

SÍNTESE DE FILMES CONDUTORES COM FERRITA DE MANGANÊS OU DE ZINCO EM MATRIZ DE PMMA *

Flávio J. H. Tommasini Vieira Ramos¹
Lucas Galhardo Pimenta Tienne²
Maria de Fátima Vieira Marques³
Marcelo Henrique Predo da Silva⁴
Letícia dos Santos Aguilera⁵
André Ben-Hur da Silva Figueiredo⁶
Simone Izabel Vieira de Santana⁷

Resumo

O estudo desenvolvido foi realizado para produção de filmes poliméricos condutores, a partir da dispersão de partículas magnéticas de ferrita de manganês ($MnFe_2O_4$) ou ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$) na matriz polimérica de poli (metacrilato de metila) (PMMA), através da polimerização *in situ* do monômero de metacrilato de metila (MMA). O tipo de polimerização utilizado foi em massa, com a finalidade da obtenção de materiais que possibilitassem a fabricação de materiais para utilização em dispositivos.

Palavras-chave: Poli (metacrilato de metila; Polimerização; Ferrita de zinco; Ferrita de manganês.

SYNTHESIS OF MANGANESE OR ZINC FERRITE IN CONDUCTOR FILMS IN PMMA MATRIX

Abstract

The study was carried out by production of conductive polymer films from the dispersion of magnetic particles of manganese ferrite ($MnFe_2O_4$) or zinc ferrite ($ZnFe_2O_4$) in the polymer matrix of poly (methyl methacrylate) (PMMA) by polymerization *in situ* of the methyl methacrylate monomer (MMA). The type of polymerization used was in bulk, with the purpose of obtaining materials that enabled the manufacture of materials for use in devices.

Keywords: Poly (methyl methacrylate); Polymerization; Zinc ferrite; Ferrite of manganese.

¹ *Desenho Industrial – Projeto de Produto, Pós doutor, Pesquisador, setor de Ciência de Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - Brasil.*

² *Bacharel em Nanotecnologia, Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Aluno de mestrado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ), Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - Brasil.*

³ *Engenharia Química, Pós doutora, Professora, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ), Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - Brasil.*

⁴ *Engenheiro metalúrgico, Pós doutor, Professor, Seção de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

⁵ *Engenharia de Petróleo, Doutora, Pesquisadora, Seção de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

⁶ *Bacharel em Física, Doutor, Professor Associado, Seção de Engenharia Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

⁷ *Bacharel em Física, Doutora, Professora, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, diversas necessidades pela sociedade por materiais de tecnologia avançadas têm sido estudadas. O que pode tornar esses materiais mais funcionais, com desempenho mais efetivo, além das propriedades diferenciadas na produção de materiais e produtos inovadores. A elevada demanda por materiais com propriedades diferenciadas como resistência térmica, elétricas, magnéticas, e leveza tem tornado esse setor muito um grande atrativo para a elevada produção em pesquisas desses novos compósitos e nanocompósitos para produção de dispositivos inovadores com baixos custos de produção e processabilidade versátil [1].

Entre os materiais muitos estudados estão os nanocompósitos com materiais híbridos com componentes em dimensões nanométricas, e assim melhorar o desempenho dos compósitos tradicionais. Um dos materiais mais utilizados em matrizes poliméricas inovadoras com uma fase dispersa tem sido o poli (metacrilato de metila) [2]. Muitos estudos vêm diversificando esses nanocompósitos, cujas propriedades são distintas e dependentes dos tipos de cargas (natureza orgânica ou inorgânica) utilizadas através de muitos estudos pelo mundo [3]. A utilização de cargas com diferentes dimensões promove a obtenção de nanocompósitos com propriedades e aplicações diferenciadas [4]. Atualmente, a produção e facilidade de processamento com modificações de diversas características do polímero têm se tornado muito importantes e necessários para a indústria de inovação. As áreas de aplicação desses materiais poliméricos são muito abrangentes, como eletrônica, medicina, transporte, construção, aviação, na produção de bandagens, colas, fitas, tintas, anteparos antibalísticos (coletes, fuselagem, materiais contra detecção de radares), entre outros [5].

Entre as várias rotas para a produção de nanocompósitos são estudadas, as rotas que utilizam a polimerização em massa *in situ*. Essas técnicas podem possibilitar a produção homogênea dessas cargas magnéticas sob diversos meios em matrizes orgânicas [6]. A matriz polimérica mais utilizada com esse intuito são as produzidas com o polímero poli (metacrilato de metila) (PMMA), devido ao seu baixo custo, e propriedades termoplásticas intrínsecas. As características físicas e químicas cuja aplicação tornam muito rentáveis esse tipo de polímero estão a alta transparência, resistência térmica, boa processabilidade, boa replicagem de produção e versatilidade em suas aplicações, principalmente pelos métodos de litografia.

Entre algumas partículas condutoras têm aumentado os interesses por estudos com ferritas, do tipo ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$) e ferrita de manganês ($MnFe_2O_4$). O alto interesse ocorre em virtude do desenvolvimento de dispositivos com materiais condutores, com baixo coeficiente de expansão térmica, alta condutividade térmica e relativa resistividade elétrica [7].

A pesquisa da síntese de nanocompósitos com matriz polimérica de poli (metacrilato de metila) contendo nanopartículas ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$) e ferrita de manganês ($MnFe_2O_4$) dispersas na matriz orgânica pode auxiliar no avanço de dispositivos que possibilitem a produção de materiais nanocompósitos de alto desempenho de condução elétrica e dados, além das interações químicas, entres materiais com naturezas distintas, os quais podem possibilitar propriedades diferenciadas com as matrizes sintetizadas por polimerização em massa de poli (metacrilato de metila).

2 DESENVOLVIMENTO

Materiais e Métodos

Inicialmente, o monômero de metacrilato de metila (MMA), produzido pela Demotec, tipo 70, foi destilado. Após o processo, o material foi polimerizado pelo método de polimerização em massa, com a utilização de 20 ml do monômero, com 0,2g de peróxido de benzoíla produzido pela ALDRICH, com função de iniciador da síntese. A polimerização em massa dos compósitos ocorreu *in situ*, diferentes proporções da carga (0,1%; 0,25%; 0,5% e 1,0%), sendo elas ferrita de manganês ($MnFe_2O_4$) ou ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$). A fabricação das ferritas de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$ consistiu nas seguintes etapas, com o cálculo estequiométrico para determinação da quantidade de nitratos com $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ em glicina ($C_2H_5NO_2$) com pureza de 98,5%, da marca Aldrich.

Uma outra solução foi produzida em temperatura ambiente, sob diluição dos nitratos e da glicina em 10 mL, em solução de água destilada, sendo após aquecida em temperatura de 100°C para evaporação da água e início do processo de combustão.

Um processo de combustão foi realizado para queima do volume de material, com a finalidade da produção de uma espuma macerada mecanicamente manual. As partículas produzidas foram adicionadas ao sistema para polimerização.

A agitação do sistema foi constante, sob aquecimento em banho de silicone, na faixa de 80°C - 90°C. Em etapa posterior ocorreu o aumento da viscosidade no meio reacional, o qual o material vertido em placa de petri permaneceu por um período de 24h, em temperatura de 40°C, para a completa polimerização.

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um Varian Excalibur FT-Espectrômetro de infra-vermelho (IR), utilizando pastilhas de KBr. Os espectros foram obtidos de 500 a 4000 cm^{-1} , com 50 varreduras em 2 cm^{-1} de resolução.

A estabilidade térmica dos materiais foi analisada por análise termogravimétrica (TGA) para determinar a temperatura de degradação de início (T_{onset}) e a temperatura de degradação máxima (T_{max}) das amostras dos nanocompósitos produzidos. Todos os materiais, tanto o polímero PMMA e nanocompósitos foram analisados. A análise foi realizada na faixa de temperatura entre 30 - 700 °C, a uma taxa de 10 °C min^{-1} , sob atmosfera inerte de nitrogênio.

Os filmes do polímero puro e nanocompósitos foram analisados segundo Capacitância (pF), constante dielétrica ((pF/m)) e condutividade elétrica (S/M), dos respectivos materiais.

Resultados e discussões

O resultado de espectroscopia de infravermelho (FTIR) para o polímero de PMMA não indicaram uma polimerização efetiva da matriz de PMMA, um efeito diferente ao esperado durante a polimerização em massa. Entretanto para as os compósitos contendo proporções em 0,1%; 0,25% e 0,5% de partículas de $ZnFe_2O_4$ indicaram a incorporação das partículas à matriz desses nanocompósitos, diferente do compósito contendo 1% da nanopartículas. Ao contrário do polímero PPMA e nanocompósitos produzidos com as concentrações 0,1%; 0,25%; 0,5% e 1% foi possível a observação da incorporação pela matriz polimérica. Pela comparação entre os espectros do PMMA foi possível a observação das bandas de absorção referentes à matriz polimérica de PMMA e evidências da absorção referentes a ambas nanopartículas de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$. Os espectros com do PMMA

polimerizado foram possíveis a observação da presença das bandas nas regiões em 1723 cm^{-1} , referente ao estiramento do grupo carbonila (C=O), assim como as bandas nas regiões em 2995 e 2951 cm^{-1} referentes aos estiramentos C-H dos grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$, respectivamente. A região de absorção do polímero em 1062 cm^{-1} foi indicativa ao estiramento da ligação C-O. As bandas situadas em 1388 cm^{-1} e 754 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações do grupo α -metila, enquanto a região correspondente a 987 cm^{-1} foi atribuída a vibração que é característica à absorção de polímero PMMA, igualmente às bandas nas regiões 1062 cm^{-1} e 843 cm^{-1} . As bandas de absorção nas regiões referentes às nanopartículas de MnFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 podem ser observadas em 553 , 420 and 395 cm^{-1} , referentes à Fe–O, Mn–O e Zn–O, respectivamente. Devido as regiões de varredura do FTIR não foi possível a observação correspondente às ligações referentes aos determinados grupamentos funcionais. Segundo alguns autores, nesta região do espectro pode ser observada a presença de bandas que não são observadas no espectro da matriz polimérica pura. Através dos espectros dos nanocompósitos de PMMA contendo MnFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 foi possível observar que com o aumento do teor de nanocarga na matriz até a concentração de 0,5% em massa as bandas relativas ao polímero aumentaram a intensidades, respectivamente. Efeito contrário que foi observado com os nanocompósitos que possuíam concentração igual a 1%. Esse efeito pode indicar alguma influência das nanocargas na polimerização do PMMA, ou a aglomeração das cargas magnéticas em determinadas regiões diferentes de outras [8-9].

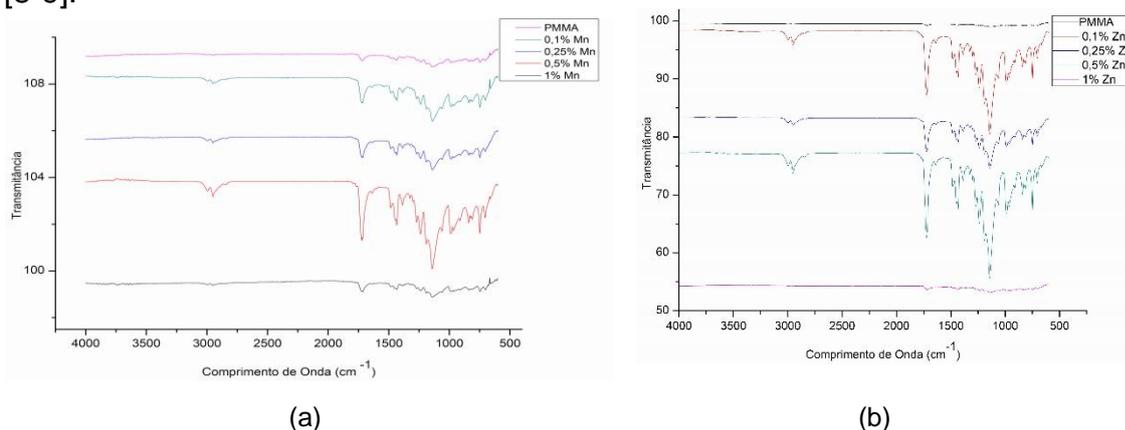
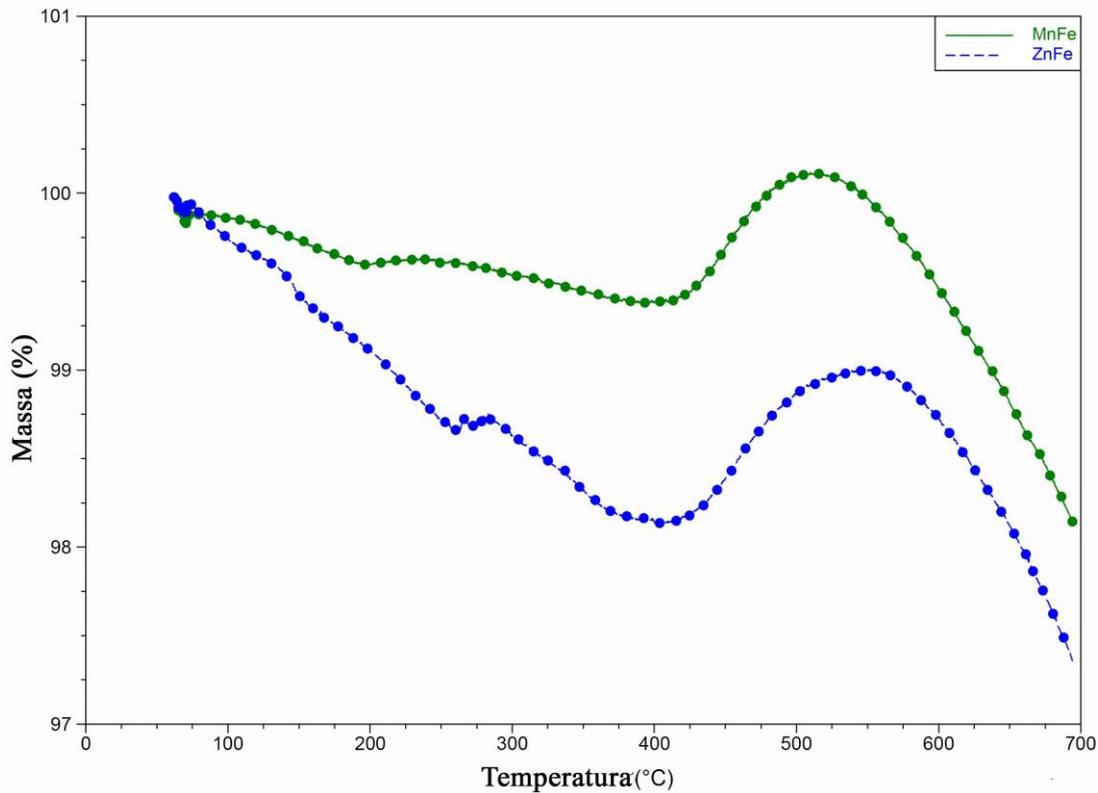


Figura 1. Espectrogramas de FTIR do PMMA puro e dos nanocompósitos de (a) MnFe_2O_4 e (b) ZnFe_2O_4 obtidos pela síntese.

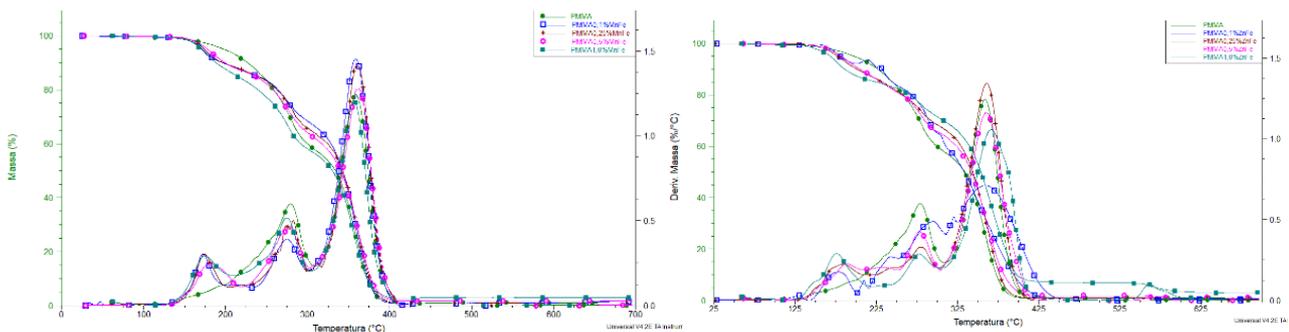
A análise termogravimétrica (TGA) da carga foi possível observar que ambas as partículas de óxido de ferro apresentaram comportamentos semelhantes, sendo as sínteses distintas (da ferrita de zinco e manganês). Além disso, o resíduo de ambos foi de aproximadamente de 96,5%. Enquanto a perda de massa até 125°C atribuída a umidade foi de 0,5%. As curvas termogravimétricas das cargas estão apresentadas na Figura 1. A taxas de aquecimento seguiram na faixa entre $50 - 700^\circ\text{C}$. Nenhuma transformação perceptível foi observada para ambos materiais. Para ambas partículas foi observado um decréscimo da porcentagem da massa, por volta da temperatura de 150°C , o que pode ser relacionada a perda de água interna aos cristais dos materiais. Na faixa de temperatura entre $400 - 700^\circ\text{C}$ foi observada uma possível transformação de fase das partículas de ambos tipos de ferritas, sendo evidente nas partículas de ferrita de zinco.

Figura 2. Termogramas obtidos pelo TGA das carga $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$.



Já o TGA e a DTG dos compósitos preparados em diferentes concentrações revelou 3 principais eventos térmicos relacionados a perda de massa dos grupos do PMMA. A temperatura máxima (T_{max}) no primeiro estágio de degradação foi indicada a aproximadamente $159^{\circ}C$, e pode ser descrita como perda de massa atingida durante a cisão das extremidades das cadeias insaturadas, enquanto o segundo passo mostrou T_{max} $275^{\circ}C$, alcançado devido à interrupção de ligações fracas cabeça-cabeça. Portanto, o terceiro estágio de degradação apresentou T_{max} em aproximadamente $366^{\circ}C$ que correspondem à ruptura das cadeias aleatórias de PMMA. Além disso, vale acrescentar que a amostra de PMMA sem partículas apresentou somente dois eventos térmicos (evento 2 e 3 a partir), mas o primeiro evento teve início equivalente ao começo do evento 1 dos compósitos e o pico relacionado ao evento 2 dos compósitos.

Figura 3. Termogramas obtidos pelo TGA e DTG dos compósitos de PMMA com a carga MnFe (a) e ZnFe (b).



As temperaturas de início de degradação e temperatura a qual a velocidade de degradação máxima está exibida na Tabela 1. Enquanto a porcentagem da perda de massa está presente na Tabela 2.

Tabela 1. Dados relacionados as porcentagens de perda de massa dos principais eventos térmicos obtidos pelo TGA e DTG dos compósitos.

Amostra	Umidade (%)	Evento 1 (%)	Evento 2 (%)	Evento 3 (%)	Resíduo (%)
PMMA	0,6	-	42,0	56,6	0,8
PMMA0,1%MnFe	0,6	14,0	17,4	67,4	1,7
PMMA0,25%MnFe	0,5	14,7	21,9	62,0	0,9
PMMA0,5%MnFe	0,4	12,4	24,3	61,1	1,7
PMMA1,0%MnFe	0,5	13,5	29,0	54,2	2,9
PMMA0,1%ZnFe	0,4	8,2	29,0	61,4	0,5
PMMA0,25%ZnFe	0,3	11,8	20,0	67,0	1,1
PMMA0,5%ZnFe	0,4	19,0	15,4	63,3	1,2
PMMA1,0%ZnFe	0,7	16,7	12,3	63,1	3,2

A umidade foi atribuída à perda de massa até 125°C.

É possível sugerir que a medida que se aumenta a concentração das partículas existe uma tendência em elevar a temperatura de degradação do material. O mesmo pode ser descrito para o evento 3 e o resíduo dos compósitos, ao aumentar em aproximadamente 10% de perda de massa e 2,4% da massa do resíduo. Essa influência já era esperada, em contrapartida o teor contendo 1% de nanocarga magnética dispersa na matriz do polímero exibiu resultado diferente, o qual a tendência para diminuição da estabilidade térmica foi observada uma ligeira diminuição.

Tabela 2. Dados relacionados as temperaturas dos principais eventos térmicos obtidos pelo TGA e DTG dos compósitos.

Amostra	Evento 1		Evento 2		Evento 3	
	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)
PMMA	-	-	246	281	339	359
PMMA0,1%MnFe	159	172	257	275	337	359
PMMA0,25%MnFe	161	174	262	282	342	360
PMMA0,5%MnFe	161	181	254	280	341	362
PMMA1,0%MnFe	158	173	256	276	337	357
PMMA0,1%ZnFe	174	197	248	269	330	362
PMMA0,25%ZnFe	159	183	271	281	338	361
PMMA0,5%ZnFe	165	187	269	281	337	362
PMMA1,0%ZnFe	158	176	263	280	343	367

Na Tabela 3. É possível observar que a medida que aumenta a concentração das partículas na matriz polimérica, a capacitância e a condutividade tendem a aumentar. As partículas sintetizadas com óxido de manganês exibiram condutividade superior. Enquanto as amostras produzidas pelo óxido de zinco obtiveram um maior aumento na constante dielétrica e capacitância. De acordo com os resultados de todas as amostras de nanocompósitos analisadas, o teor de nanocarga influenciou no comportamento das propriedades elétricas dos materiais,

os quais foram diferentes entre as nanopartículas, as quais obtiveram melhores eficiências dos materiais contendo MnFe_2O_4 dispersas na matriz orgânica em comparação a ZnFe_2O_4 para as propriedades elétricas analisadas.

Tabela 3. Dados relacionados as análises de capacitância, constante dielétrica e condutividade elétrica dos compósitos.

Amostra	Capacitância (pF)	Constante dielétrica (pF/m)	Condutividade (S/M)
PMMA	1,7	6,8	$2,4 \times 10^{-08}$
PMMA0,1%MnFe	2,7	4,4	$1,2 \times 10^{-08}$
PMMA0,25%MnFe	2,1	6,6	$2,8 \times 10^{-08}$
PMMA0,5%MnFe	1,9	7,9	$3,7 \times 10^{-08}$
PMMA1,0%MnFe	2,2	7,1	$3,1 \times 10^{-08}$
PMMA0,1%ZnFe	1,8	8,7	$3,6 \times 10^{-08}$
PMMA0,25%ZnFe	1,8	6,2	$2,5 \times 10^{-08}$
PMMA0,5%ZnFe	2,0	6,9	$3,0 \times 10^{-08}$
PMMA1,0%ZnFe	2,7	6,5	$3,5 \times 10^{-08}$

3 CONCLUSÃO

Os resultados das análises de FTIR não foram muito conclusivos, sendo somente observada as bandas das regiões de absorção respectivas ao polímero sintetizados em massa. Entretanto devido a faixa das regiões de análise $500-4000 \text{ cm}^{-1}$, não foi possível a observação da incorporação ou não de ambos tipos de ferrita pela matriz, pois a observação seria evidente somente em regiões abaixo da faixa de 500 cm^{-1} , como verificado em literatura.

Os resultados de termogravimetria mostrou um aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos contendo as nanocargas, assim como, uma possível mudança de fase das ferritas de zinco e manganês durante o aumento da temperatura até 700°C . O dados pertinentes a propriedade de condução elétrica mostraram a influência das nanopartículas incorporadas na matriz com o aumento do teor das cargas ao polímero, sendo mais eficiente nas ferritas de manganês.

Agradecimentos

Agradecimentos aos órgãos de fomento CAPES e CNPq, ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) e Instituto Militar de Engenharia (IME) pelo suporte nesse trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Araújo, Rafael S. ; Rezende, Claudinei C. ; Marques, Maria F. V ; Ferreira, Leonardo C. ; Russo, Pietro ; Emanuela Errico, Maria ; Avolio, Roberto ; Avella, Maurizio ; Gentile, Gennaro., Journal of Applied Polymer Science, v. 134, p. 1-10, 2017.
- 2 A. El-Zaher, Nabawia.; Melegy, Mohamed S.; Guirguis, Osiris W., Natural Science, v.6, p. 859-870, 2014.

- 3 Ozkaraoglu, E., Tunc, I. and Suzer, S. N. A. El-Zaher et al. (2009) Polymer, 50, 462-466.
- 4 Khanna, P.K., Singh, N. and Charan, S. (2007). Materials Letters, 61, 47254730.
- 5 Matsuyama, K. and Mishima, K. (2009). Journal of Supercritical Fluids, 9, 256-264.
- 6 S Sathish, B Shandar SHekar, Indian Journal of pure and applied physics, vol 52, 2014, 64-67.
- 7 JI Xiaoli, HAO Hui, WU Qide, ZHOU Bo, SUN Feng. Journal of Wuhan University of Technology-Mater, v22, n.4, 2007
- 8 Rathod, V.; Anupama, A.V.; Vijaya, R. K. Jali, V. M.; Sahoo, B. Correlated vibrations of the tetrahedral and octahedral complexes and splitting of the absorption bands in FTIR spectra of Li-Zn ferrites. Vibrational Spectroscopy, v.92, p.267-272, 2017
- 9 Naif Mohammed Al-Hada*, Halimah Mohamed Kamari*, Abdul H. Shaari, Elias Saion. Fabrication and characterization of Manganese–Zinc Ferrite nanoparticles produced utilizing heat treatment technique. Results in Physics, v.12, p.1821–1825, 2019.