

ESTUDO MORFOLÓGICO E ESTRUTURAL DA INCORPORAÇÃO DO ESPINÉLIO $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ EM BORRACHA DE SILICONE

Verônica C. S. Diniz¹, José E. R. Silveira Júnior¹, A. D. S Costa Júnior¹, Ruth H. A. Kiminami¹, Ana Cristina F. M. Costa¹.

¹Universidade Federal de Campina Grande – Departamento de Engenharia de Materiais - Av. Aprígio Veloso, 882; Campina Grande – PB.

²Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Engenharia de Materiais - Rod. Washington Luís, km 235, São Carlos – SP.

edsonrjunior1@gmail.com

RESUMO

As ferritas Mn-Zn são materiais cerâmicos que possuem propriedades eletromagnéticas bem atrativas para o desenvolvimento das tecnologias das cerâmicas eletrônicas, elas apresentam a versatilidade de poderem ser manufaturadas com geometrias diferentes, e usadas na forma de ferritas policristalina (corpo sinterizado) ou de compósitos de ferrita (adição de pó em matriz apropriada). Neste trabalho estudou-se as características estruturais e morfológicas da incorporação de ferritas Mn-Zn em borracha de silicone. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura. Através dos resultados obtidos, observou-se a comprovação da presença das ferritas na borracha de silicone, que foram incorporadas com boa uniformidade dentro da matriz de silicone independente da composição utilizada.

Palavras-Chave: ferrita Mn-Zn, borracha de silicone, compósito.

INTRODUÇÃO

A estrutura da ferrita Mn-Zn é do tipo espinélio, que é essencialmente cúbica, com íons de oxigênio formando uma estrutura de rede cúbica de face centrada (CFC) com cátions divalentes magnéticos (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , entre outros) e não magnéticos (Zn^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , entre outros) ocupando os interstícios entre eles⁽¹⁾. As ferritas Mn-Zn são um dos materiais magnéticos mais amplamente utilizado devido às suas características magnéticas atrativas como, por exemplo, baixa perda de histerese e alta saturação magnética. As

aplicações destes materiais cerâmicos são bastante versáteis variando desde dispositivos utilizados em transformadores⁽¹⁾ às aplicações modernas na área de biomedicina^(2,3). Além disso um aumento na demanda para o desenvolvimento de ferrita Mn-Zn, especialmente para fins de absorção de eletromagnética tem ganhado destaque^(4,5).

Estes materiais apresentam a versatilidade de poderem ser manufaturados de formas diferentes, podendo ser utilizados na forma de ferritas policristalina (corpo sinterizado), ou em nanopartículas incorporadas em uma matriz polimérica apropriada, por exemplo, poliuretano⁽⁶⁾, epóxi⁽⁷⁾, parafina⁽⁸⁾ e borracha de silicone⁽⁹⁻¹¹⁾.

Dentre essas matrizes poliméricas propriedades do silicone que o torna um material de grande importância para os mais diversos setores industriais são: excelente estabilidade térmica, boa resistência à radiação ultravioleta, atividade superficial, boas propriedades umectantes, anti-fricção e lubrificidade, inércia hidrofóbica e fisiológica, estabilidade ao cisalhamento, excelentes propriedades dielétricas, baixa volatilidade em altos pesos moleculares e alta volatilidade em baixos pesos moleculares⁽¹²⁾.

Com base neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar as características estruturais e morfológicas das ferritas Mn-Zn incorporadas na matriz de borracha de silicone.

MATERIAIS E MÉTODOS

As ferritas $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com ($x= 0; 0,35; 0,5; 0,65$ mol de Zn) utilizadas na incorporação foram sintetizadas por reação de combustão, conforme metodologia descrita por Diniz et al., 2016⁽¹³⁾.

Para a preparação dos compósitos, a mistura das nanoferritas com a matriz de silicone foi realizada de forma manual por um período de 20 minutos. Em seguida a mistura foi colocada em um banho ultrassônico, modelo UltraCleaner 1450A, marca Unique®, por mais 20 minutos. Logo após, foi adicionado o agente de cura B em concentração de 1% em peso (2g), conforme recomendação do fabricante, e feita novamente a mistura manual por 5 minutos. A mistura em solução foi vertida sobre um substrato de vidro. O

mesmo foi depositado em uma estufa, à temperatura ambiente, até ocorrer a cura dos compósitos. Após a cura, os compósitos preparados foram identificados através dos códigos da Tabela I, sendo diferenciados por suas cargas de ferrita com diferentes proporções de Mn e Zn.

Tabela I - Códigos dos compósitos, mediante as cargas de ferrita utilizada.

Código	Composição da Carga
C0	MnFe ₂ O ₄ + Silicone
C35	Mn _{0,65} Zn _{0,35} Fe ₂ O ₄ + Silicone
C05	Mn _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄ + Silicone
C65	Mn _{0,35} Zn _{0,65} Fe ₂ O ₄ + Silicone

A determinação das fases presentes, cristalinidade e o tamanho de cristalito das amostras resultantes dos compósitos das ferritas Mn-Zn, foram determinados a partir dos dados de difração utilizando um difratômetro de raios-X BRUKER (modelo D2 PHASER, radiação Cu K α). O tamanho de cristalito foi calculado a partir do software DIFFRAC.EVA com base na linha de alargamento de raios-X d(101) mediante a deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer⁽¹⁴⁾. A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa.

Os espectros de FTIR das amostras estudadas foram coletados em forma de compósito, usando um espectrômetro Vertex 70 – Bruker, em comprimento de onda entre 4000 e 400 cm⁻¹. Os aspectos morfológicos das amostras foram analisados pelo método de microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca SHIMADZU, modelo Superscan SS-500.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra os difratogramas de raios-X das ferritas Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ (x = 0; 0,35; 0,5; 0,65 mol de Zn) incorporados na matriz de silicone

(compósitos). Pode-se observar, que para todos os compósitos as ferritas apresentaram uma única fase do tipo espinélio, que pôde ser confirmada através da ficha padrão cristalográfica JCPDF 74-2403, para o compósito C0 (nanoferritas incorporada ao silicone sem Zn presente na composição, $x = 0$) e a ficha JCPDF 89-7556 para os demais compósitos C35, C05 e C65 (nanoferritas Mn-Zn incorporadas ao silicone, com $x = 0,35; 0,5$ e $0,65$ mol de Zn). Todos os compósitos apresentaram picos bem definidos e elevada largura basal para todas as reflexões, indicando boa cristalinidade das amostras e suas características nanoestruturais. Os ruídos presentes nos difratogramas é devido ao silicone utilizado para a produção dos compósitos, porém, a presença do silicone, por se tratar de um material amorfo, não interferiu na formação da estrutura espinélio cúbica.

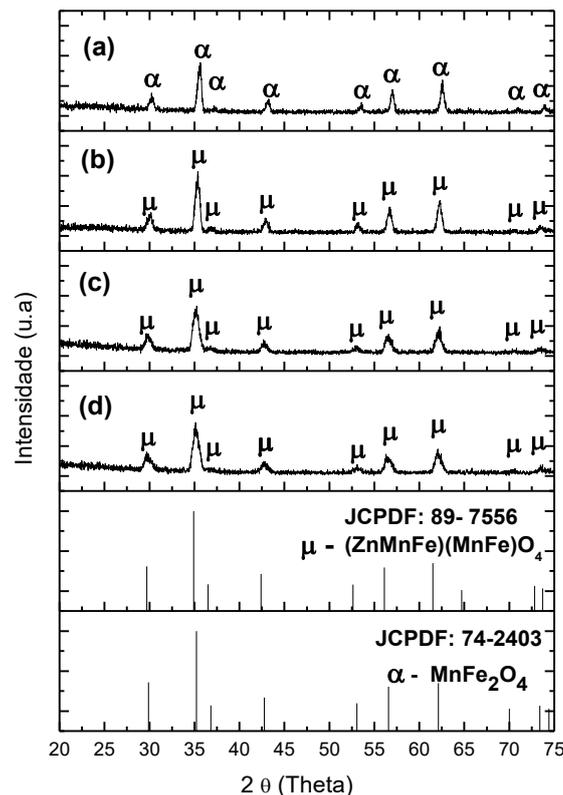


Figura 1 - Difratogramas de raios-X das amostras (a) C0, (b) C35, (c) C05, (d) C65 e fichas padrão das ferritas Mn-Zn (μ) e Mn (α), respectivamente.

A Tabela II apresenta os resultados da cristalinidade e do tamanho médio de cristalito para a família de planos $\{113\}$ do espinélio das nanoferritas

$Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$ mol de Zn) incorporados na matriz de silicone.

Tabela II - Cristalinidade, tamanho médio de cristalito para família de planos {113}, calculada a partir dos difratogramas de raios X.

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho médio de cristalito (nm)
C0	39	44
C35	50	30
C05	40	29
C65	43	37

Pode-se observar mediante os resultados dispostos na Tabela II, que a amostra C05 ($x=0,5$ mol de Zn^{2+}) apresentou um menor valor de cristalinidade em relação as outras duas amostras que contém Zn^{2+} em diferentes proporções (C35, $x=0,35$ mol de Zn^{2+} e C65, $x=0,65$ mol de Zn^{2+}), foi calculado uma diminuição do valor de cristalinidade de aproximadamente 20% quando comparado as amostras C35 com C05, demonstrando que o aumento do zinco proporcionou uma leve diminuição no valor da cristalinidade, porém não foi linear. A amostra que apresentou o melhor valor de cristalinidade foi a amostra C35, com 50% de cristalinidade em sua estrutura.

Em relação aos valores de tamanho médio de cristalito, verifica-se que a amostra C05 ($x=0,5$ mol de Zn^{2+}) apresentou o menor tamanho médio de cristalito, e o incremento de Zn^{2+} na composição da ferrita, resultou na diminuição do tamanho médio de cristalito, quando comparado as amostras de C0 até C05, representando uma diminuição de aproximadamente 34% quando. Porém, essa diminuição não foi linear, pois diminuiu de C0 até C05, seguido de um aumento quando comparado as amostras C05 e C65.

Os espectros na região do infravermelho das ferritas $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$) incorporadas em silicone, encontram-se ilustrados na Figura 2.

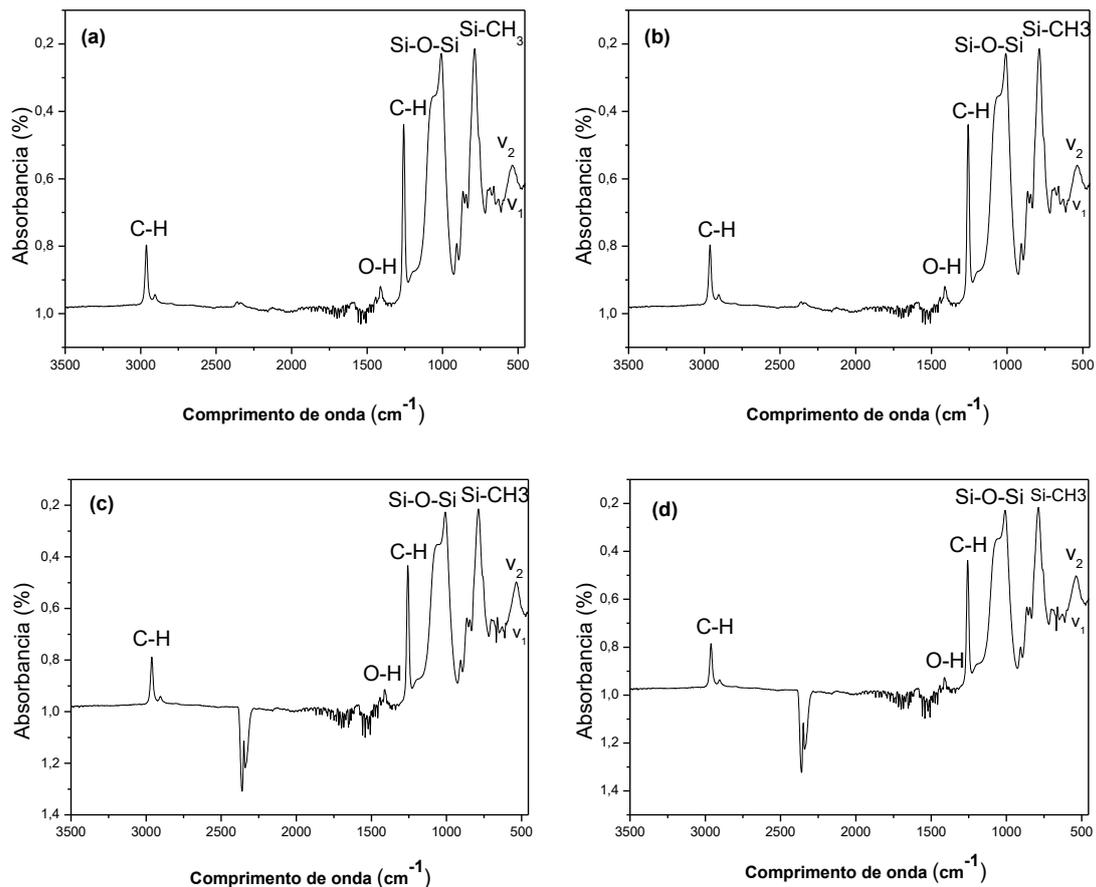


Figura 2 - Espectros na região do infravermelho das amostras (a) C0, (b) C35, (c) C05 e (d) C65.

De acordo com os espectros das amostras de compósitos, pode-se observar uma banda em aproximadamente 2900 cm^{-1} atribuída à vibração (C-H), outra banda de absorção por volta de 1400 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento do grupo O-H devido à água livre e/ou absorvida da carga, e as bandas características da vibração Si-O em aproximadamente 1200 cm^{-1} que pertencem à borracha de silicone. Foi possível observar duas bandas de vibrações dos íons bivalentes e trivalentes nos sítios tetraédricos e octaédricos na região de 590 e 455 cm^{-1} característico da estrutura do espinélio em todas as amostras. A primeira banda ν_1 (menos intensa) correspondente as vibrações nos sítios octaédricos, e a segunda banda ν_2 (mais intensa) que corresponde as vibrações nos sítios tetraédricos.

As Figuras 3 a 6 ilustram a morfologia das amostras de ferritas com composições $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$) incorporadas em borracha de silicone.

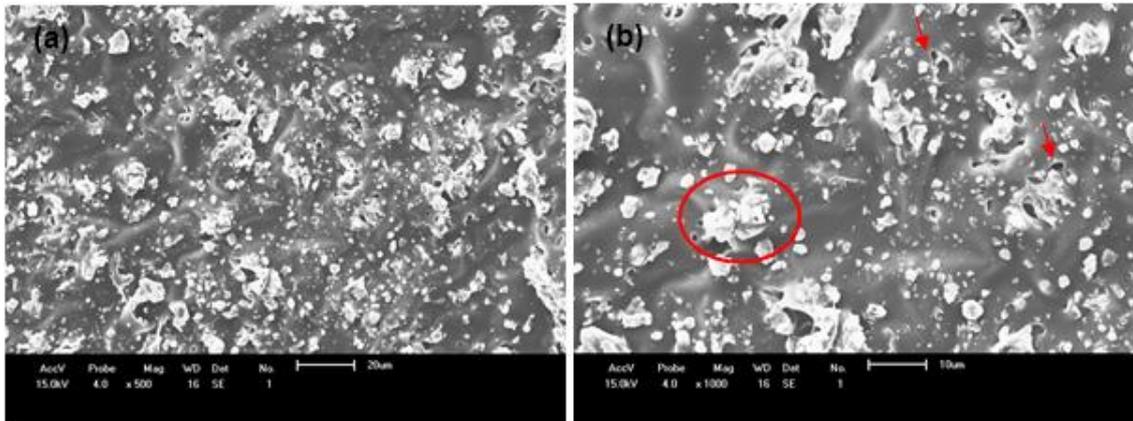


Figura 3 - Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn incorporada em borracha de silicone para amostra C0 com aumentos de (a) (500 x) e (b) (1000 x).

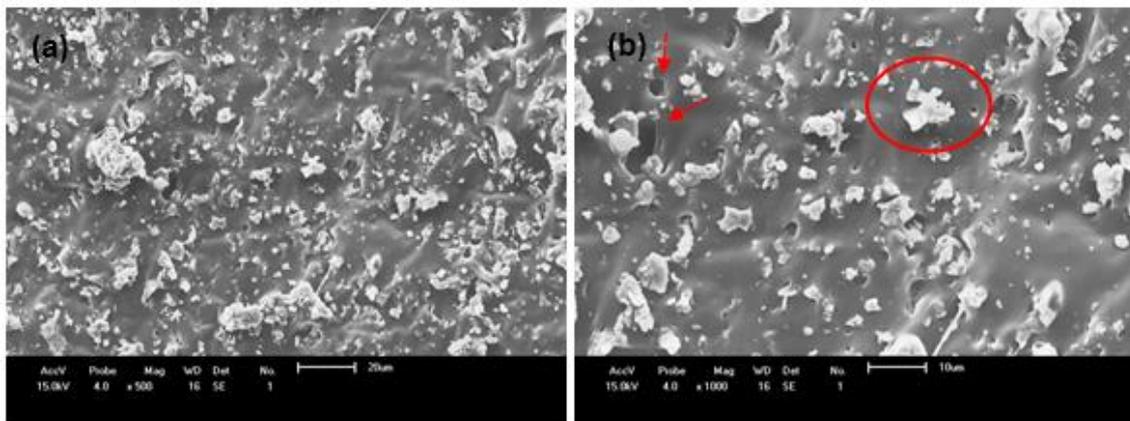


Figura 4 - Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn incorporada em borracha de silicone para amostra C35 com aumentos de (a) (500 x) e (b) (1000 x).

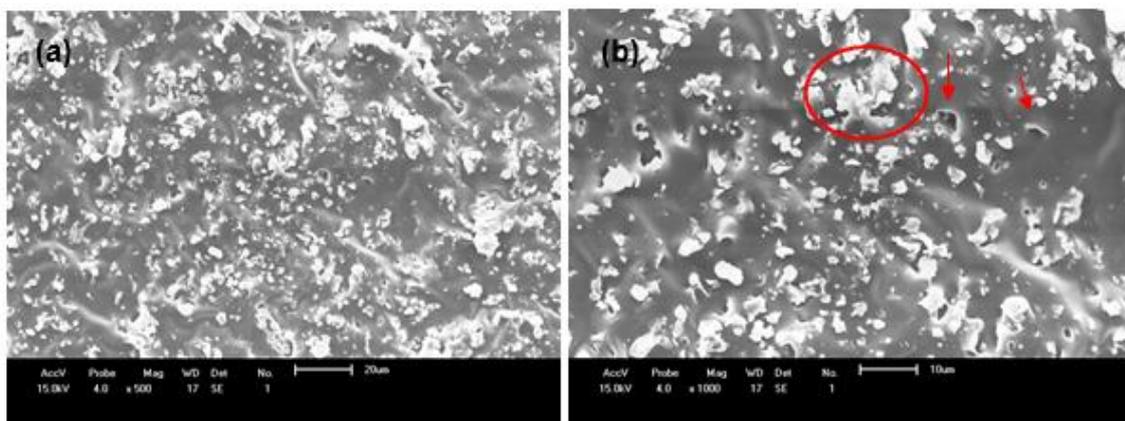


Figura 5 - Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn incorporada em borracha de silicone para amostra C05 com aumentos de (a) (500 x) e (b) (1000 x).

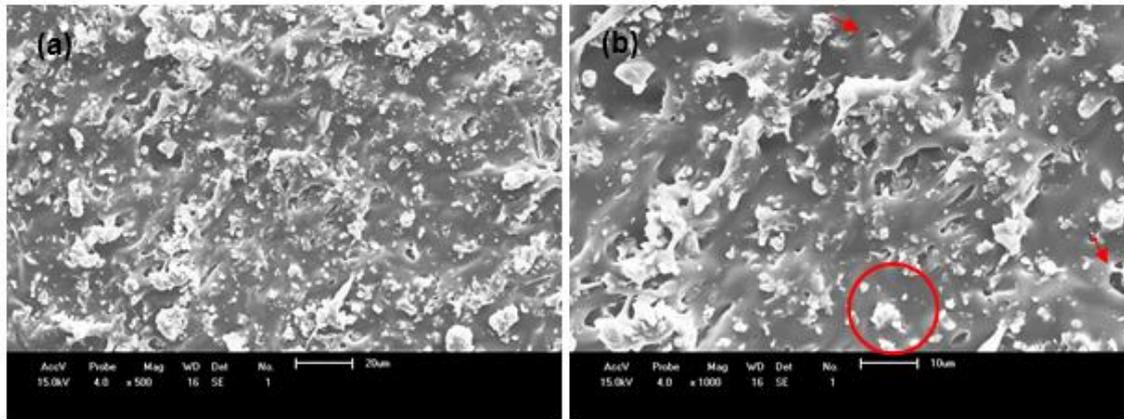


Figura 6 - Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn incorporada em borracha de silicone para amostra C65 com aumentos de (a) (500 x) e (b) (1000 x).

Por meio das fotomicrografias, pode-se observar aglomerados de partículas de ferrita Mn, para a amostra C0, e ferrita Mn-Zn para as demais amostras, dispersos na matriz de silicone, e algumas regiões com formação de grandes aglomerados devido, principalmente, a atração mútua das nanopartículas de ferritas, favorecendo a aglomeração com tamanhos superiores a 1µm, destacados nas Figuras.

As ferritas, de todas as composições, foram incorporadas com boa uniformidade dentro da matriz de silicone, pois não foi observado alterações significativas na morfologia dos materiais com a mudança na composição das nanoferritas. Além disso, há necessidade de um maior controle da mistura o que pode ter favorecido também para a presença de bolhas indicadas pelas setas.

CONCLUSÕES

A incorporação da ferrita Mn-Zn na matriz de silicone, mesmo sendo um material amorfo, não interferiu na formação do espinélio. As nanoferritas, independente da composição utilizada, foram incorporadas com boa uniformidade dentro da matriz de silicone.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES (Processo Nº: 23038.007104/2011-84; AUX PE – PNPD – 2490/2011) e ao CNPQ (Processo: 402029/2013-5 e Processo: 404395/2013-9).

REFERÊNCIAS

- (1) BEZERRA, M. J. O. S. *Síntese e caracterização da ferrita de MnZn obtida pelo método dos citratos precursores*. 2007. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN. Natal, 2007.
- (2) PAN, P. HU, D, ZHANG, S., TIAN, J., VOLINSKY. A.A. Mn–Zn soft magnetic ferrite nanoparticles synthesized from spent alkaline Zn–Mn batteries. *J. Alloys Compd*, v. 509, p. 3991–3994, 2011.
- (3) ZHANG, M. LIN, D., HUANG, J., ZHANG, J., XIAO, W., YU, H., ZHANG, L. The anti-hepatoma effect of nanosized Mn–Zn ferrite magnetic fluid hyperthermia associated with radiation in vitro and in vivo. *Nanotechnology*, v. 24, p. 255101–255109, 2013.
- (4) MARTINS, M.L., SAEKI, M.J., TELLING, M.T.F., PARRA, J.P.R.L.L., LANDSGESELL, S., SMITH, R.I., BORDALLO, H.N. Development and characterization of a new bio-nanocomposite (bio-NCP) for diagnosis and treatment of breast cancer. *J. Alloys Compd.*, v. 584, p. 514–519, 2014.
- (5) WEN-JIE, W., CHONG-GUANG, Z., QING-JIE, J. Fabrication and performance optimization of Mn–Zn ferrite/EP composites as microwave absorbing materials. *Chin. Phys. B*, v. 22, p. 128101–128105, 2013.
- (6) L. MIKHAILOVSKI, et al. International Conference on Currentless Spin-Electronics, Firsanovka. Hexaferrites for radio absorbing materials. Rússia: Moscow Power Engineering Institute, vol. 6, p. 3, 1997.
- (7) S. C. GUPTA, N. L. AGRAWA, Broad band thin sheet absorbers for S-; C-; X- and Ku-bands. *J. IETE*, v. 39, p. 197-200, 1993.
- (8) HARUN BAYRAKDAR. Complex permittivity, complex permeability and microwave absorption properties of ferrite–paraffin polymer composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323, p. 1882–1885, 2011.

(9) K.K. GUPTA, S.M. ABBAS, T.H. GOSWAMI, A.C. ABHYANKAR. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 362, p. 216-225, 2014.

(10) M.A. DARWISH, S.A. SAAFAN, D. EL- KONY, N.A. SALAHUDDIN. Preparation and investigation of dc conductivity and relative permeability of epoxy/Li–Ni–Zn ferrite composites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 385, p. 99-1061, 2015.

(11) MOAYAD H. F., SAHRIM H., MUSTAFFA H., ROZAIDI R., ABDUL H., AYMAN A., SIVANESAN A. Preparation, thermal, magnetic and microwave absorption properties of thermoplastic natural rubber matrix impregnated with NiZn ferrite nanoparticles. Composites Science and Technology, v. 96, p. 103-108, 2014.

(12) COSER, E., Caracterização da borracha de silicone utilizadas em isoladores para rede elétrica, 2009, 111f., Dissertação (Mestrado em engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

(13) Diniz, V. C. S., José E. R. S., Costa Júnior, A. D. S., KIMINAMI, R. H. A., Costa, A. C. F. M. Aplicação do método de Rietveld na caracterização estrutural do espinélio $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ sintetizado por reação de combustão. In: 60º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, São Paulo, SP, 2016 Anais 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, ABC, 2016, p.1-13.

(14) KLUNG, H.; ALEXANDER, L. X-ray diffraction procedures. Wiley. New York. EUA. 1962, p.491.

MORPHOLOGICAL AND STRUCTURAL STUDY OF THE INCORPORATION OF SPINEL $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ SILICONE RUBBER

ABSTRACT

The Mn-Zn ferrites are ceramic materials which have very attractive electromagnetic properties very attractive for the development of technologies of electronic ceramics, they have the versatility can be manufactured with different geometries, and used in the form of polycrystalline ferrite (sintered body) or a composite ferrite (adding powder suitable matrix). In this work we study the structural and morphological characteristics of incorporating Mn-Zn ferrites silicone rubber. The samples were characterized by X-ray diffraction, spectroscopy in the infrared region by Fourier Transform and scanning electron microscopy. Through the obtained results, there was evidence of the presence of ferrite in the silicone rubber, which have been incorporated with good uniformity within the silicone matrix independent of the composition used.

Keywords: Mn-Zn ferrite, silicone rubber, composite.