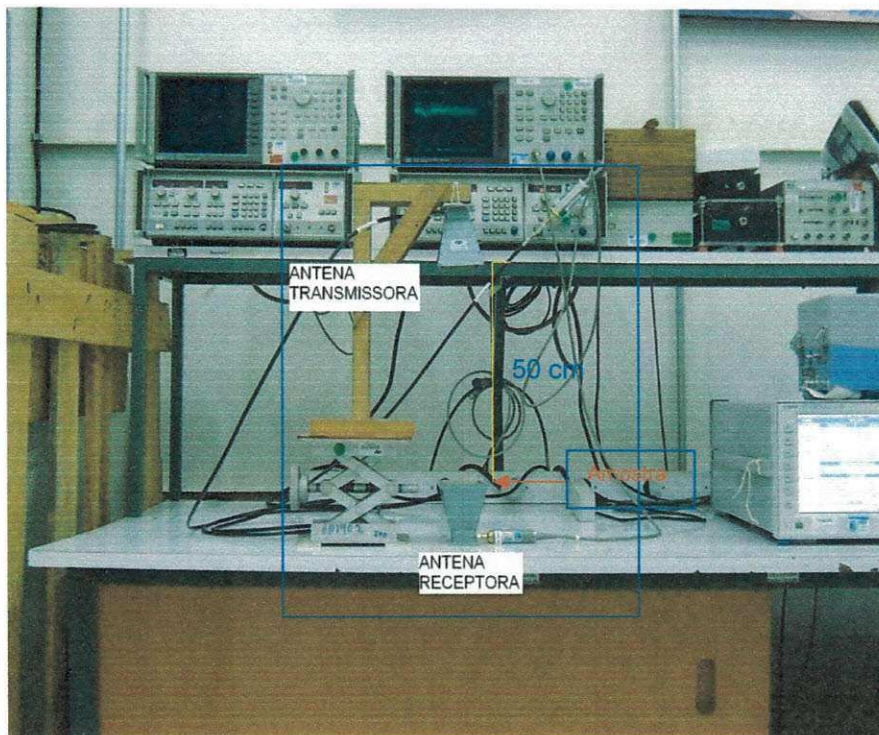


Figura 8 – Equipamento utilizado para a realização dos ensaios das análises eletromagnéticas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação da Temperatura em função do Tempo de Reação de Combustão

O tempo e a temperatura de chama da combustão são parâmetros importantes que controlam a formação de fase durante o processo de síntese. A temperatura da chama varia de material para material e é primariamente determinada pela formação de fase intrínseca, que é característica de cada sistema (ZHANG & STANGLE, 1994). O tempo e a temperatura de chama podem ser otimizados por meio de variações nas condições ambientais do local onde se processa a reação, pelo tipo de combustível utilizado, tipo de precursor e recipiente. O controle de ambos os parâmetros é importante, visto que as características finais dos pós, como fases formadas, grau de cristalinidade, tamanho de partícula e grau de aglomeração dependem diretamente destes dois fatores.

A Figura 9 ilustra os resultados da temperatura de reação em função do tempo de reação medido de 0,5 em 0,5 minutos durante a reação de combustão do sistema em estudo, utilizando um recipiente de aço inox. Em relação à curva de tempo e temperatura, observa-se que a temperatura da reação aumentou com pequenas variações de tempo. A partir de 3,5 minutos observa-se uma taxa de aquecimento maior variando a temperatura de 300 °C para aproximadamente 400°C, aumentando abruptamente em 5,5 minutos e atingindo o máximo de temperatura (706 °C) em 6,0 minutos.

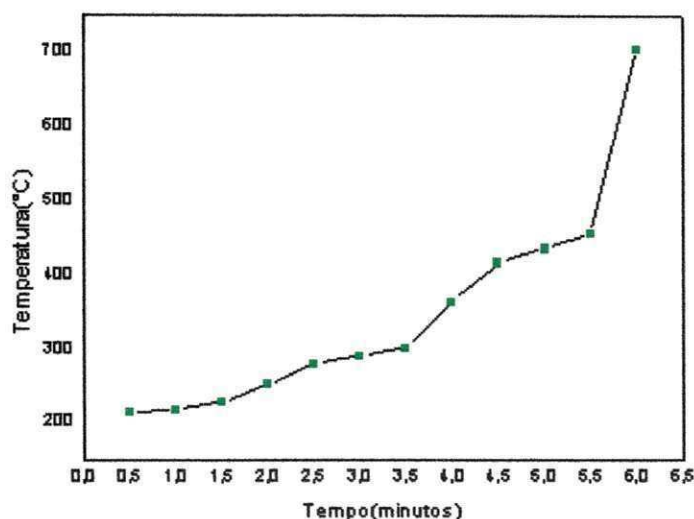


Figura 9 - Temperatura em função do tempo de reação de combustão para o sistema ferrita NiFe_2O_4 .

Experimentalmente, se observou que a reação utilizando uréia como combustível no recipiente de aço inox apresentou uma chama branda de coloração amarela no interior e vermelha nas extremidades, com temperatura de chama máxima de combustão de $706\text{ }^\circ\text{C}$ e um tempo médio de chama 18 segundos. Observou-se que a combustão começou do interior para as bordas do recipiente em aço inox, produzindo um alto volume de gás e resultando em um sólido de coloração marrom escuro.

5.2 Caracterização dos Pós da Ferrita NiFe_2O_4

5.2.1 Difração de Raios X

A Figura 10 mostra o difratograma de Raios X para o 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.

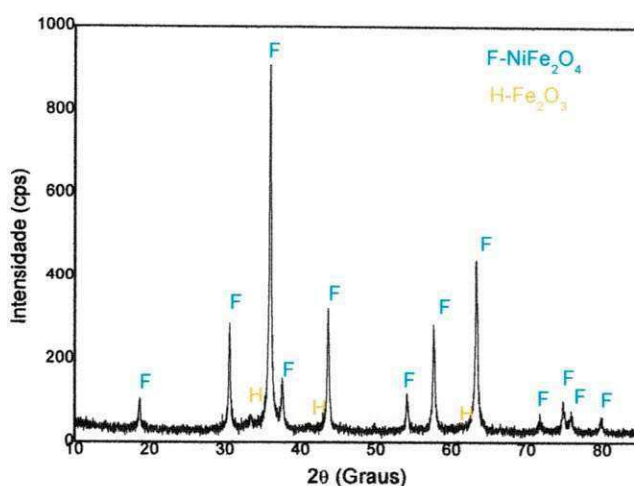


Figura 10 – Difratoograma de Raios X do pó de ferrita NiFe_2O_4 .

Por meio dos dados de difração de Raios X foram calculadas para ferrita NiFe_2O_4 , a cristalinidade que foi de 70% e o tamanho de cristalito para cada plano de difração (hkl), os quais encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Tamanho de cristalito para os planos de reflexões basais hkl calculados a partir dos dados do difratograma de Raios X.

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

Observa-se 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.

5.2.2. Distribuição Granulométrica

A Figura 10 apresenta a curva dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para o pó de ferrita NiFe_2O_4 . Pode-se observar que o pó obtido apresentou uma distribuição relativamente larga, com tamanho mediano $D(50) = 3,7 \mu\text{m}$; segundo Lange (LANGE, 1989) estes aglomerados são do tipo mole ou "soft" por serem constituídos por forças de Van der Waals entre partículas.

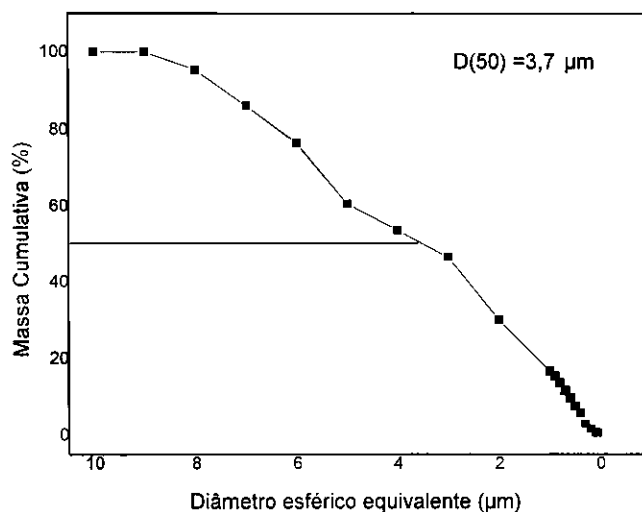


Figura 11 - Distribuição granulométrica para os pós de ferrita NiFe_2O_4 obtidos por reação de combustão .

A seguir será representado um esquema do estado de aglomeração das partículas do pó de ferrita NiFe_2O_4 obtido neste trabalho, destacando os três níveis de dimensões do pó e as respectivas técnicas de caracterização utilizadas.

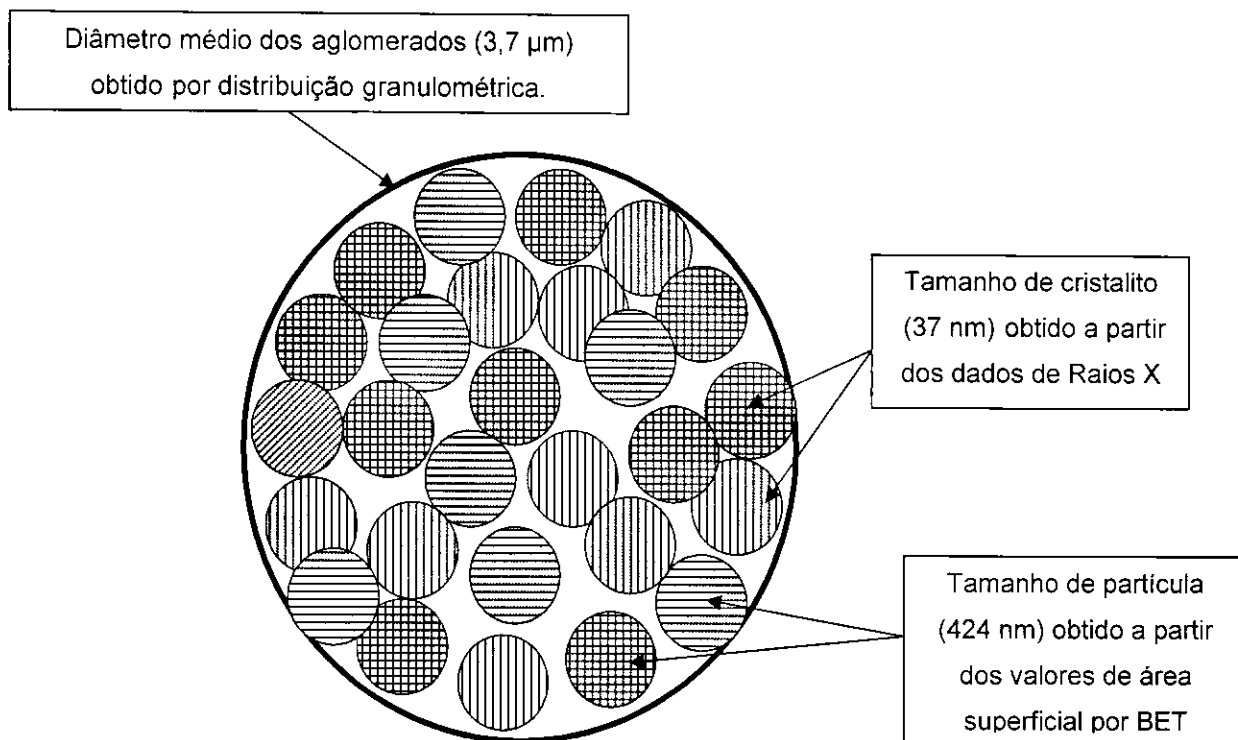


Figura 12 – Modelo do estado de agregação das nanopartículas de ferrita NiFe_2O_4 (Fonte: adaptado de Bousquet-Berthelin et al., 2008).

Este modelo de estado de aglomeração também foi proposto por Bousquet-Berthelin et al. (2008), quando sintetizaram nanopartículas de NiFe_2O_4 pelo método de termohidrólise induzida por microondas. Eles obtiveram nanopartículas com tamanho de 3-5 nm e aglomerados de nanopartículas com tamanho de 9-15 nm.

5.2.3 Análise por Adsorção de Nitrogênio

A área superficial (S_{BET}) determinada a partir da adsorção de nitrogênio foi $2,63 \text{ m}^2/\text{g}$. A partir deste dado e utilizando a equação proposta por Reed (REED, 1996), com os dados de densidade teórica = $5,373 \text{ g}/\text{cm}^3$ obtida a partir da ficha JCPDF 86-2267 do pacote de dados do programa da SHIMADSU, foi possível a determinação do tamanho de partícula, o qual foi equivalente a 424 nm (0,42 μm). 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.

O valor da área superficial ($2,63 \text{ m}^2/\text{g}$) para o pó de ferrita de NiFe_2O_4 obtido neste trabalho com o recipiente de aço inox e placa cerâmica com resistência espiral de 3000 W como fonte de aquecimento foi quase 28 vezes inferior ao valor da área de superfície ($73,15 \text{ m}^2/\text{g}$) do pó obtido por reação de combustão segundo Ramalho (RAMALHO, 2007), utilizando como recipiente um cadinho de sílica vítrea e fonte de aquecimento uma placa quente (480°C). Isto pode ser explicado pela temperatura de combustão alcançada com o recipiente de aço inox e resistência espiral que foi de 706°C , aproximadamente 150°C de diferença quando comparado com o pó produzido usando o cadinho e placa quente que foi de 562°C (RAMALHO, 2007). Esta diferença, provavelmente foi consequência do recipiente de aço inox que aquece mais rapidamente, conduzindo a uma maior rapidez da reação como um todo. É sabido que temperaturas mais elevadas induzem a uma maior energia de ativação favorecendo a uma maior cristalinidade e, conseqüentemente, formação de pós com partículas maiores e pré-sinterizadas. Então desta forma, observa-se que a condição em que a síntese foi realizada, ou seja, tipo de recipiente, forma de aquecimento, quantidade de reagentes precursores utilizados alteraram a quantidade de gases liberados e, conseqüentemente, a temperatura e o tempo de chama de combustão, os quais são parâmetros que definiram a característica final do pó produzido.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 13 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) da Figura 13, 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 μm até 30 μm , o que indica uma larga distribuição de tamanhos. A Figura 13b mostra um aglomerado com grande quantidade de poros, os quais surgem devido à liberação dos gases durante a combustão. Na Figura 13 (c e d), observa-se que estes aglomerados são formados de partícula aparentemente com início de pré-sinterização, porém, menores que 100 nm. Também, percebem-se melhor os poros formados pela liberação dos gases durante a combustão e a formação de partículas esféricas.

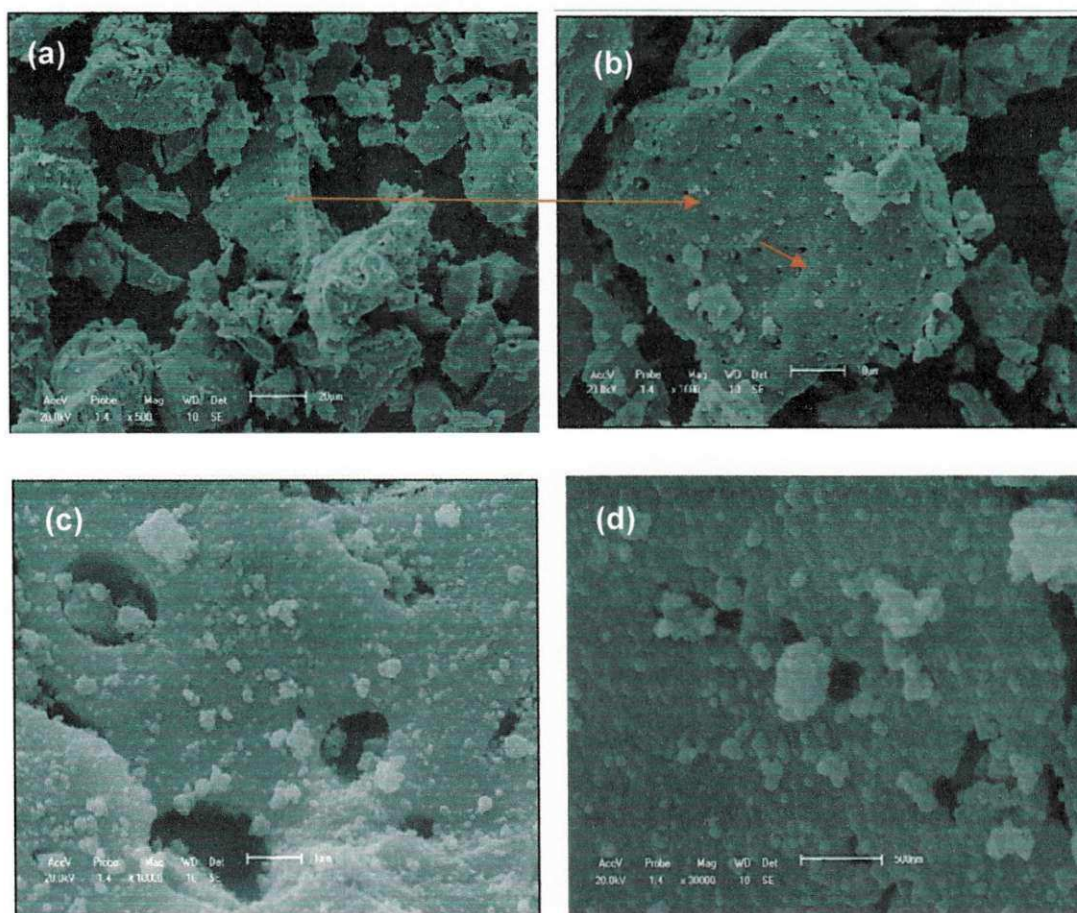


Figura 13 – Fotomicrografias obtidas por MEV do pó da ferrita NiFe_2O_4 . (a) Aumento 500x, (b) Aumento de 1.000x, (c) Aumento de 10.000x e (d) Aumento de 30.000x.

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 14 mostra a morfologia das partículas de NiFe_2O_4 obtida por microscopia eletrônica de transmissão com imagem em campo claro. Nas micrografias (b) e (c) observa-se uma melhor visualização das partículas do pó de ferrita NiFe_2O_4 , ilustrando a irregularidade das partículas que constituem o pó e que apresentam forma hexagonais. Na Figura 14 (a) e (d), observa-se que as partículas estão aglomeradas e são formados pela junção de várias partículas. De uma forma geral a partir da contagem de 10 partículas usando estas micrografias, temos que o pó resultou em tamanho médio de 39,4 nm, com a menor partícula de 12 nm e a maior partícula de 150 nm, observada.

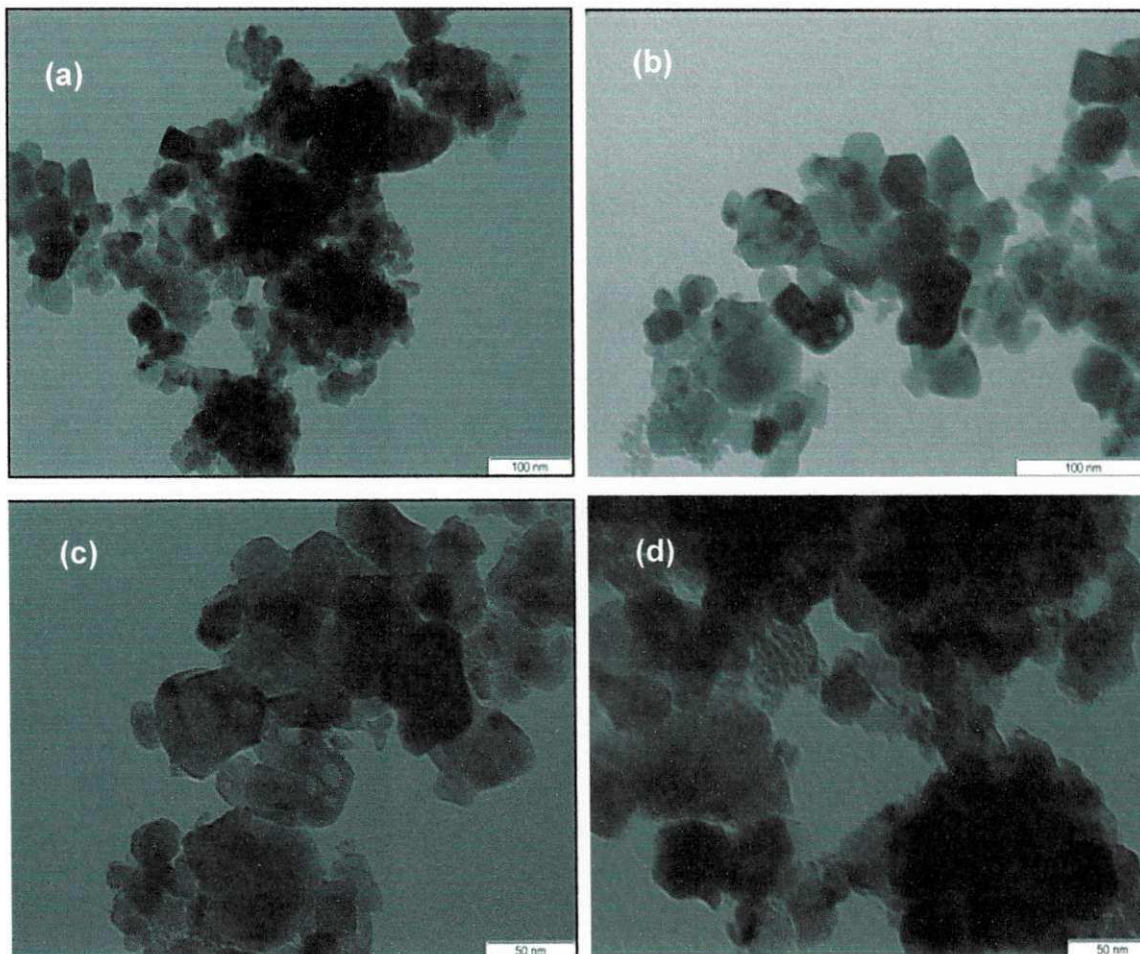


Figura 14 – Fotomicrografias obtidas por MET do pó da ferrita NiFe_2O_4 . (a) Aumento de 140.000x, (b) Aumento de 230.000x, (c) e (d) Aumento de 300.000x.

5.3 Caracterização dos compósitos de poliamida 6/ferrita NiFe₂O₄

5.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 15 apresenta os difratogramas de Raios X da poliamida 6 pura e do compósito nas concentrações de 10, 30, 50 e 60% em peso 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. Estas linhas ou os dois picos que aparecem estão relacionados à formação de uma fase cristalina da poliamida, denominada de fase α (alfa) (KOHAN, 1995). 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 NiFe₂O₄, juntamente com os picos característicos da poliamida 6. Porém, para a concentração de 30% de carga, observam-se 7 picos de reflexões basais correspondentes aos planos hkl da ferrita NiFe₂O₄, 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 50% e 60%, 10 picos mais intensos com planos de reflexões basais correspondentes aos planos (hkl) da ferrita NiFe₂O₄ aparecem, com uma diminuição acentuada dos picos principais característicos da poliamida 6, desaparecendo também os demais picos existentes nos DRX anteriores. Isto confirma a perda de cristalinidade do polímero.

Na Tabela 2, encontram-se os ângulos correspondentes para cada hkl.

Tabela 2 – Planos de reflexões basais hkl e seus respectivos ângulos para a poliamida 6 e seus compósitos com 10%, 30%, 50% e 60% de ferrita NiFe₂O₄

		2θ	hkl
Poliamida 6		20,49	122
		23,81	020
		35,78	311
Compósito poliamida 6/ ferrita NiFe₂O₄	10%	43,51	400
		63,25	440
		30,67	220
	30%	35,78	311
		37,50	222
		43,76	400
		57,69	511
		63,00	440
		75,46	622
	50%	30,67	220
		35,78	311
		37,63	222
		43,76	400
		53,86	422
		57,82	511
		63,38	440
		71,88	620
		74,88	533
	79,80	444	
	60%	30,39	220
		35,70	311
		37,48	222
		43,46	400
		53,89	422
		57,57	511
		63,43	440
		71,77	620
74,80		533	
79,96	444		

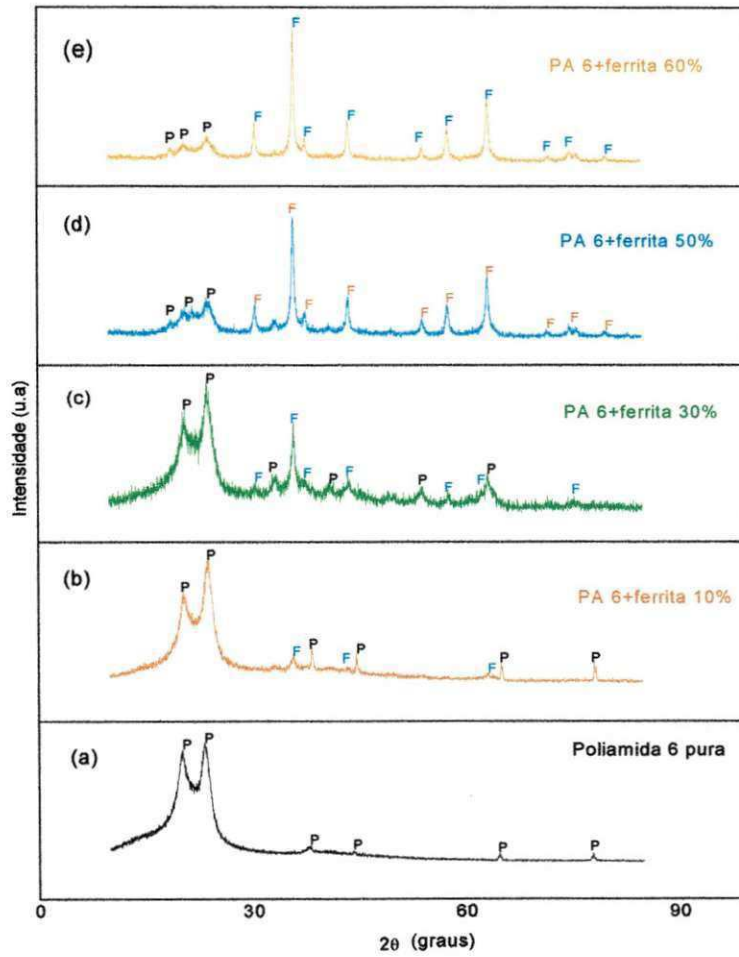


Figura 15 – Difratoogramas de Raios X da poliamida 6 pura e dos seus compósitos com 10%, 30%, 50% e 60% de ferrita NiFe_2O_4 .

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 16 apresenta as fotomicrografias da poliamida 6 pura. Observam-se nas fotomicrografias a superfície de fratura frágil da PA 6.

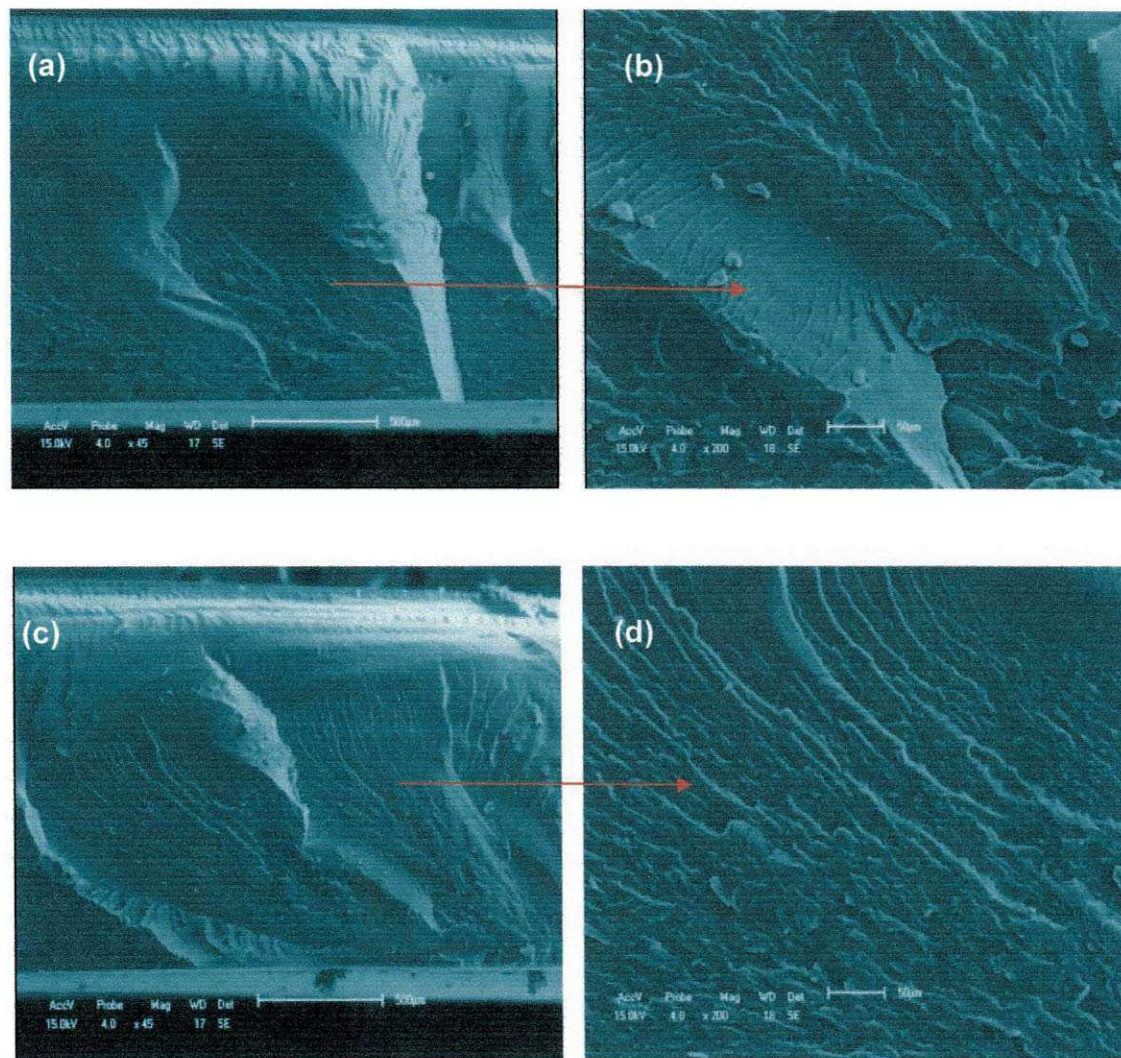


Figura 16 – Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal da poliamida 6 pura (a) e (c) Aumento de 45x, (b) e (d) Aumento de 200x.

As Figuras 17, 18, 19 e 20 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%, respectivamente.

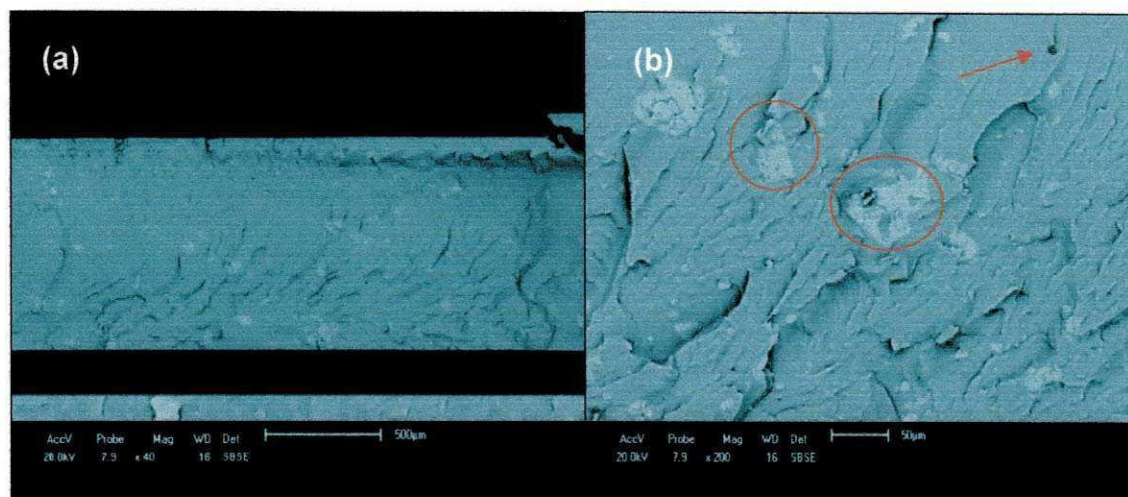


Figura 17 – Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal do compósito de PA 6 com 10% de ferrita Ni (a) aumento de 40x, (b) aumento de 200x.

Pode-se observar por meio das fotomicrografias das Figuras 17 (a) e (b), as partículas de ferrita NiFe_2O_4 dispersas na matriz de poliamida 6 e algumas regiões com formação de grandes aglomerados ($> 50 \text{ nm}$) de ferrita NiFe_2O_4 destacados na Figura 17b. 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 18a, 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. 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 18 b), maior número de aglomerados de tamanhos diferentes e aumento da porosidade na matriz.

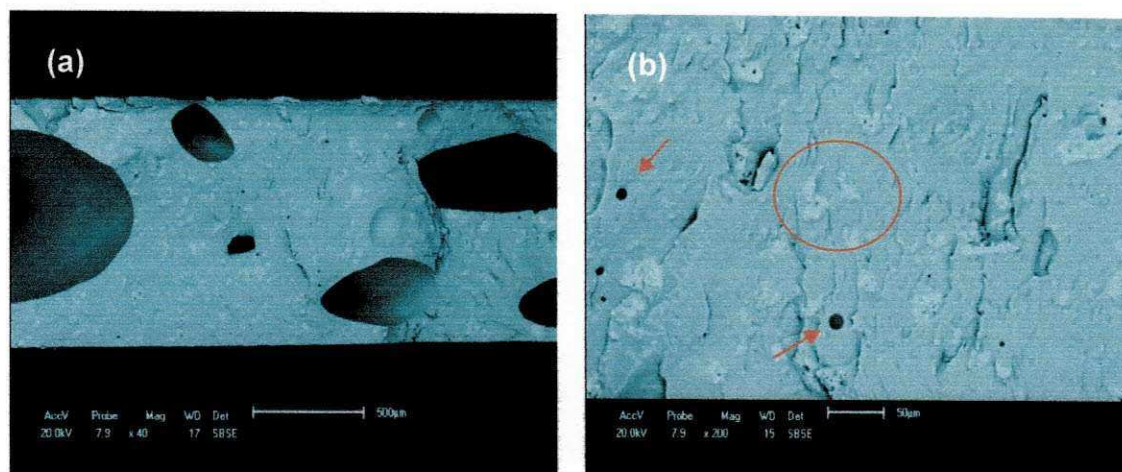


Figura 18 – Fotomicrografias obtida por MEV da seção transversal do compósito com 30% de ferrita (a) Aumento de 40x, (b) Aumento de 200x.

Observam-se nas fotomicrografias 19 e 20, compósitos de poliamida 6 com 50% e 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 circulado), tendência das partículas magnéticas.

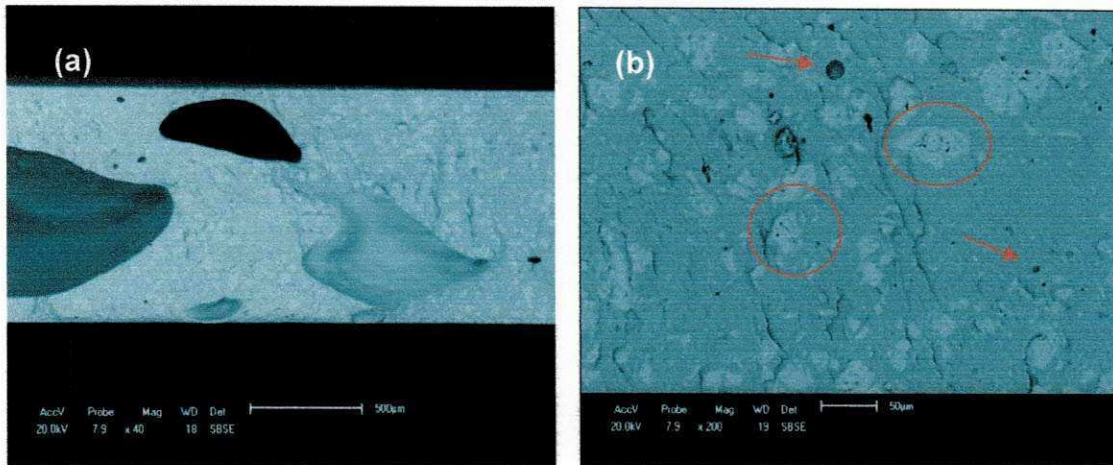


Figura 19 – Fotomicrografias obtida por MEV da seção transversal do compósito com 50% de ferrita NiFe_2O_4 . (a) Aumento de 40x, (b) Aumento de 200x.

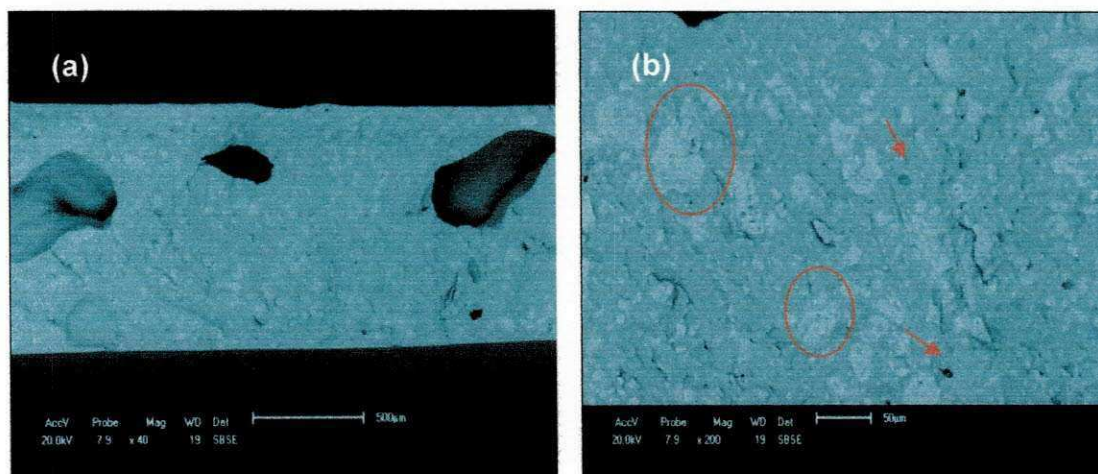


Figura 20 – Fotomicrografias obtida por MEV da seção transversal do compósito com 60% de ferrita NiFe_2O_4 (a) Aumento de 40x, (b) Aumento de 200x.

5.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 21 ilustra as microfotografias obtidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos compósitos de poliamida 6 e com 10% em peso de ferrita NiFe_2O_4 , onde o MET permite analisar localmente a morfologia obtida nos compósitos e, portanto apresentam uma melhor visualização de sua estrutura. Observa-se na fotomicrografia a presença de nanopartículas e de pequenos aglomerados das nanopartículas dispersos na matriz, indicados por setas. É interessante destacar outros trabalhos realizados com esta mesma matriz de PA 6, com teores baixos de argila que não apresentaram este tipo de estrutura, ou seja, apresentaram uma estrutura parcialmente esfoliada, compostas de lamelas de argila, apresentando também alguns aglomerados (LEITE, 2008; PAZ, 2008). Já o comportamento da matriz de poliamida 6 com a carga de ferrita apresentou uma estrutura com aparência enrugada, o que não é o caso da estrutura da poliamida com argila. Provavelmente, a presença da ferrita alterou a forma cristalina da matriz de PA 6, como também visto nos difratogramas de DRX. Não foi possível serem obtidas microfotografias com composições maiores de ferrita, devido à sensibilidade da faca de diamante utilizada para o corte das amostras.

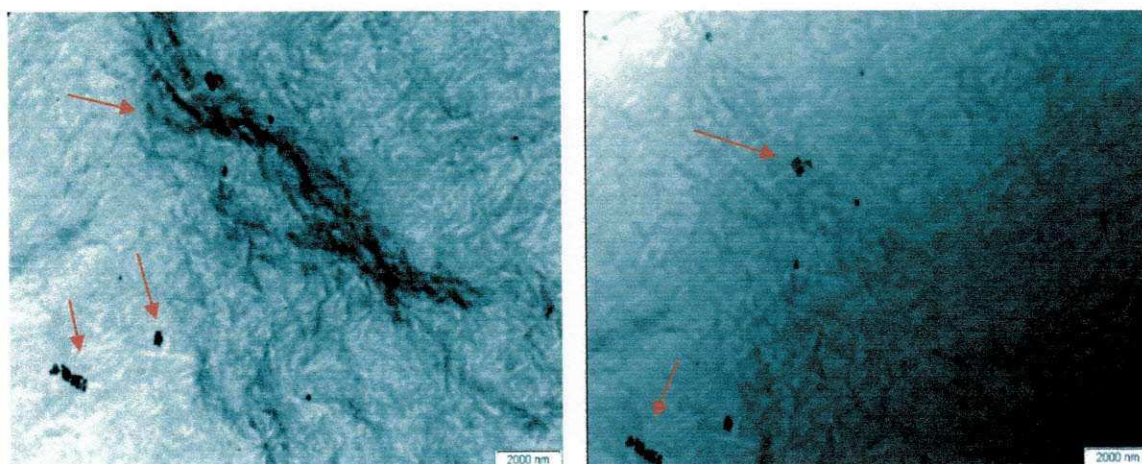


Figura 21 – Fotomicrografias de MET para os Compósitos de PA 6/ ferrita NiFe_2O_4 10%. Aumento de 5600x.

5.3.4. Análise Eletromagnética

A Figura 22 ilustra curvas de refletividade em função da frequência do pó da ferrita NiFe_2O_4 (100%) e dos compósitos de poliamida 6 com carga de 10 e 30% em peso da ferrita NiFe_2O_4 .

Nas condições de ensaios (matriz poliamida e espessura de 1,0 mm), as amostras pó da ferrita NiFe_2O_4 (100%) analisadas apresentaram aspecto de MARE de banda estreita a 2 GHz com baixa atenuação. Aparentemente, nas demais frequências avaliadas apresentaram uma pequena variação, mas não significando que o material produziu um ganho no sinal.

A Tabela 3 mostra a correlação entre o valor de refletividade (dB) e a porcentagem de energia atenuada (%) (KNOTT et al, 1993).

Tabela 3. Relação entre refletividade e porcentagem de energia atenuada.

Refletividade (dB)	Energia Atenuada (%)
-1	20,5
-2	36,9
-3	49,8
-5	68,3
-10	90,0
-20	99,0
-30	99,9
-40	99,99

O maior valor observado de atenuação ou refletividade para ferrita pura foi -1 dB para 2 GHz, o que corresponde a uma atenuação de 20,5%, ver Tabela 3. Considerando que a maioria das ferritas tipo espinélio inverso, como é o caso da ferrita utilizada neste trabalho, não é a melhor absorvedora para a faixa de frequência abaixo de 2,5 GHz, porém outros tipos de ferrita, como por exemplo, a ferrita Ni-Zn, Mn-Zn possuem boa atenuação em frequências altas (8-12 GHz) (DIAS, 2005; SIMÕES, 2006), a mesma foi escolhida devido ao

custo ser relativamente baixo para sua produção e a sua facilidade de processamento.

Quanto à avaliação dos compósitos, verifica-se que as amostras com 10% e 30% não apresentaram atenuação em nenhuma faixa de frequência, sendo esses materiais considerados praticamente “transparentes” à radiofrequência. Isto é explicado, principalmente pela grande quantidade de vazios e/ou bolhas, além da porosidade presente. O mesmo comportamento pode ser esperado para os compósitos com concentração elevada da carga 50 e 60%. Nestas condições a radiação não interage diretamente com a carga e ocorrem muitas perdas pela presença dos defeitos, levando assim, os compósitos a não responder à atenuação, o que parece ser transparente à radiação incidente.

Para o compósito com 10% de carga, onde se observou a melhor mistura e homogeneização, a quantidade da carga é muito baixa o que leva a radiação passar totalmente sem nenhuma atenuação e desta forma a carga não contribuiu para a atenuação.

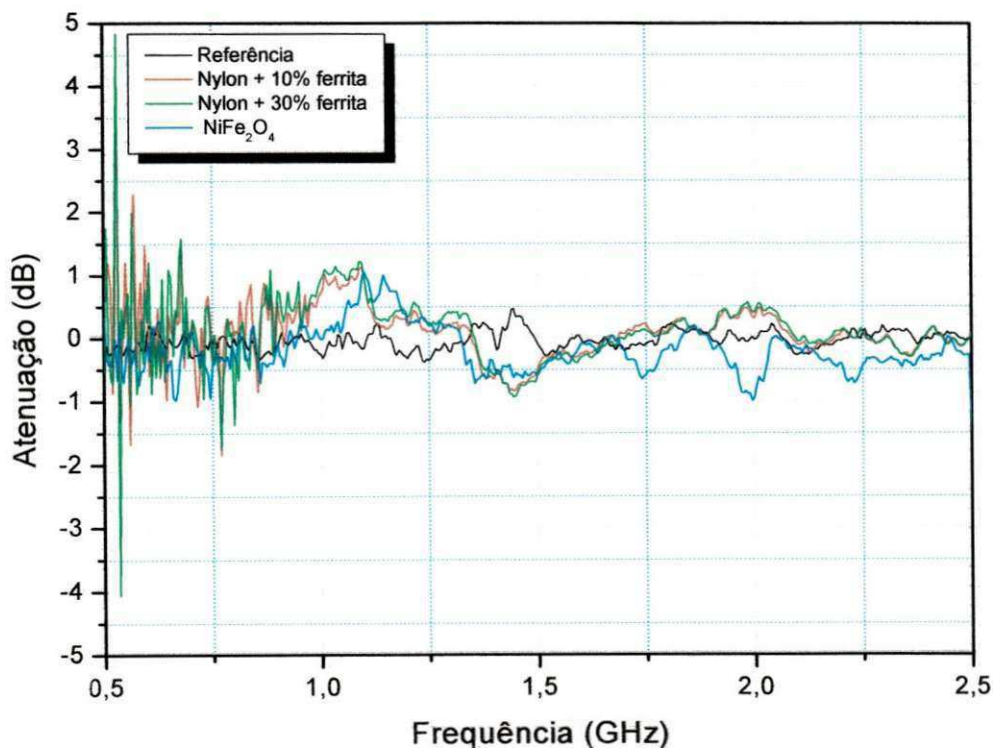


Figura 22 – Gráfico de atenuação da reflexão dos compósitos de poliamida 6 com 10% e 30% de ferrita NiFe₂O₄.

por **Guia de Ondas**. Polímeros, v. 9, nº 4, 1999.

RAMALHO, M. A. F.; COSTA, A. C. F. M.; MIOLA, E. J.; KIMINAMI, R. H. G. A.; SANTOS, C. O.; GAMA, L. **Análise estrutural e morfológica de nanopós de ferrita de níquel**. 51º CBC – Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador – BA, 2007.

RANE, K. S.; VERENKAR, V. M. S.; SAWANT, P. Y., **Hidrazine method of synthesis of Fe₂O₃ useful in ferrites preparation**; Journal of Materials Science Materials Electronics, v. 10, 1999, p. 133-140.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

RIBEIRO, G.L. - **“Militares, Antropologia e Desenvolvimento, Antropologia e Indigenismo”**, Brasília Jurídica, 1990.

RUBIM, J. C.; SOUSA, M. H.; SILVA, J. C. O.; TOURINHO, F. A. **Raman spectroscopy as a powerful technique in the characterization of ferrofluids**. Brazilian Journal of Physics, v. 31, p. 402-408, 2006.

SATTAR, A.A. **Effect of magnetic order on electrical properties of Mn-Zn ferrite single crystals**, Journal of Materials Science Letters, 15: 1.090-1.092, 1996.

SILVA, S. F. **Investigação experimental de características elétricas de materiais dielétricos para aplicações em microondas**. In: XVII Simpósio Brasileiro de Telecomunicações. Vila Velha – ES, 1999.

SILVA, V. J. **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo**. 2007. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SIMÕES, R.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. **Materiais absorvedores de radiação eletromagnética baseados em ferrita MnZn**. Revista Ciências Exatas, Taubaté, v. 12, nº 1, p.121-124, 2006.

SMITH, W.F. **Princípios de ciência e engenharia de materiais**. 3.ed. Amadora, McGraw-Hill de Portugal Ltda, 1998.

UFIMTSEV, P. Y. **Comments on Diffraction Principles and Limitations of RCS Reduction Techniques**. Proceedings of the IEEE, 84 (12): 1.828-1.851, dez./96.

VERMA, A ; MENDIRATTA, R.G ; GOEL, T.C. and DUBE, D.C. **Microwave**

6. CONCLUSÕES

Por meio dos resultados obtidos pôde-se concluir que:

- ✓ A obtenção da ferrita NiFe_2O_4 em grande escala para ser utilizada como carga em compósitos foi realizada com sucesso pelo método de síntese por reação de combustão em um recipiente de aço inox.
- ✓ Compósitos de poliamida 6/ferrita NiFe_2O_4 foram obtidos, os quais por difração de raios-X apresentaram picos de ferrita, com maior intensidade para a concentração da carga de 60 %. 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%, um maior número de partículas foi observado com aglomerados maiores, elevada porosidade e presença de defeitos tipo bolhas e/ou vazios.
- ✓ O pó da ferrita NiFe_2O_4 apresentou atenuação de -1dB para frequência de 2,0 GHz, com atenuação de 20,5% sendo um absorvedor de banda estreita. Nas demais frequências avaliadas, a atenuação foi inferior a -1dB.
- ✓ Nos resultados de análise eletromagnética, os compósitos de PA 6/ferrita NiFe_2O_4 não apresentaram atenuação na faixa de 0,5 a 2,5 GHz.
- ✓ A poliamida 6 pode ser utilizada como matriz para preparação de absorvedores, porém é necessário modificar as condições de mistura e prensagem.
- ✓ A ferrita NiFe_2O_4 , para frequência de absorvedor na telefonia celular apresentou resposta satisfatória para o propósito desse trabalho.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Avaliar carga de ferrita NiFe_2O_4 com partículas maiores, o que eleva a resposta da absorção;
2. Modificar as condições de processamento na preparação dos compósitos de poliamida 6/ ferrita de NiFe_2O_4 com concentração de 50% da carga;
3. Utilizar poliamida com massas molares diferentes da poliamida usada neste estudo;
4. Utilizar outras ferritas como cargas, possivelmente dopadas com metais de transição tipo, Zn, Cu, Co e Al.
5. Avaliar os compósitos em outras faixas de frequência. Por exemplo, de 2 a 18 GHz (faixa de aeronáutica).
6. Utilizar as técnicas de DSC para o controle da cristalinidade da poliamida 6.
7. Avaliar os compósitos de poliamida 6 com adição de cargas de ferrita e negro de fumo.
8. Utilizar o processo de Masterbatch para uma melhor dispersão da carga de ferrita com o polímero.
9. Modificar a matriz termoplástica para matriz elastomérica aditivadas com cargas de ferrita.
10. Utilizar outras matrizes termoplásticas, como por exemplo, polipropileno e polietileno, bem como, elastoméricas, tipo SBR.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, A. M. **Avaliação de materiais e dispositivos protetores à radiação não ionizante. Relatório técnico científico** (Centro de Pesquisa e desenvolvimento em Telecomunicações (CPqD)., 2006.

BALANIS, C.A. **Advanced Engineering Eletromagnetics**. Ed. John Wiley Sons, New York, 1997.

Banda S – Wikipédia, a enciclopédia livre. Disponível em: <[http://www.wikipedia.org/wiki/Banda S](http://www.wikipedia.org/wiki/Banda_S)>, Último acesso: julho de 2009.

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: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, 2008, Florianópolis. Anais do 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica: Associação Brasileira de Cerâmica, 2008. v. CDROM. p. 1-12.

BUCHANAN, R.C. **Ceramic Materials for Electronics- Processing, Properties and Applications**, 2.^a ed., 1991.

BOUSQUET-BERTHELIN, C.; CHAUMONT, D.; STUERGA, D., Flash microwave synthesis of trevorite nanoparticles, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 616-622, 2008.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2002,p. 589.

CHENG-HSIUNG, P.;CHYI-CHING,H;JUN,W.,et al. **Microwave- absorbing characteristics for the composites of thermal-plastic polyurethane (TPU)-bonded Ni-Zn-ferrites prepared by combustion synthesis method**. Materials Science and Engineering, B117, 2005, p.27-36.

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. **Influence of Calcination Temperature on the Morphology and Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrite Applied as an Electromagnetic Energy Absorber**. Journal of Alloys and Compounds, 2008.

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. **Ferritas Ni-Cu-Zn Preparadas pós Reação de Combustão: Síntese e Caracterização**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos - REMAP, v.2, 2002, p. 10-17.

COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização**. Cerâmica 49, 2003 p.133-140.

CULLITY, B. D. **Introduction to magnetic materials**. Addison Wesley, Publishing Company, 1972.

DIAS J. C.; MARTIN I. M.; NOHARA E. L.; REZENDE M. C. **Refletividade de Fótons Microondas por Tintas Poliuretânicas Aditadas com Ferritas de NiZn e MnZn**. Revista de Física Aplicada e Instrumentação, v. 18 p. 24-33, 2005.

Drible no radar, Revista Pesquisa Fapesp. Disponível em: <http://www.revistapesquisa.fapesp.br/extras>, Último acesso em: maio de 2009. v. 93, 2003, p.72.

ECONOMOS, G. **Magnetic Ceramics: I, General Methods**, J. American Ceramica Society, 38 (7), 1955.

EMERSON, W.H. **Eletromagnetic Wave Absorbers and Anechoic Chambers Through the Years**, IEEE Transactions on Antenas and Propagation, 21 (4): 484-488, jul./73.

ESGALHADO, H.; ROCHA, A. **Materiais plásticos para construção civil características e tipos de aplicação**. Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 2002.

FAIRWEATHER, A., ROBERTS, F. F., WELCH, A. J. E. **Ferrites**. Reports on progress in physics, n.15, 1952, p.142-172.

FOLGUEIRAS, L. C.; REZENDE, M. C. **Material absorvedor de radiação eletromagnética processado a partir de polímero condutor polianilina e tecido de fibra de vidro**, UNEM, 2006.

GASPARIM, A. L., **Comportamento mecânico de polímeros termoplástico para aplicação em engrenagem automotiva**. 2004. Dissertação (Mestrado em engenharia), PPGEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS.

GOLDMAN, A. **Modern Ferrite Technology**. Pittsburgh: Springer, 2006, p. 445.

HALLIDAY, D. & RESNICK, R. Física, v. 4, **Eletricidade e Magnetismo**, Trad. de Antonio Máximo R. Luz, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1984.

HIPPEL, A.R.V. **Dielectric Materials and Applications**, John Wiley, New York, 1954.

HU, J.; YAN, M. **Preparation of high-permeability NiCuZn ferrite**. Journal Zhejiang University Science 6B(6), p.580-583, 2005.

HUHEEY, J. E. **Química Inorgânica Princípios de Estrutura y Reactividad**. Editora Harla S.A., 1981.

INTERNATIONAL ENCYCLOPAEDIA OF COMPOSITES, v. 6, VHC Publishers, New York, 1991.

ISHINO, K.; NARUMIYA, Y., **Development of magnetic ferrites: control and application of losses**. Ceramic Bulletin, v. 66, n. 10, p. 1469-1474, 1987.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. **A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture Combustion**. Flame, v.40, 1981, p. 71-79.

JENN, D. C. **Radar and Laser Cross Section Engineering**, Washington: American Institute of Aeronautics, 1995.

KNOTT, E.F.; SCHAEFFER, J.F. & TULEY, M.T. **Radar Cross Section**, 2ª Ed., Artech House Inc., 1993.

KOHAN I. M. **Nylon Plastics Hanbook**. Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1995.

KUMAR, P. S. A. **Low temperature synthesis of $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ powder and its characterization**. Materials Letters, v. 27, p. 293-296, 1996.

KUNGLER, H.; ALEXANDER, L. In **"X-ray diffraction procedures"**, Wiley, New York, EUA, p. 495, 1962.

LANGE, F. F. Rockwell International Science Center, **American Ceramic Society**, v.67, p.83-89, 1989.

LEE, S. M.; **International Enciclopedia of Composites**. New York: VHC Publishers, v.6, 1991, p. 404-430.

LEITE, A. M. D. **Obtenção de poliamida 6 e de seus nanocompósitos com argila**. 2008 Dissertação) mestrado em engenharia de matérias, PPGCEMat, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

LI.Y., LIU,R., ZHANG,Z., XIONG,C., **Synthesis and characterization of nanocrystalline $Ba Fe_{9.6}Co_{0.8}Ti_{0.8}O_{19}$ particles**, Material Chemical Physical, v. 64,2000,p. 256-259.

LINHARES, D. M. S.; LANDGRAF, F. J. G.; JANASI, S. R.; GAMA, A. M.; J.C. Teixeira. **Medida de perdas magnéticas em ferritas de manganês zinco**. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2004, Aveiro. Anais XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2004, p. 1-16.

LOUER, D.; ROISNEL, T. **Dicvol91 For Windows**, Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.

MACÊDO, J. A. S. **Estudo teórico de absorvedores de microondas multicamadas de larga banda**, Relatório Técnico-Científico, 2006.

MARQUES, R.F.C. & VARANDA, L.C. **Materiais Magnéticos: propriedades, obtenção, aplicações tecnológicas**, 1998. (Monografia apresentada no Instituto de Química da UNESP, Araraquara).

McCURRIE, R. A. **Ferromagnetic Materials: Structure and Properties**. San Diego: Academic Press Limited, 1994.

OLIVEIRA, M., **Por dentro das nuvens**, Revista Pesquisa Fapesp. Disponível em: [http](http://www.fapesp.br), Último acesso em: abril 2009, v. 108, 2005, p.2.

PAULO, E. G., **Síntese e caracterização de ferritas de Níquel e Zinco nanocristalina por combustão, para aplicações em compósito elastomérico absorvedor de microondas**, 2006. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia metalúrgica e de materiais), COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

PAULO, E.G.; PINHO, M.S.; LIMA, C.R.; GREGORI, M.L. e OGASAWARA, T., **Compósitos de ferrita de Ni-Zn com policloropreno para utilização como materiais absorvedores de radar para a banda S**. Cerâmica, v. 50, nº314, 2004.

PAZ, R. A. **Efeito do peso molecular do nylon 6 no desenvolvimento de nanocompósitos**. 2008. (Dissertação), Mestrado em engenharia de matérias, PPGCEMat, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

PEREIRA, J.J.; SILVA, V.A.; NOHARA, E.L.; REZENDE, M.C. **Medidas do coeficiente de reflexão (S_{11}), na banda X, de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética à base de ferrita de MnZn**, 2006.

PINHO, M. S., **Materiais absorvedores de radiação eletromagnética em matrizes de policloropreno**, Tese de Doutorado, IMA-UFRJ, Rio de Janeiro, p. 550, 2002.

PINHO, M.S.; Lima, R.C.; Soares, B.G. e Nunes, R.C.R., **Avaliação do Desempenho de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética**