



**Ministério da Educação
Universidade Federal da Grande Dourados Faculdade
de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química**



**INFLUÊNCIA DA FERRITA DE COBALTO (CoFe_2O_4) NA FORMAÇÃO
DA FASE β EM COMPOSTOS MAGNETOELÉTRICOS À BASE DE
POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF)**

Fabiano Moura Rubio

Orientador: Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero

Dourados – 2014



Ministério da Educação
Universidade Federal da Grande Dourados Faculdade
de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química



**INFLUÊNCIA DA FERRITA DE COBALTO (CoFe_2O_4) NA FORMAÇÃO
DA FASE β EM COMPOSTOS MAGNETOELÉTRICOS À BASE DE
POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF)**

Mestrando:

Fabiano Moura Rubio

Orientador:

Eriton Rodrigo Botero

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química, como
requisito para obtenção do título de
Mestre em Química.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Central da UFGD, Dourados, MS, Brasil

R896i Rubio, Fabiano Moura.
Influência da Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4) na formação da fase β em compósitos magnetoelétricos à base de Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) / Fabiano Moura Rubio – Dourados, MS : UFGD, 2014.
42 f.

Orientador: Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.

1. Ferrita cobalto – Química. 2. Compósitos magnetoelétricos. I. Botero, Eriton Rodrigo. II. Título.

CDD: 546



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Influência da Ferrita de Cobalto (CoFe₂O₄) na Formação da Fase β em Compósitos Magnetoelétricos à Base de PVDF.", de autoria de Fabiano Moura Rubio, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Ériton Rodrigo Botero

Prof. Dr. Ériton Rodrigo Botero (Orientador-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Adriana E. Carvalho

Prof^a. Dr^a. Adriana Evaristo de Carvalho
Membro Examinador (UFGD)

Daniele M. dos Santos

Prof^a. Dr^a. Daniele Mignolo dos Santos
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 25 de março de 2014

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, minha família, amigos, colegas de trabalho e orientador, pelo apoio, força, incentivo, companheirismo e amizade. Sem eles nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por esta oportunidade.

Ao meu orientador Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero, pela amizade, liberdade, paciência, orientação e confiança referente ao presente trabalho, além da indiscutível compreensão em momentos difíceis. Pela incrível pessoa que é, profissional e pessoal, a qual eu tenho grande admiração e respeito.

Aos amigos do mestrado Brunna Feitosa Farinelli, Cícera Maria da Silva, Eric Francisco Simão, Keila Batista Dias, Lis Regiane VizolliFavarin, UendinaraBilibio, Vanessa Peronico, pela enorme amizade, aprendizado, apoio e carinho.

Ao técnico Willian Falcon, pela disponibilidade e auxílio na execução de vários experimentos.

Agradeço aos grandes amigos Dayana Carolina Trombini, Lais Weber e Rafael Ciola pela força, ajuda, disponibilidade sempre que precisei e por não terem me deixado desistir, e de forma especial à Dayana pela parceria e companheirismo de muitos momentos alegres, difíceis, ao qual recebi muito apoio e força.

A Fabio Luiz Zabotto, que disponibilizou a Ferrita de Cobalto utilizada.

Aos amigos AlciléiaZanan, Erica Caroliny da Silva, Eva EmanuelyCarbonaro Sampaio, Jaqueline Alves, Juliana Aquino, Paulo Roberto da Silva, Priscila Esquivel, ThayceCrochato Franco, pelo companheirismo, por suportar meu mau humor, minhas chatices, parceria em festas, em tereré, obrigado por tudo.

Por fim agradeço meus pais e a minha avó. Obrigado mãe, pelo seu apoio incondicional ao longo deste processo de dissertação e de muitos outros. Obrigado por acreditar em mim, mesmo quando eu não acreditava. Você é minha fortaleza. Obrigado mãe, por tudo que você me deu e me ensinou. Obrigado pelo amor, pelo carinho e afeto.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DMA = dimetilacetamida

DMF = dimetilformamida

DRX = difração de raios X

FTIR = espectroscopia de infra-vermelho por transformada de Fourier

ME = efeito magnetoelétrico

MEV = microscopia eletrônica de varredura

MO = microscopia ótica

PVDF = poli fluoreto de vinilideno

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação dos valores da permissividade elétrica relativa de alguns materiais poliméricos.	14
Tabela 2 - Principais propriedades físicas de alguns materiais ferroelétricos.....	15
Tabela 3 - Tabela da relação da área do PVDF com a área da Ferrita de Cobalto	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do PVDF.	15
Figura 2 - Esquema representativo da Estrutura do Espinélio CoFe_2O_4	17
Figura 3 - Fluxograma de preparação da Ferrita de Cobalto pelo método Pechini.....	23
Figura 4 - Fluxograma de preparação dos filmes compósitos de PVDF dopados com CoFe_2O_4	24
Figura 5 - Fluxograma de síntese dos compósitos.....	25
Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura do pó de Ferrita de Cobalto obtido pelo Método de Pechini.....	27
Figura 7 - Perfil da difração de raios X da síntese das nanopartículas de CoFe_2O_4 pelo método Pechini.	28
Figura 8 - Espectros de infravermelho do centro da amostra (figura a) e laterais da amostra (figura b); sob a ação de um campo magnético permanente.	29
Figura 9 - Espectro de infravermelho da Ferrita de Cobalto	30
Figura 10 - Espectro de infravermelho do PVDF puro	31
Figura 11 - Compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 50°C e 5 horas e meia: a) branco; b) 10% CoFe_2O_4 ; c) 20% CoFe_2O_4	32
Figura 12 - Compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 50°C e 8 horas: a) branco; b) 10% CoFe_2O_4 ; c) 20% CoFe_2O_4	32
Figura 13 - Compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 50°C e 16 horas a) branco; b) 10% CoFe_2O_4 ; c) 20% CoFe_2O_4	32
Figura 14 - Compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 90°C e 5 horas e meia: a) branco; b) 10% CoFe_2O_4 ; c) 20% CoFe_2O_4	33
Figura 15 - Compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 90°C e 8 horas: a) branco; b) 10% CoFe_2O_4 ; c) 20% CoFe_2O_4	33
Figura 16 - Compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 90°C e 16 horas: a) branco; b) 10% CoFe_2O_4 ; c) 20% CoFe_2O_4	33
Figura 17 - Compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 120°C e 5 horas e meia: a) branco; b) 10% CoFe_2O_4 ; c) 20% CoFe_2O_4	34
Figura 18 - Compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 120°C e 8 horas: a) branco; b) 10% CoFe_2O_4 ; c) 20% CoFe_2O_4	34
Figura 19 - Compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 120°C e 16 horas: a) branco; b) 10% CoFe_2O_4 ; c) 20% CoFe_2O_4	34

Figura 20 - gráficos de porcentagem de fase β em função do tempo de secagem dos compósitos de PVDF e PVDF com Ferrita de Cobalto para distintas temperaturas de remoção do solvente: a) 50°C, b) 90°C e c) 120°C.	35
Figura 21 - Microscopia ótica dos compósitos de PVDF com 10% de Ferrita de Cobalto.....	37
Figura 22 - Microscopia ótica dos compósitos de PVDF com 20% de Ferrita de Cobalto.....	37
Figura 23 - Tabela da relação da área do PVDF com a área da Ferrita de Cobalto	38

RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo da influência da Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4) na formação da fase β em compósitos magneto elétricos à base de poli fluoreto de vinilideno (PVDF), variando o tempo de secagem e a temperatura de remoção do solvente. A Ferrita de Cobalto utilizada no presente trabalho apresenta o ferro no estado de oxidação +3 e o cobalto no estado de oxidação +2, e possui estrutura espinélio invertido. Os filmes de PVDF dopados com Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4) foram preparados pelo método de cristalização a partir da solução de PVDF com DMF, nas concentrações 10 e 20 % (m.m^{-1}) de ferrita em PVDF. As caracterizações foram realizadas por espectroscopia de infra-vermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica. Assim, foi estimada a porcentagem relativa de fase β e a identificação da incorporação dos dopantes na matriz polimérica. Os resultados experimentais mostraram que na matriz de PVDF dopada com Ferrita de Cobalto há um aumento na porcentagem de fase β em função da concentração de ferrita. Verificou-se também que a ação de um campo magnético constante criando uma anisotropia mecânica devido a interação com a Ferrita de Cobalto, não influencia significativamente na formação das fases da matriz polimérica. Através dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que o processo de dopagem com a Ferrita de Cobalto no PVDF é uma maneira eficaz, de se aumentar a concentração de fase β do polímero, já que é a fase desejada devido às aplicações tecnológicas como sensores e atuadores eletrônicos.

Palavras Chave: Compósitos Magnetoelétricos; PVDF; Ferrita de Cobalto.

ABSTRACT

This work presents a study of the influence of Cobalt Ferrite (CoFe_2O_4) in the formation of β phase in composite magneto electric the based poly vinylidene fluoride (PVDF), varying the drying time and solvent removal temperature. The cobalt ferrite used in this work presents the iron in the +3 oxidation state and cobalt in the +2 oxidation state, and has inverted spinel structure. The PVDF films doped Cobalt Ferrite (CoFe_2O_4) were prepared by the method of crystallization from the solution of PVDF in DMF in concentrations of 10 and 20% (mm^{-1}) of ferrite with PVDF. The characterizations were performed by infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and optical microscopy. It was therefore estimated the relative percentage of β phase and identifying the incorporation of dopants in the polymer matrix. The experimental results show that the PVDF matrix doped cobalt ferrite there is an increase in the percentage of phase β as a function of the concentration of ferrite. It was also found that the action of a constant magnetic field creating a mechanical anisotropy due to interaction with the Cobalt Ferrite not significantly influence the formation of the phases of the polymer matrix. The results obtained in this study, it is concluded that the process of doping with Cobalt Ferrite in PVDF is an effective way of increasing the concentration of β phase of the polymer, as is the desired phase due to technological applications such as sensors and electronic actuators.

Keywords: Composites magnetoelectrics; PVDF; Cobalt Ferrite.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Polímeros.....	15
1.2 Poli (Fluoreto de Vinilideno).....	16
1.3 Ferritas.....	17
1.4 Compósitos Magnetoelétricos.....	17
1.5 Método Pechini.....	18
2. OBJETIVOS.....	20
2.1 Objetivos Gerais.....	21
2.2 Objetivos Específicos.....	20
3.METODOLOGIA.....	21
3.1 Reagentes e Amostra.....	21
3.1.1 Reagentes.....	21
3.2 Equipamentos.....	21
3.2.1FTIR.....	21
3.2.2XRD.....	21
3.2.3 MEV.....	22
3.2.4MO.....	22
3.3 Procedimentos Experimentais para o preparo do compósito de PVDF com Ferrita de Cobalto.....	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1 Síntese de nanopartículas.....	27
4.2.Influência do Campo Magnético na síntese dos Filmes.....	28
5. CONCLUSÃO.....	39
6. REFERÊNCIAS.....	40

1. INTRODUÇÃO

1.1 Polímeros

No início dos anos 80 os polímeros orgânicos emergiram como uma nova classe de materiais para diversas indústrias, e depois em particular na área da eletrônica, é que desafiaram as tecnologias baseadas em materiais inorgânicos. Os estudos relativos às propriedades eletroativas eram quase exclusivamente limitados aos materiais inorgânicos, tais como o titanato de bário, titanato de zircônio, titanozirconato de chumbo, quartzo, silício, sulfato de cádmio, entre outros^[1]. A superioridade dos materiais poliméricos frente a estes reside na sua versatilidade e na possibilidade de fabricar dispositivos com formas e talhes bastantes singulares dependendo da aplicação para o qual se destinam.^[1]

Polímeros são materiais compostos por macromoléculas cujas cadeias são formadas pela repetição de uma unidade básica chamada mero. São compostos químicos de pesos moleculares elevados, constituídos pela associação de muitas moléculas pequenas (monômeros), iguais ou de vários tipos diferentes, unidas às outras por ligações covalentes de várias reações de adição ou condensação (substituição) consecutivas.^[2]

Os polímeros oferecem vantagens quando comparado com os materiais inorgânicos:^[1]

- São leves, flexíveis e robustos.
- São obtidos na forma de filmes finos ou ultra finos, fibras ou mesmo como cristais líquidos.
- São facilmente transformados na configuração desejada.
- As suas propriedades físicas podem ser controladas num amplo intervalo, através de apropriadas modificações químicas.
- Alguns são biocompatíveis.

Contudo os materiais poliméricos possuem algumas desvantagens como a baixa temperatura de fusão o que restringe algumas aplicações potenciais destes materiais^[1].

Até os anos 70, os materiais poliméricos, principalmente os polímeros termoplásticos, possuíam muitas aplicações na área elétrica e eletrônica como materiais de excelente isolamento elétrica, devido à sua elevada resistividade elétrica combinada com a sua facilidade de processamento.^[3]

Essa história começou a mudar quando em 1976 no Instituto de Tecnologia de Tóquio, na tentativa de sintetizar o poliacetileno (pó preto) através da polimerização do monômero acetileno utilizando um catalisador do tipo Ziegler-Natta, um estudante do Professor H.

Shirakawa obteve um filme com brilho metálico, característica bem diferente das então conhecidas. Caracterizando esse filme prateado, foi observado que o mesmo possuía (mesmo que fracamente) características de um semicondutor. [1,3,4]

Em 1977, Shirakawa juntamente com A.J. Heeger e A.G. Macdiarmid, na Universidade da Pensilvânia, observaram que o tratamento (dopagem) do poliacetileno com I_2 , Cl_2 e ou Br_2 produziam filmes dourados com valores de condutividade elétrica bilhões de vezes maiores que o obtido com o material não dopado. Assim, tornou-se possível obter materiais poliméricos que têm a sua condutividade elétrica aumentada muitas vezes com a dopagem química. [5,6,7] Desde então, a pesquisa nessa área teve grande avanço e outros polímeros intrinsecamente condutores estão sendo sintetizados (como o PVDF com dopantes). [5]

Para além dos copolímeros de vinilideno (VDF) com trifluoretileno, TrFE, o poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, destaca-se dos restantes materiais poliméricos pela elevada permissividade relativa que apresenta, por ser inerte quimicamente e por possuir propriedades mecânicas atraentes para determinadas aplicações. A Tabela 1 apresenta o valor da permissividade elétrica relativa para alguns materiais poliméricos. [8,9]

Tabela 1 – Comparação dos valores da permissividade elétrica relativa de alguns materiais poliméricos [9].

Polímero	ϵ'_r (1kHz)
Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF	8-13
Poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno) – P(VDF-TrFE)	15-20
Polipropileno – PP	2.2
Politereftalato de etileno – PET	3.5
Policarbonato – PC	2.9
Poliestireno – PS	2.8

A tabela 2 apresenta algumas das principais propriedades físicas de vários materiais comparativamente com os do PVDF (densidade (ρ), permissividade relativa (ϵ_r), coeficiente piezoelétrico (d_{31}), coeficiente piroelétrico (p) e coeficiente de acoplamento eletromecânico (k)). [10]

Tabela 2 – Principais propriedades físicas de alguns materiais ferroelétricos^[10].

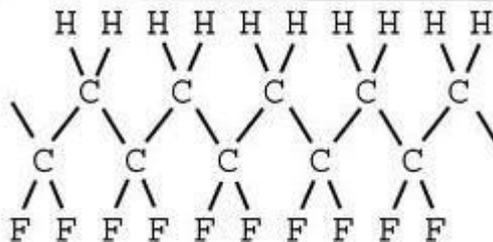
Material	ρ (g.cm ⁻³)	ϵ'_r (1kHz)	d_{31} (pC.N ⁻¹)	p (mC.m ⁻² K ⁻¹)	k (%)
PVDF	1,76	8-13	20	40	6
P(VDF-TrFE)	1,9	15-20	15-30	30-40	20
Nylon 11	1,1	4	3	3	---
PZT-5	7,75	700	171	60-500	34
BaTiO ₃	5,7	1700	78	200	21
Quartzo	2,86	4,5	2	---	9

1.2 Poli(fluoreto de vinilideno)

O PVDF tem sido extensivamente estudado devido as suas atrativas propriedades piro e piezoelétrica (quando se apresenta predominantemente na fase β) bem como por sua flexibilidade, excelente processabilidade, estabilidade química e resistência mecânica^[11].

O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero semicristalino contendo fase amorfa e fase cristalina, que por sua vez se apresenta em fases α , β , γ e δ ^[11].

No PVDF cada unidade de monômero (CH₂-CF₂) possui dois momentos de dipolo, um por CF₂ e outro devido a CH₂^[12]. A Figura 1 representa a estrutura do PVDF.

Figura 1 – Esquema da estrutura do polímero PVDF.^[13]

A fase β é a mais desejável em importantes aplicações tecnológicas como sensores e atuadores. Filmes do PVDF na fase β para aplicações como elemento eletroativo são comumente obtidos pelo estiramento mecânico uni ou biaxial de filmes originalmente na fase α , com razão de estiramento entre 3-5 e temperaturas inferiores a 90 °C^[14].

O PVDF caracteriza-se por apresentar excelentes propriedades elétricas, como a piezoeletricidade, ferroeletricidade e alta condutividade elétrica quando comparado com outros polímeros termoplásticos^[15]. A origem destas propriedades elétricas está no fato do PVDF apresentar uma polarização elétrica espontânea devido ao momento dipolar intrínseco que se forma pela posição dos átomos de hidrogênio e flúor ao longo da cadeia principal^[16].

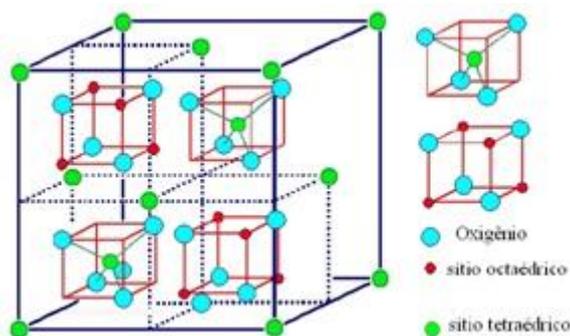
Gregório Filho^[17] demonstrou que a cristalização do PVDF por solução em DMA pode ocorrer em qualquer das três fases, α , β , γ , ou ainda em uma mistura delas. A fase predominante é determinada pela temperatura e pelo tempo em que o processo ocorre. Temperaturas inferiores a 70° C resultam na fase β . Com o aumento da temperatura as fases α e β coexistem, e a porcentagem volumétrica relativa de α aumenta com a temperatura, predominando acima de 120°C. A fase γ só é formada, em quantidade suficiente para ser observada por espectroscopia do infravermelho, acima de 165°C e após um longo tempo de cristalização (superior a 10 h). Tempos inferiores resultam predominantemente na fase α , cristalizada durante o resfriamento da amostra^[17].

1.3 Ferritas

As ferritas são cerâmicas ferrimagnéticas, agrupadas, de acordo com a sua estrutura cristalina, nas classes espinélio, hexagonal e granda^[18]. As ferritas da classe espinélio, como as que são usadas nesse trabalho, incluem óxidos, principalmente sulfetos de fórmula molecular AB_2X_4 (A, B= cátions metálicos; X= O, S). Os óxidos contendo cátions di- e trivalentes são os mais importantes como materiais magnéticos^[18]. As ferritas são representadas pela fórmula química $Me^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ ou $MeO.Fe_2O_3$, onde Me é um metal de transição, geralmente do grupo do ferro (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}).^[19]

A Ferrita de Cobalto é um material magnético que tem uma alta coercitividade, magnetização de saturação moderada, alta performance eletromagnética e fotomagnetismo^[20]. Além disso, apresenta alta temperatura de Curie (520 °C), excelente estabilidade química, dureza mecânica, resistência ao desgaste e isolamento elétrico^[21]. Comparado a partículas de tamanho micrométrico convencionais, a ferrita de cobalto exibe propriedades magnéticas, luminescentes e mecânica superiores. Essas propriedades a fazem candidata promissora a gravações em discos digitais de alta densidade, fluídos magnéticos, condutores magnéticos de fármacos, aparelhos de microondas, dispositivos magnético-óticos, sensores, aplicações de alta frequência e catálise^[22].

A Ferrita de Cobalto é descrita por um arranjo cúbico de íons oxigênio com os cátions metálicos distribuídos em sítios octaédricos e tetraédricos (Figura 2). A ocupação dos sítios depende do tipo de cátion, do método de preparação e das condições de tratamento térmico. A $CoFe_2O_4$ apresenta estrutura de espinélio invertido ou parcialmente invertido^[18,19].

Figura 2 – Esquema representativo da estrutura espinélio invertido da CoFe_2O_4 .^[18]

O momento magnético calculado da Ferrita de Cobalto é 3, e o experimental é 3,9^[23]. A magnetização de saturação da Ferrita de Cobalto é máxima para a temperatura de 0 K e diminui gradualmente com o aumento da temperatura. Na temperatura de Curie (T_C), a magnetização de saturação cai abruptamente para zero; acima de T_C , que para a Ferrita de Cobalto é 793 K, o material passa a apresentar um comportamento paramagnético^[23].

Nanopartículas de Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4) são superparamagnéticas, ou seja, podem se comportar como materiais paramagnéticos submetidos a temperaturas acima da temperatura de Curie (temperatura limite para que o material mantenha-se ferromagnético), apresentando acentuadas propriedades magnéticas^[24].

Entre os vários materiais de ferrita, a Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4) tem atraído considerável atenção devido às propriedades notáveis, como alta coercividade, magnetização de saturação moderada juntamente com uma boa dureza mecânica e estabilidade química^[25].

Devido às suas propriedades magnéticas particulares, nanocompósitos de Ferrita de Cobalto tem uma vasta aplicação tecnológica, dentre elas podemos destacar: dispositivos de estocagem magnética, carregador de fármacos, imagem por ressonância magnética e devido à sua dureza magnética, é uma forte candidata para o uso em gravações de alta densidade^[26].

1.4 Compósitos Magnetoelétricos

Materiais multiferróicos são aqueles caracterizados pela presença de duas ou mais ordens ferróicas (ferroeletricidade, ferromagnetismo ou ferroelasticidade), para um mesmo intervalo de temperatura.^[27] Este grupo de materiais, por apresentar novos efeitos advindos do acoplamento entre diferentes ordens ferróicas, tem tido crescente interesse tecnológico, na aplicação em novos dispositivos multifuncionais.^[27] A interação entre as diferentes ordens

ferróicas gera, nos materiais multiferróicos, novas propriedades como, por exemplo, o efeito magnetoelétrico (ME), em sistemas que apresentam ferroeletricidade e ferromagnetismo, simultaneamente, num mesmo intervalo de temperatura.^[27] Nesses sistemas, a resposta magnetoelétrica é caracterizada pela indução de polarização elétrica por meio da aplicação de um campo magnético externo, e/ou pela indução de magnetização quando aplicado sob o material um campo elétrico.^[28] Sendo assim, materiais multiferróicosmagnetoelétricos possuem as aplicações potenciais de materiais ferroelétricos e ferromagnéticos, somadas as propriedades oriundas do acoplamento magnetoelétrico. Exemplos interessantes para o uso de tais materiais são elementos de memória magnética controlável por campo elétrico, assim como o desenvolvimento de novos sensores de campo magnético.^[27] Uma das mais importantes aplicações tecnológicas dos materiais magnetoelétricos é a gravação magnética.

Na busca por novos materiais que apresentassem efeito magnetoelétrico, Van Suchtelen propõe em 1972 a utilização de materiais compósitos para a obtenção do efeito magnetoelétrico. Neste caso, o efeito magnetoelétrico é resultado do acoplamento mecânico entre fases piezoelétricas e fases ferromagnéticas (ou magnetostrictivas), que separadamente não apresentam o efeito magnetoelétrico. Em sistemas compósitos, materiais multiferróicosmagnetoelétricos têm se mostrado interessantes, do ponto de vista tecnológico e científico, e têm sido intensamente investigados após a década de 90, por apresentarem características multifuncionais e altos coeficientes magnetoelétricos (várias ordens de grandeza superior aos monofásicos), principalmente a temperatura ambiente. Também os materiais compósitos magnetoelétricos têm a vantagem de que parâmetros como estequiometria, fases constituintes e/ou microestrutura podem ser sintonizados para a otimização da resposta magnetoelétrica.^[27]

A procura por estes tipos de materiais é essencialmente guiada pela perspectiva de se poder vir a controlar a sua distribuição interna de carga através da ação de um campo magnético aplicado ou, alternativamente, os seus spins através de um campo elétrico, e assim permitir o desenvolvimento de novas formas de dispositivos multifuncionais^[29]. Acoplamentos MEs de elevada magnitude são então essenciais quando se pretende estes materiais em aplicações eficientes^[29].

1.5 Método Pechini

O método Pechini, também chamado método dos precursores poliméricos, envolve a capacidade que alguns ácidos orgânicos hidrocarboxílicos possuem para formação de quelatos com a maioria dos cátions. Quando um álcool polihídrico é adicionado aos quelatos, sob aquecimento e agitação, ocorre a formação de um éster devido à condensação entre o álcool e o quelato ácido. O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos cátions metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase desejada. A reação química de quelação pode ser descrita considerando a habilidade de certos ácidos carboxílicos (como o ácido cítrico, ou o láctico, ou ainda o tartárico) para formar ácidos polibásicos quelantes com vários cátions de elementos como o titânio, zircônio, cromo, chumbo, cobalto, níquel, etc. As fontes de cátions metálicos podem ser acetatos, carbonatos, nitratos, hidróxidos, etc. O ácido cítrico é o mais utilizado no processamento de materiais cerâmicos^[30]. A síntese das nanopartículas de Ferrita de Cobalto foi baseada no método de Pechini, por ser o mais empregado na literatura quando se trata da síntese de pós nanoparticulados, com integridade estequiométrica e unifásicos.^[28, 31, 32]

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Sintetizar e caracterizar compósitos de Poli (Fluoreto de Vinilideno) – PVDF – com Ferrita de Cobalto. Verificar a influência do dopante (Ferrita de Cobalto) na formação da fase β no polímero(PVDF).

2.2. Objetivos Específicos

- Síntese dos pós cerâmicos de Ferrita de Cobalto pelo Método Pechini.
- Caracterização dos pós cerâmicos, utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e difração de raios X.
- Caracterização dos compósitos, utilizando as técnicas de FTIR e microscopia ótica.
- Síntese dos compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto variando as condições de remoção dos solventes.

3.METODOLOGIA

3.1 Reagentes e Amostras

3.1.1 Reagentes

A síntese da Ferrita de Cobalto foi realizada a partir do óxido de cobalto – CoO (Aldrich, pureza 99%), nitrato de ferro III nonohidratado – Fe(NO₃)₃.9H₂O (Vetec, PA), etileno glicol – C₂H₆O₂ (Vetec, pureza 99,5%), ácido cítrico – C₆H₈O₇ (Nuclear-Casa da Química, pureza 99,5%) e etanol – C₂H₆O (Vetec, pureza 99,8%).

Sintetizou-se os compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto, a partir da mistura de PVDF, no estado sólido, dissolvido em DMF (Dimetilformamida – C₃H₇NO) Vetec, pureza 99,8%.

A Ferrita de Cobalto utilizada foi disponibilizada por Fabio Luis Zabotto e foi sintetizada pelo método convencional mistura de óxidos.^[27]

3.2 Equipamentos

3.2.1 FTIR

As análises de espectroscopia de infra-vermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram feitas em um equipamento da marca Jasco, FT/IR-4100, à temperatura ambiente diretamente sobre os filmes. Para essas análises, utilizou-se medidas de 128 ciclos com resolução de 2,0 cm⁻¹ na região de 4000 a 400 cm⁻¹ (embora o tratamento foi realizado de 700 a 900 cm⁻¹ onde tem-se as bandas características das fases do PVDF).

3.2.2XRD

As análises de raios X foram feitas a temperatura ambiente, usando a radiação CuK_α em colaboração com a Universidade de São Paulo, Campus São Carlos, no grupo de Cristalografia. A identificação das fases foi realizada por comparação com os dados padrões do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.2.3MEV

As análises de MEV foram feitas em colaboração com o Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, sob supervisão da Profa. Dra. Ducinei Garcia.

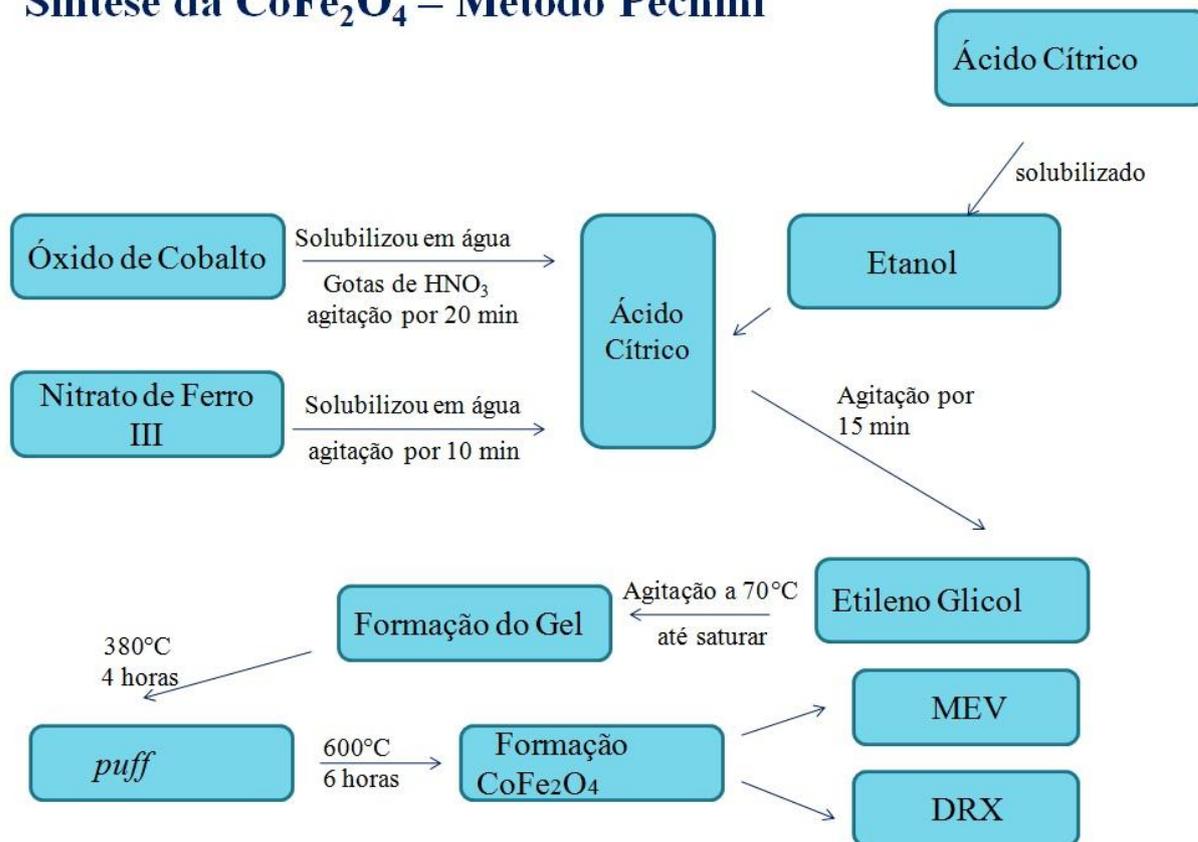
3.2.4MO

As análises de microscopia óptica foram feitas em um microscópio biológico trinocular, da marca OPTON, modelo TIM-108, usando resolução de 065, diretamente sobre pedaços dos filmes.

3.3 Procedimentos Experimentais para o preparo do compósito de PVDF com Ferrita de Cobalto

Na síntese da Ferrita de Cobalto, o ácido cítrico foi solubilizado em etanol, em um béquer, nas proporções (1:4_(m/m)), sob agitação, a temperatura ambiente. O óxido de cobalto, na concentração (3 mol/L), foi solubilizado em água, com gotas de HNO₃, sob agitação à 70°C, por 20 minutos. O nitrato de ferro III foi solubilizado em água, sob agitação por 10 min. Misturaram-se a solução de óxido de cobalto e nitrato de ferro III. À mistura da solução óxido de cobalto com nitrato de ferro III foi adicionado etileno glicol (~2mol/L), sob agitação a 70°C até saturação e formação do gel.

O gel foi tratado termicamente (primeira temperatura) por 380°C por 4 horas, de onde se retirou um pó, chamado de *puff*; que foi calcinado a 600°C por 6 horas, para a formação da fase CoFe₂O₄. Com esse material, fez-se a difração de raios X (para análise das fases) e microscopia eletrônica de varredura (para análise qualitativa do tamanho médio de grão e distribuição). A Figura 3 mostra o fluxograma de preparo da Ferrita de Cobalto.

Figura 3 – Fluxograma de preparação da Ferrita de Cobalto pelo método Pechini.**Síntese da CoFe_2O_4 – Método Pechini**

Sintetizou-se os compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto, a partir da mistura de PVDF, no estado sólido, dissolvido em DMF sob agitação lenta, na proporção de 40 mg do polímero por mL de solvente. A dopagem, foi realizada a partir da solução de CoFe_2O_4 ¹ (sintetizada pelo método convencional mistura de óxidos) dispersa também em DMF. Após a homogeneização de ambos por 5 minutos, misturou-se o PVDF com o dopante Ferrita de Cobalto. A solução do compósito seguiu para um homogeneizador Vórtex (Biomixer, QL 901) por 2 minutos, a temperatura ambiente. A concentração de CoFe_2O_4 no PVDF foi um parâmetro investigativo, assim como o tempo e a temperatura de remoção do solvente em estufa. A figura 4 mostra os parâmetros variados na síntese dos compósitos e os rótulos dados às amostras.

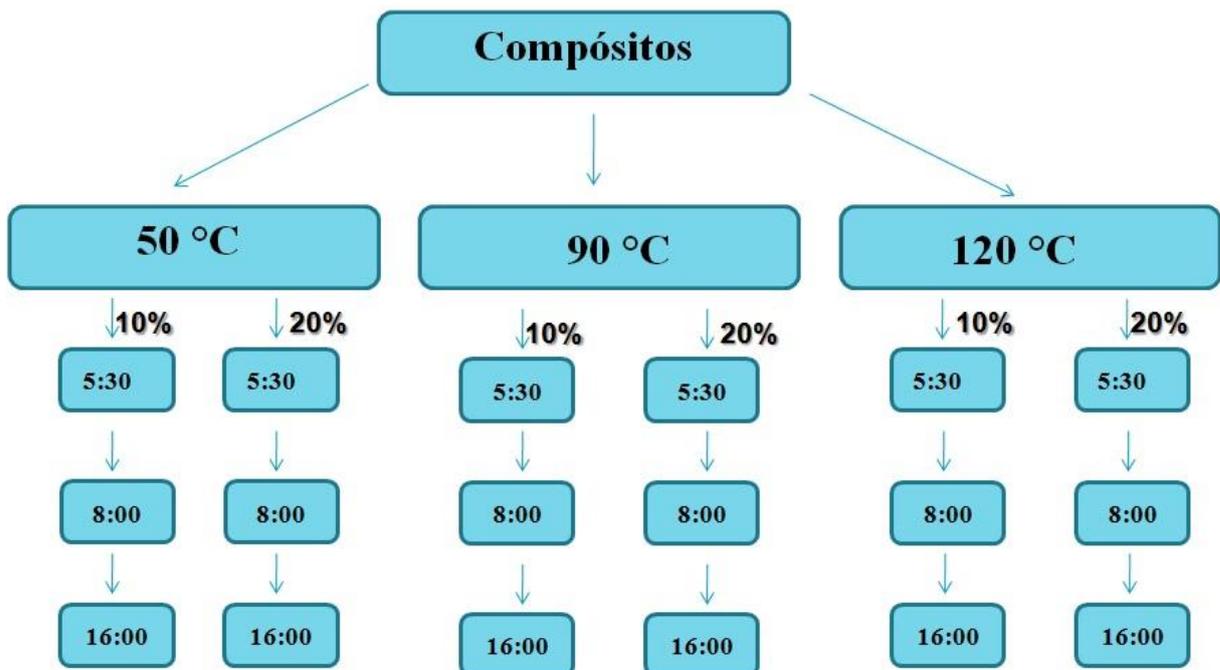
Uma amostra, em especial, teve a mesma rota de síntese da solução, porém a retirada do solvente foi realizada sob a presença de um campo magnético constante gerado por dois ímãs permanentes (ímãs de neodímio), a temperatura de 50°C.

¹ Mesmo tendo sintetizado os pós, optou-se por fazer os compósitos utilizando o material preparado por Fabio Luis Zabotto, aluno do programa de doutorado em Física da UFSCar, cujos procedimentos de preparação e características morfológicas e estruturais do material estão disponibilizados na referência ^[28].

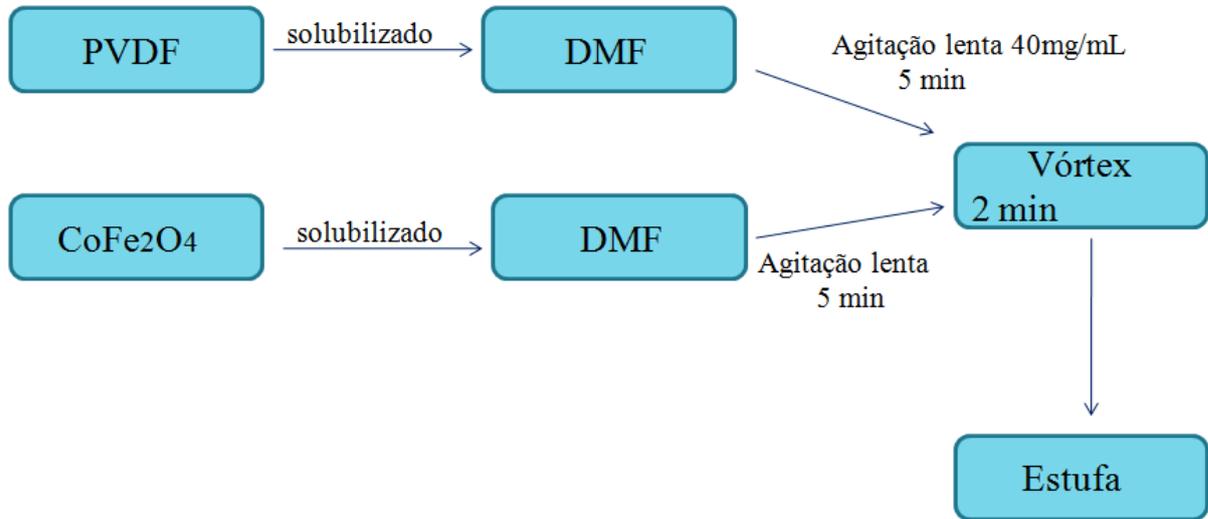
Os filmes compósitos foram preparados da seguinte forma: em um dia, fazia o preparo de solubilização e preparo dos filmes de PVDF puro, 10% e 20% de Ferrita de Cobalto, colocou-se na estufa a 50°C e deixou por 5 horas e meia. O mesmo preparo foi feito, mas o tempo de remoção do solvente mudou, 8 horas e 16 horas. O mesmo foi feito para as temperaturas de 90°C e 120°C. Fez-se isso para evitar estrias nos filmes.

Trabalhou-se com compósitos de 10%, 20% em mol de Ferrita de Cobalto no PVDF e o PVDF puro, chamado de filme branco. As temperaturas de secagem de 50°C, 90°C e 120°C, foram escolhidas arbitrariamente, de acordo com alguns resultados prévios da literatura, para analisar a influência da temperatura sobre a formação da fase β nos compósitos. Sendo até 60°C a temperatura ideal para a conformação das fases α e β , e em aproximadamente 150°C predomina-se as fases α e γ ^[17]. A Figura 4 mostra o fluxograma de preparo da amostra.

Figura 4 – Fluxograma de preparação dos filmes compósitos de PVDF dopados com CoFe_2O_4 .



Após a secagem, a solução se transforma em um filme, que é retirado integralmente das placas de petri. Até o limite de concentração de dopante utilizado, os filmes dos compósitos de PVDF + CoFe_2O_4 apresentam-se auto sustentáveis. A Figura 5 mostra o fluxograma de síntese dos compósitos de PVDF dopados com Ferrita de Cobalto.

Figura 5 – Fluxograma de síntese dos compósitos.**Síntese de PVDF/CoFe₂O₄**

Os tempos de secagem também foram escolhidos aleatoriamente. Inicialmente usou-se um tempo mínimo de secagem de 4 horas, contudo, percebeu-se que este tempo não foi suficiente para remoção do solvente (para 50°C e 90°C). Escolheu-se, então, 5 horas e meia como o tempo mínimo suficiente para remoção do solvente. O tempo de secagem máximo de 16 horas foi o limite para a obtenção de filmes auto sustentáveis.

As análises de espectroscopia de infra-vermelho por transformada de Fourier foram feitas em um equipamento da marca Jasco, FT/IR-4100, à temperatura ambiente diretamente sobre os filmes. Para essas análises, utilizou-se medidas de 128 ciclos com resolução de 2,0 cm⁻¹ na região de 4000 a 400 cm⁻¹ (embora o tratamento foi realizado de 700 a 900 cm⁻¹ onde tem-se as bandas características das fases do PVDF).

A quantificação da relação de fase β no filme, foi feita através da metodologia proposta por Salimi e Yousefi^[33]. Segundo esses autores, é possível calcular a razão entre a fase β e a fase α , com os coeficientes de absorção molar dos picos da fase α 763 cm⁻¹ ($K_\alpha = 6,1 \times 10^4$ cm²/mol) e β 840 cm⁻¹ ($K_\beta = 7,7 \times 10^4$ cm²/mol), a equação dada para o cálculo da razão é:

Equação 1: razão entre a fase β e α .

$$F(\beta) = \frac{Abs_\beta}{1,26Abs_\alpha + Abs_\beta} [33]$$

As medidas nos filmes foram feitas em três pontos, de forma a ter-se uma melhor representação de toda a superfície do filme.

Na microscopia óptica, com auxílio do programa Image Pro Plus (versão 6.0), realizou-se uma estimativa da área correspondente ao polímero e ao dopante (Ferrita de Cobalto). Nos filmes de PVDF puro, a porosidade foi expressa através dos valores da área relativa dos poros na superfície do filme.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese de nanopartículas

A partir da síntese das nanopartículas de CoFe_2O_4 pelo método Pechini, como descrito, fez-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a difração de raio X (DRX) do pó preparado, apresentados nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

Observando as imagens de MEV (Figura 6), verificou-se a formação de aglomerados micrométricos de partículas submicrométricas. Partículas nanométricas podem ter sido formadas, mas como houve aglomeração das partículas não foi possível observar se havia partículas nanométricas. Na primeira imagem de MEV a medida foi feita a $20\mu\text{m}$, onde percebe-se as partículas em tamanhos submicrométricos aglomerados. E na segunda figura de MEV a medida foi feita a $1\mu\text{m}$, onde confirma-se a aglomeração das partículas de Ferrita de Cobalto. Tem-se partículas menores que $1\mu\text{m}$, (tendo partículas de aproximadamente $0,3\mu\text{m}$ a $4\mu\text{m}$) mas há partículas maiores e outras que aglomeraram não podendo estimar ao certo o tamanho delas. A aglomeração é resultado da alta energia superficial das partículas devido ao aumento de sua área superficial^[34].

No espectro de difração de raios X, (Figura 7) observou-se a não integridade da fase CoFe_2O_4 , formando uma fase secundária do tipo hematita (Fe_2O_3), conforme ficha padrão JCPDF 40-1139^[33]. Pelo perfil de difração de raios X, tem-se os picos de difração dos planos em 220, 222, 311, 400, 422, 511 e observa-se atmbém um pico da fase precursora Fe_2O_3 não reagida, porém com concentração inferior a 2%.

Figura 6 – Microscopia eletrônica de varredura do pó de Ferrita de Cobalto obtido pelo Método de Pechini.

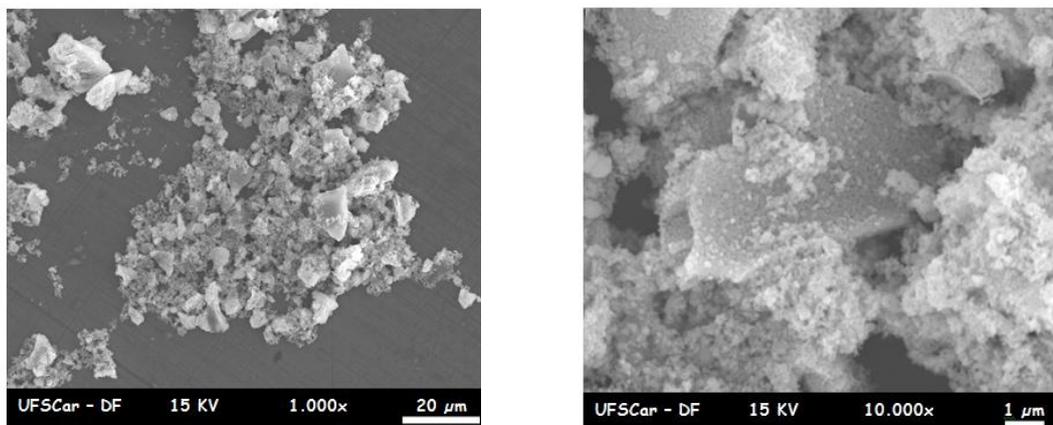
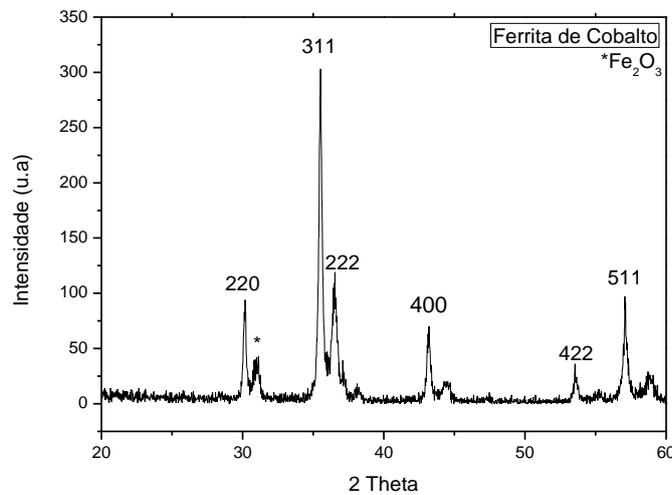


Figura 7 – Perfil da difração de raios X da síntese das nanopartículas de CoFe_2O_4 pelo método Pechini.

Tendo em vista a não formação da fase desejada (integralmente) e a não formação de nanopartículas (pelo menos a princípio, já que o pó não passou por nenhum outro tratamento para a quebra dos aglomerados), optou-se por usar a Ferrita de Cobalto disponibilizada por Fabio Luis Zabotto, que foi sintetizada pelo método de mistura de óxidos, mas apresenta uma única fase cristalina desejada^[27].

4.2. Influência do Campo Magnético na síntese dos filmes

O primeiro passo para a síntese de filmes compósitos com materiais ferromagnéticos, foi a análise da influência de campos magnéticos externos sob as partículas de ferrita, e conseqüentemente a relação dessa anisotropia na formação das fases do PVDF. Assim uma amostra de 60% de PVDF com 40% de CoFe_2O_4 foi seca a 50°C por 8 horas, sob ação de um campo magnético constante. Nessas amostras foram feitos estudos das fases às ferritas e do PVDF usando FTIR.

A Figura 8 mostra a imagem da amostra, juntamente com os espectros de FTIR do centro (onde a concentração de ferrita é visivelmente reduzida) e da borda (onde a concentração de ferrita é visivelmente maior).

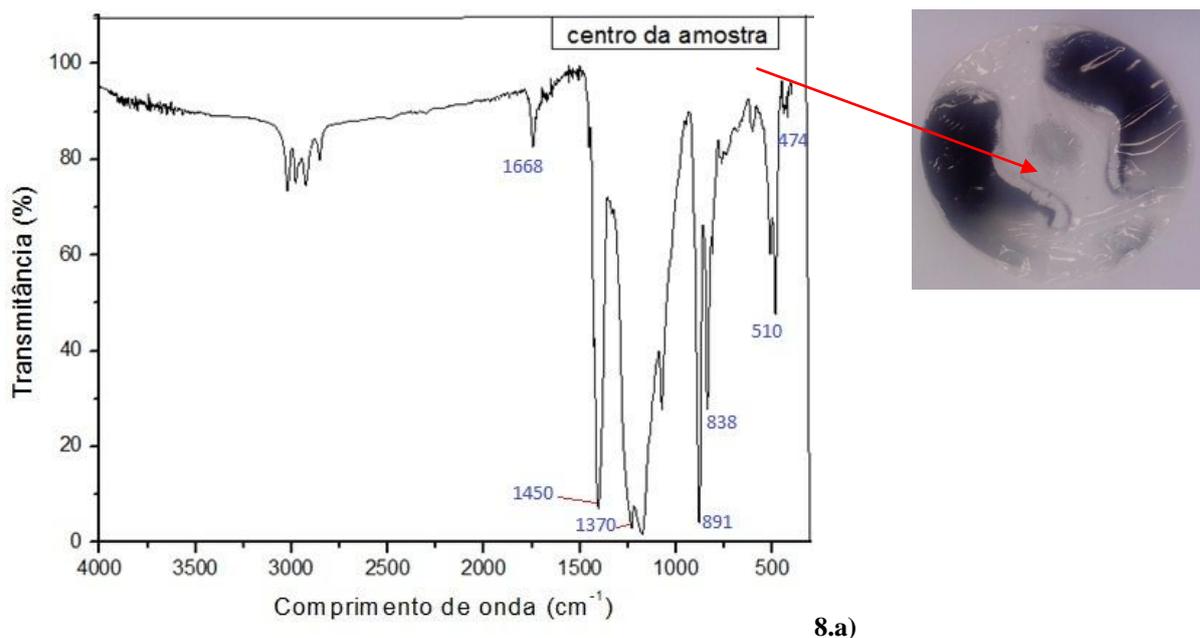
Em ambas as áreas analisadas da amostra verificou-se nos espectros de FTIR bandas predominantes em 510 e 839 cm^{-1} , características da fase β do polímero PVDF, e uma banda na região de 474 cm^{-1} , característica do CoFe_2O_4 ^[35], conforme os espectros mostrados na figura 8, 9 e 10.

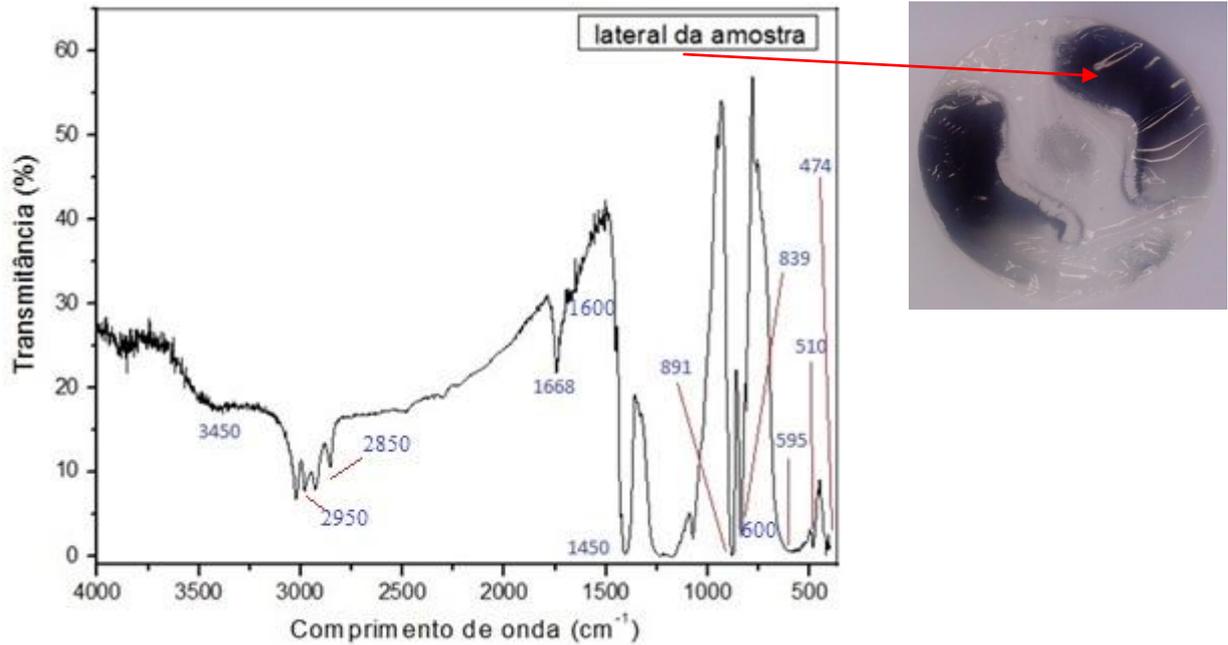
Não se observou novas bandas, referentes à misturas entre o PVDF e CoFe_2O_4 , o que indica que não houve percolação entre as fases constituintes.

No centro da amostra, onde há nitidamente uma menor concentração de ferrita, a banda do espectro de FTIR está mais definida que a mesma curva retirada das laterais da amostra, onde há uma maior concentração de ferrita. Através dos espectros mostrados na figura 8 das medidas de FTIR do centro da amostra (Figura 8.a) e da lateral da amostra (Figura 8.b) percebe-se que os comprimentos de onda abaixo de 500 cm^{-1} são acentuadas, por serem as bandas características da Ferrita de Cobalto, assim como em torno de 3000 cm^{-1} , é possível ver que o PVDF e a Ferrita de Cobalto tem bandas próximas, que se sobrepõem, o que explica tal diferença na resolução espectral em torno de 3000 cm^{-1} .

Alguns outros pontos característicos dessas medidas podem ser salientados. Um pico de absorção da amostra é observado em 595 cm^{-1} e é atribuída ao modo de estiramento $\text{Fe-O}^{[32]}$. Uma banda larga próxima a 3450 cm^{-1} é devida à absorção da água, que é mais evidente na lateral da amostra (Figura 6.b). Tem-se as absorções características associadas às vibrações do polímero, como o modo de estiramento C=C próximo de 1668 cm^{-1} , a deformação de CH_2 em 1450 cm^{-1} , a deformação assimétrica do CH_3 em 1370 cm^{-1} , e os modos de deformação fora do plano (wagging modes) do CH_3 e do $=\text{C-H}$ em 891 e 838 cm^{-1} , respectivamente^[31]. Os picos em 1600 cm^{-1} e em 600 cm^{-1} também são característicos de água na matriz. Já aqueles em 2950 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , por sua vez, caracterizam os estiramentos das ligações $\text{C-H}^{[36]}$.

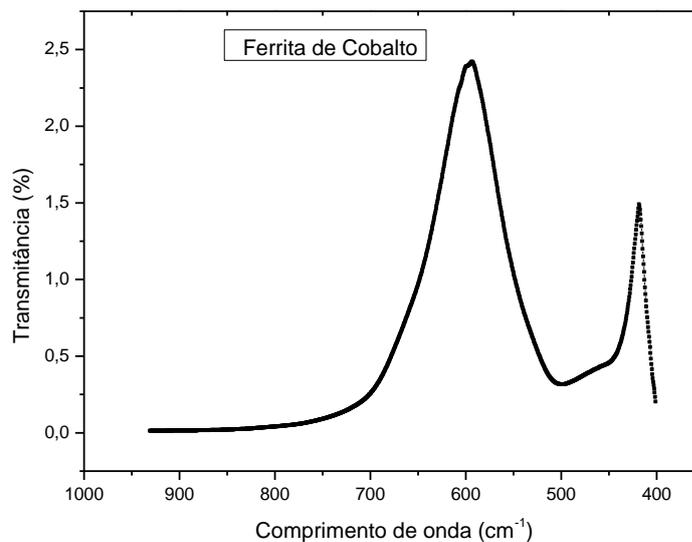
Figura 8 – Espectros de infravermelho do centro da amostra (figura a) e laterais da amostra (figura b); sob a ação de um campo magnético permanente.



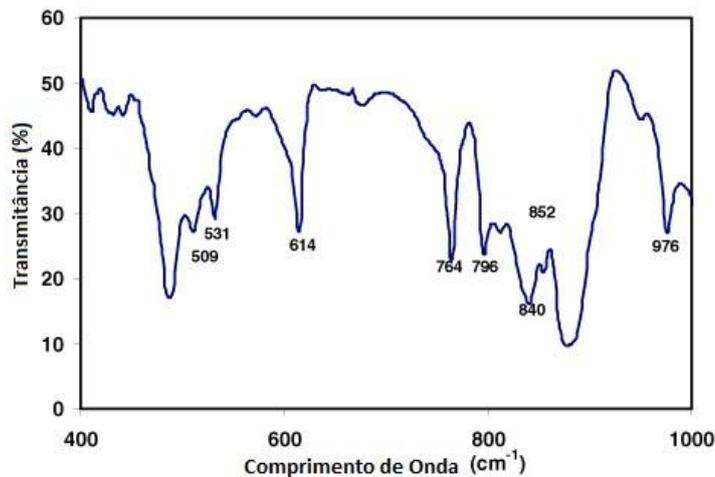


8.b)

Figura 9 – Espectro de infravermelho da Ferrita de Cobalto.^[37]



A Figura 9 mostra o FTIR da Ferrita de Cobalto, e a Figura 10 mostra o FTIR do PVDF puro, onde observa-se os picos característicos do polímero e do dopante, e mostra as absorções características de cada um para comparação do compósito sintetizado (Figura 6.a e Figura 6.b)

Figura 10 – Espectro de infravermelho do PVDF puro.^[37]

Usando a metodologia proposta por Salimi^[33] para o cálculo da concentração de fase β em polímeros de PVDF através dos espectros de FTIR (descrito na equação 1), obteve-se que a porcentagem de fase β manteve-se praticamente a mesma em toda a amostra (90,41% para o centro da amostra e 90,18% para a lateral da amostra), o que revela a pouca influência desse tipo de anisotropia na síntese desse material. Uma diferença considerável foi encontrada no desvio padrão, calculado para essas medidas (8% para o centro da amostra e 13% para a lateral da amostra). Na lateral da amostra houve um maior desvio, devido à sobreposição dos picos da Ferrita de Cobalto (474 cm^{-1}) e um dos picos usados no cálculo da fase β em 510 cm^{-1} .

4.3. Influência da temperatura e tempo de secagem dos filmes

A concentração de ferrita não influencia significativamente a concentração da fase β . Portanto, investigou-se as condições de síntese sobre a formação das fases de interesse, variando-se a temperatura e o tempo de secagem. As Figuras 11, 12 e 13, mostram compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 50°C , variando-se o tempo de secagem. Através das imagens observa-se que com o menor tempo de remoção do solvente têm-se compósitos mais homogêneos (com a Ferrita de Cobalto dispersa mais homogeneamente por todo o compósito). Os círculos nas fotos, que seguem abaixo, são pra destacar a Ferrita de Cobalto que não teve solubilização no PVDF.

Figura 11– Fotos dos compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 50°C e 5 horas e meia: **a)** branco; **b)** 10% CoFe_2O_4 ; **c)** 20% CoFe_2O_4 .(Os círculos nas fotos são pra destacar a Ferrita de Cobalto que não teve solubilização no PVDF)

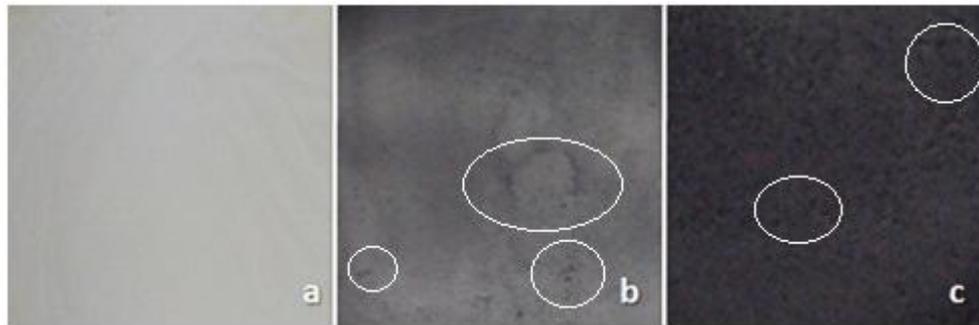


Figura 12 – Fotos dos compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 50°C e 8 horas: **a)** branco; **b)** 10% CoFe_2O_4 ; **c)** 20% CoFe_2O_4 .(Os círculos nas fotos são pra destacar a Ferrita de Cobalto que não teve solubilização no PVDF)

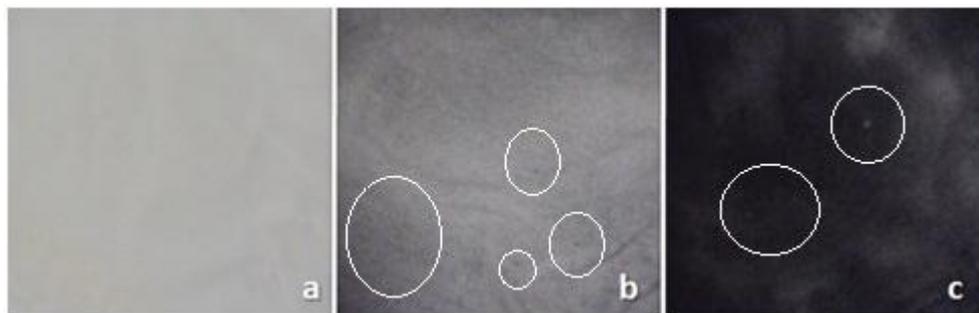
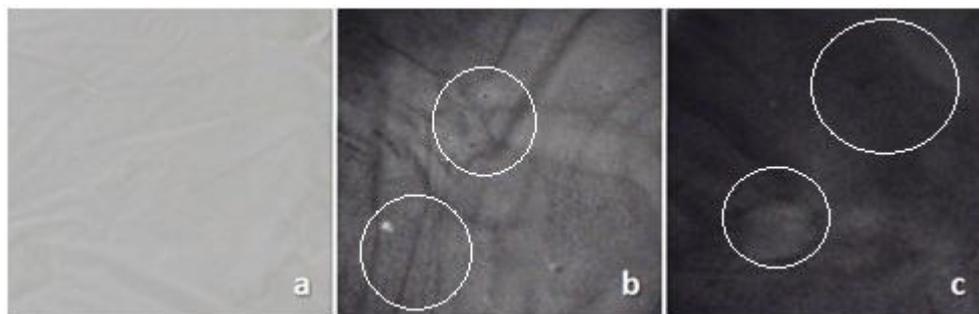


Figura 13 – Fotos dos compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 50°C e 16 horas: **a)** branco; **b)** 10% CoFe_2O_4 ; **c)** 20% CoFe_2O_4 . (Os círculos nas fotos são pra destacar a Ferrita de Cobalto que não teve solubilização no PVDF)



As Figuras 14, 15 e 16, mostram compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 90°C, variando-se o tempo de secagem. Observando-se as imagens, verifica-se que com o tempo intermediário (8 horas) tem-se a melhor homogeneização da Ferrita de Cobalto no compósito. Ressalta-se que com o tempo de 16 horas os compósitos ficaram mais aderidos a placa de Petri durante a secagem do solvente, o que impossibilita essa rota

de síntese.

Figura 14 – Fotos dos compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 90°C e 5 horas e meia: **a)** branco; **b)** 10% CoFe_2O_4 ; **c)** 20% CoFe_2O_4 .(Os círculos nas fotos são pra destacar a Ferrita de Cobalto que não teve solubilização no PVDF)

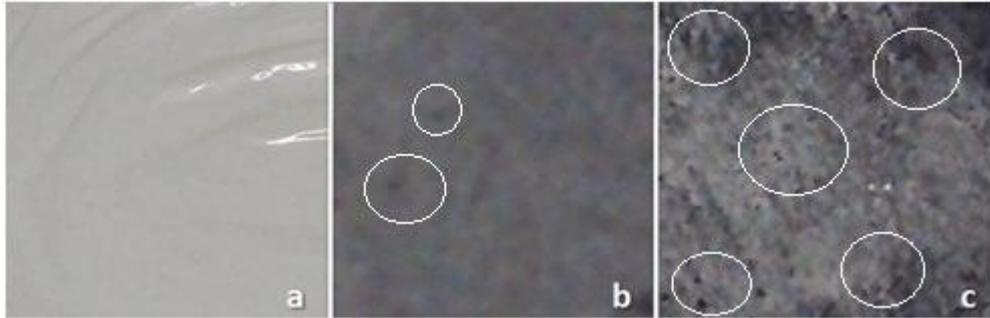


Figura 15 – Fotos dos compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto à 90°C e 8 horas: **a)** branco; **b)** 10% CoFe_2O_4 ; **c)** 20% CoFe_2O_4 .(Os círculos nas fotos são pra destacar a Ferrita de Cobalto que não teve solubilização no PVDF)

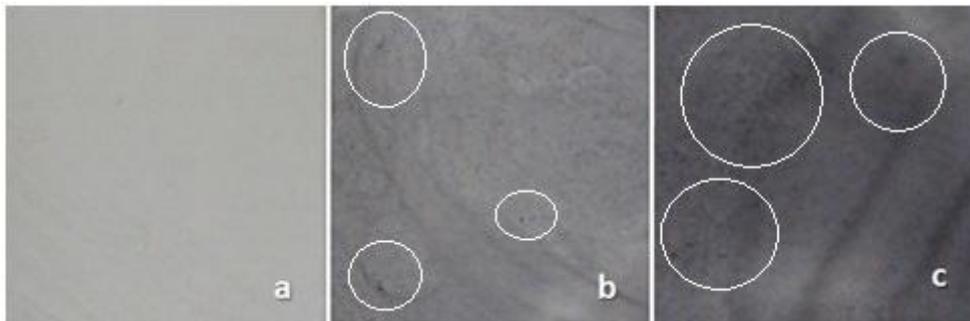
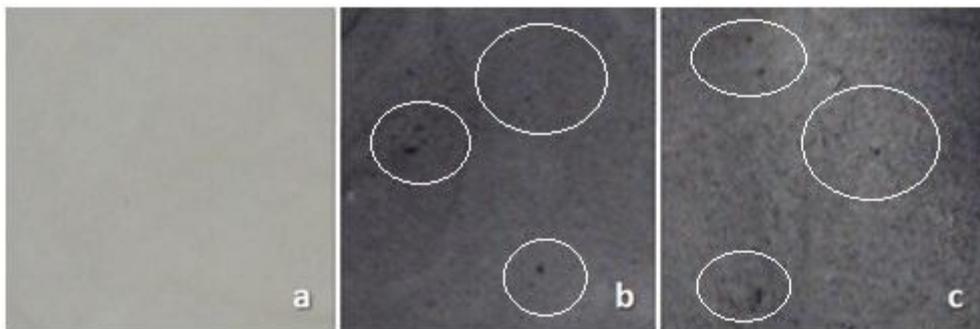


Figura 16 – Fotos dos compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 90°C e 16 horas: **a)** branco; **b)** 10% CoFe_2O_4 ; **c)** 20% CoFe_2O_4 .(Os círculos nas fotos são pra destacar a Ferrita de Cobalto que não teve solubilização no PVDF)



As Figuras 17, 18 e 19 mostram compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 120°C, variando o tempo de secagem. Pode-se observar que essa temperatura de retirada do solvente não é satisfatória, pois os compósitos não apresentam boa homogeneização visual. Além disso, nesta temperatura de secagem, os filmes ficam quebradiços, não tornando-se auto-sustentáveis.

Figura 17 – Fotos dos compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 120°C e 5 horas e meia: **a)** branco; **b)** 10% CoFe_2O_4 ; **c)** 20% CoFe_2O_4 .(Os círculos nas fotos são pra destacar a Ferrita de Cobalto que não teve solubilização no PVDF)

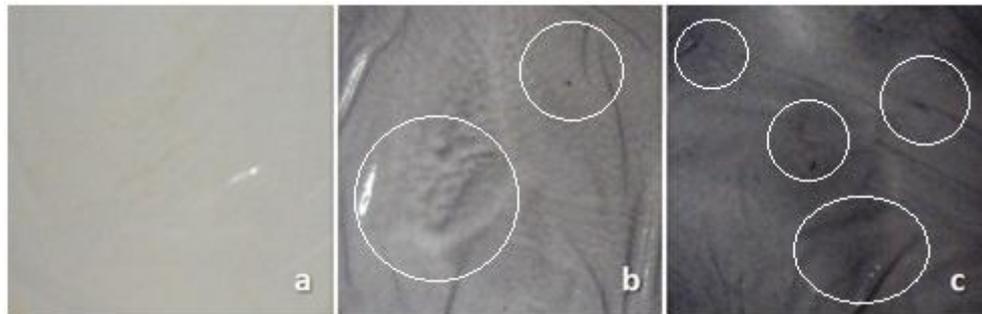


Figura 18 – Fotos dos compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 120°C e 8 horas: **a)** branco; **b)** 10% CoFe_2O_4 ; **c)** 20% CoFe_2O_4 .(Os círculos nas fotos são pra destacar a Ferrita de Cobalto que não teve solubilização no PVDF)

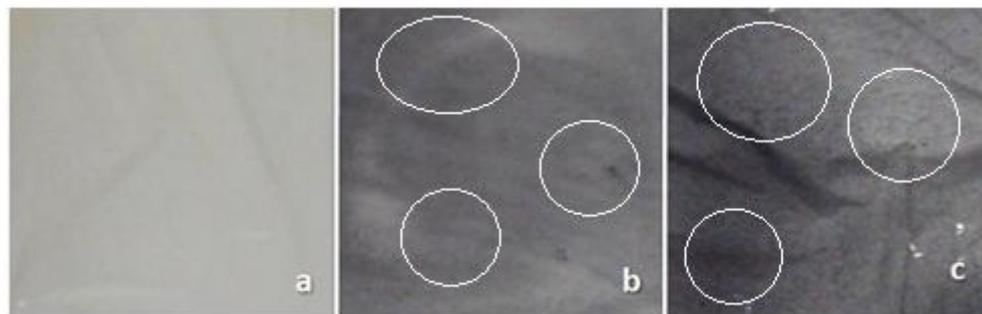
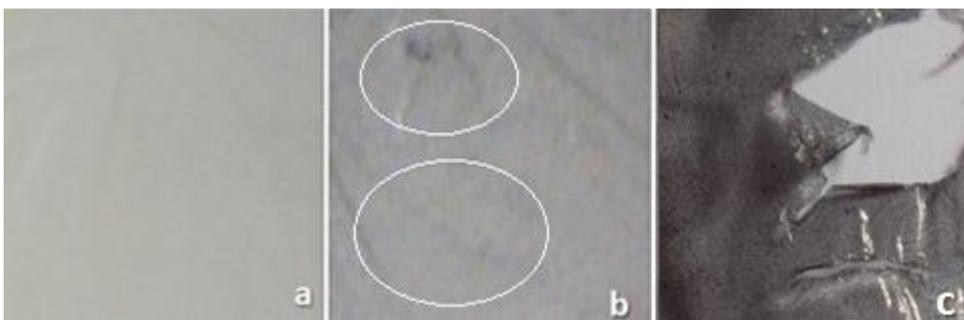
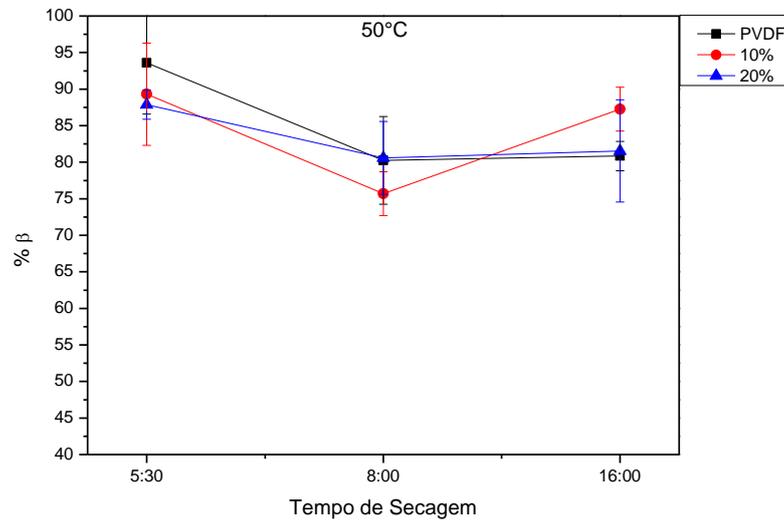


Figura 19 – Fotos dos compósitos de PVDF com Ferrita de Cobalto a 120°C e 16 horas: **a)** branco; **b)** 10% CoFe_2O_4 ; **c)** 20% CoFe_2O_4 .(Os círculos nas fotos são pra destacar a Ferrita de Cobalto que não teve solubilização no PVDF)

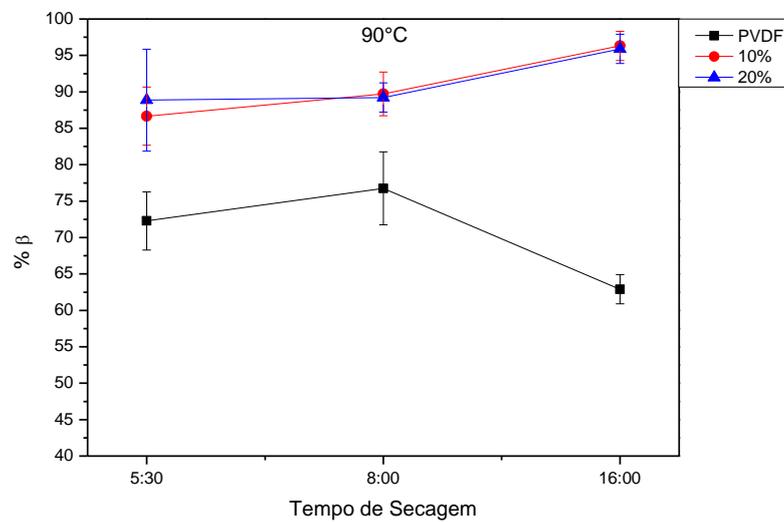


A porcentagem de fase β de cada compósito, para cada temperatura de secagem, tempo de secagem e concentração de Ferrita de Cobalto estão representadas na Figura 20 (Figura 20.a, 20.b e 20.c)

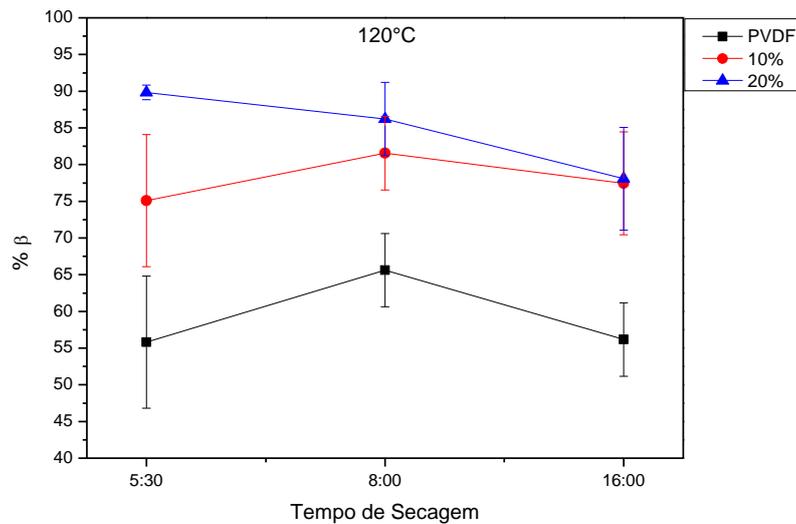
Figura 20 – gráficos de porcentagem de fase β em função do tempo de secagem dos compósitos de PVDF e PVDF com Ferrita de Cobalto para distintas temperaturas de remoção do solvente: **a)** 50°C, **b)** 90°C e **c)** 120°C.



20.a)



20.b)



20.c

No tempo de secagem a 50°C, observou-se uma diminuição da porcentagem de fase β , (em todas as amostras: PVDF puro, 10% e 20% de Ferrita de Cobalto) sendo que a partir de oito horas de secagem houve uma linearidade na porcentagem de fase β no PVDF puro e em 20%, exceto o compósito de 10% de Ferrita de Cobalto, que há dezesseis horas houve um aumento de ~12% na concentração em fase β . Na amostra pura de PVDF e com a quantidade maior de Ferrita de Cobalto (20%) há uma diminuição da fase β com o aumento do tempo (de 5 horas e meia pra 8 horas de secagem), e no maior tempo de secagem a 16 horas a quantidade continua baixa, devido a Ferrita de Cobalto aumentar a porcentagem de fase β no PVDF (maior interação entre polímero e dopante), à uma temperatura intermediária (~70°C).

No tempo de secagem, a 90°C, o compósito de PVDF teve um pequeno aumento na concentração de fase β com oito horas, e uma diminuição acentuada desta fase com dezesseis horas, pois com o aumento da temperatura no PVDF puro, há o aumento da contração de outras fases (α , γ). No terceiro tempo de secagem, a 120°C, houve um aumento da fase β em oito horas, no compósito de PVDF e a 10%, e diminuição da fase β da amostra do compósito de 20% de Ferrita de Cobalto.

Pode-se observar através da Figura 20, que com o aumento da temperatura, tem-se uma diminuição de fase β , que é favorável até ~70°C. Independente das condições, tempo e temperatura, a concentração de ferrita 20% favorece a formação de fase β . Contudo à medida que aumentamos a temperatura de remoção do solvente há uma queda geral da concentração

da fase β , devido ao surgimento previsto de outras fases do PVDF como a fase γ . A Ferrita de Cobalto ajuda a formação de fase β a uma determinada temperatura (90°C) com o tempo mínimo.

Com auxílio do programa Image Pro Plus (versão 6.0), realizou-se uma estimativa da área correspondente ao polímero e a Ferrita de Cobalto, nas imagens com magnificação de duas mil vezes. Nos compósitos, a incorporação da Ferrita de Cobalto foi monitorada através dos valores da área relativa de polímero na superfície nos filmes, uma vez que após o preenchimento dos poros pela ferrita, a área relativa do polímero (livre de ferrita) cai abruptamente com o aumento da concentração da Ferrita de Cobalto. (Figura 21 e Figura 22).

Figura 21 – Microscopia ótica dos compósitos de PVDF com 10% de Ferrita de Cobalto.

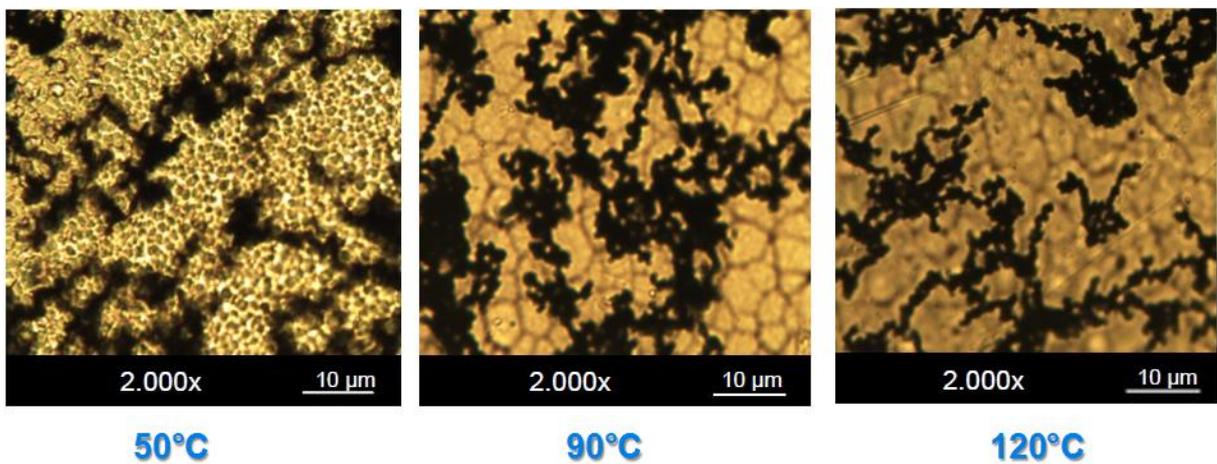
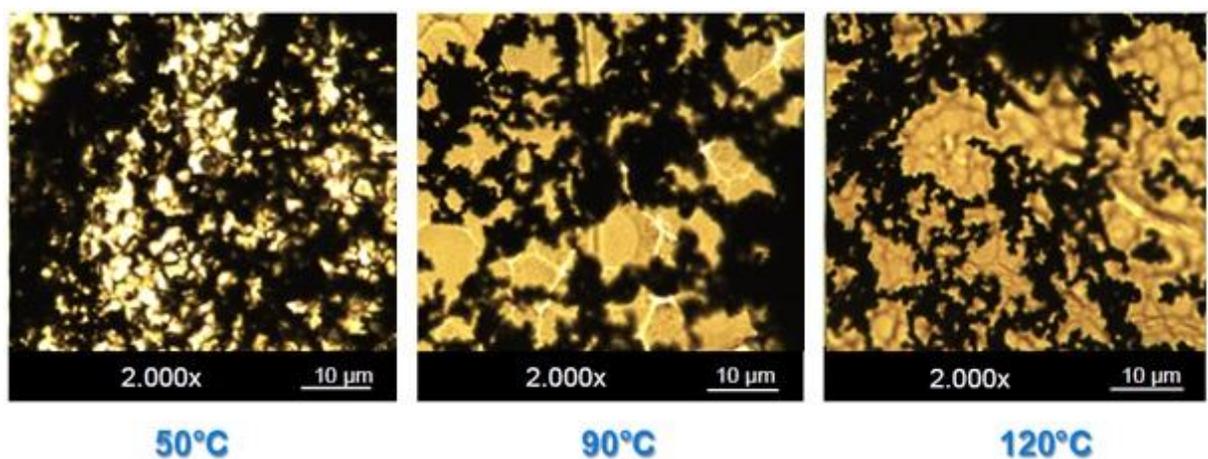


Figura 22 – Microscopia ótica dos compósitos de PVDF com 20% de Ferrita de Cobalto.



Através da Tabela 3, feita a partir da microscopia ótica, observa-se que em todas as temperaturas e tempo de preparo dos compósitos há uma diminuição da área do PVDF e um aumento da Ferrita de Cobalto, conforme se aumenta a porcentagem de dopante (o que já era

esperado) e, observa-se que quanto maior a temperatura de preparo, menor é a porcentagem da área do PVDF, pois altas temperaturas não favorecem a formação da fase β .

Tabela 3 –Tabela da relação da área do PVDF com a área da Ferrita de Cobalto.

Compósito	% Fase β	% Ferrita	Temperatura
5 horas e meia			50°C
10%	56	44	
20%	28	72	
8 horas			
10%	50	50	
20%	25	75	
16 horas			90°C
10%	38	62	
20%	37	63	
5 horas e meia			
10%	52	48	
20%	50	50	
8 horas			120°C
10%	55	45	
20%	43	47	
16 horas			
10%	42	58	
20%	50	50	
5 horas e meia			120°C
10%	64	36	
20%	48	52	
8 horas			
10%	57	43	
20%	66	34	
16 horas			120°C
10%	67	33	
20%	59	41	

5. CONCLUSÃO

No presente trabalho foi realizada a síntese e caracterização de compósitos magnetoelétricos de PVDF dopados com Ferrita de Cobalto. Os resultados experimentais mostraram que a adição da Ferrita de Cobalto favoreceu a formação da fase β nos compósitos sintetizados, principalmente na temperatura de secagem de 90°C. As bandas de absorção características do PVDF e da Ferrita de Cobalto são próximas e houve sobreposição das bandas de ambos, e quando se tem a ação de um campo magnético há deformação das bandas do PVDF com a da Ferrita de Cobalto (3450,1668, 1370, 595, 474 cm^{-1}). Compósitos sintetizados sob a ação de um campo magnético constante orientam a Ferrita de Cobalto na região do ímã, e o PVDF fica localizado onde não tem a ação do mesmo. Através da difração de raios X observou-se a não integridade da Ferrita de Cobalto, formando uma fase secundária do tipo hematita. Com as imagens de MEV, observou-se a formação de aglomerados micrométricos de partículas submicrométricas, da Ferrita de Cobalto sintetizada pelo método Pechini, por isso foi utilizada a Ferrita de Cobalto disponibilizada por Fabio Luis Zabotto. Nos compósitos sintetizados, a temperatura intermediária (90°C) foi a melhor temperatura para preparo das amostras, devido a ação da Ferrita de Cobalto que ao dopar os filmes de PVDF, aumenta a porcentagem de fase β . Através da microscopia observou-se que em todas as temperaturas e tempo de preparo dos compósitos há uma diminuição da área do PVDF e um aumento da Ferrita de Cobalto, conforme se aumenta a porcentagem de dopante.

6.REFERÊNCIAS

- [1]. ITO, T.; SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. J. Polym. Sci., **Part A: Polym. Chem.** 1974;12:11. BUSH, K.; MACIELAG, M. New approaches in the treatment of bacterial infections. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 4, p. 433-439, 2000.
- [2]. LIMA, A. B. T. **Aplicações de cargas minerais em polímeros**. São Paulo – SP, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo – USP, 2007. Dissertação de Mestrado, 17 p. HOOPER, D.C. Expanding uses of fluoroquinolones: opportunities and challenges. **Annals of Internal Medicine**, v. 129, p. 908-910, 1998.
- [3]. LESCHER, G.Y. et al. 1-8 naphthyridine derivatives. A new class of chemotherapeutics agents. **Journal of Medicinal and Pharmaceutical Chemistry**, v. 5, p. 1063-1068, 1962.
- [4]. CHIANG, C.K.; FINGER, C.R.; PARK, Y.W.; HEEGER, A.J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, H.; GRAU, S. C. Macdiarmid A.G. **Phys. Rev. Lett.** 1977;39:1098.
- [5]. KIM, B.C.; SPINKS, G.M.; TOO, C.O.; WALLACE, G.G.; BAE, Y.H.; OGATA, N. **React. Funct. Polym.** 2000;44:245.
- [6]. REECE, D.A.; RALPH, S.F.; WALLACE, G.G.; **J. Membr. Sci.** 2005;249:9.
- [7]. DUFOUR, B.; RANNOU, P.; DJURADO, D.; ZAGORSKA, M.; BAJER, I. K.; Pron A. **Synth. Met.** 2003;135:63.
- [8]. NALWA, H. S. **Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics**. v.13, 4 (1991), p. 341.
- [9]. UENO, E. M.; GREGÓRIO, R. Jr. **Journal of Materials Science**. v. 34 (1999), p. 4489.
- [10]. SINÉZIO, J. C. C. **Novo triodo corona e sua aplicação no estudo das propriedades elétricas do polímero PVDF**. São Carlos – SP, Instituto de Física e Química de São Carlos, UFSCar, 1990. Tese de Doutorado, 5 p.
- [11]. NALWA, H. S. - **Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics and Applications**. New York: Marcel Dekker, 1995. v. 28, cap. 2, p. 63-93.
- [12]. DAVIS, G. T. Piezoelectric polymer transducers. **Institute for Materials Science and Engineering**, National Bureau of Standards, Gaithersburg, 1987. 45-49.
- [13]. Piezoelectric Polymers, Montana State University. March 14, 2013. Disponível em: <http://www.physics.montana.edu/eam/polymers/piezopoly.htm>. Acesso em: 11/02/2014.
- [14]. COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; FILHO, R. G. Caracterização de Filmes de PVDF- β Obtidos por Diferentes Técnicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2009. v. 19, n. 3, p. 183-189.

- [15]. TASHIRO, T. **Ferroelectric polymers – Chemistry**. Physics and Applications, Ed. Hari, Singh Nalwa, New York, 1995, p. 63-183.
- [16]. CEBE, P.; Runt, J.; Polymer. 2001, 45, 1923.
- [17]. FILHO, R. G. Influência das Condições de Cristalização na Morfologia de Filmes de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF). **Polímeros: Ciência e Tecnologia** - Abr/Jun-93.
- [18]. VALENZUELA, R. **Magnetic Ceramics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [19]. ARELARO, A. D. Síntese e Caracterização de nanopartículas magnéticas de ferritas. São Paulo – SP, Instituto de Física. USP, 2008. Dissertação de Mestrado, 11-26 p.
- [20]. CALERO-DDELIC, V. L.; RINALDI, C. Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 314, n. 1, p. 60-67, 2007.
- [21]. CHUNHUA YAN et al. Sol-gel synthesis, magnetic and magneto-optical properties of $\text{CoFe}_{2-x}\text{Tb}_x\text{O}_4$ nanocrystalline films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 192, n. 3, p. 396-402, 1999.
- [22]. VARMA, P. et al. Magnetic properties of CoFe_2O_4 synthesized by solid state, citrate precursor and polymerized complex methods: A comparative study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 453, n. 1-2, p. 298-303, 2008.
- [23]. CULLITY B. D.; GRAHAM C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2nd edition. Wiley, New Jersey, 2009, 550p. il. ISBN 978-0-471-47741-9.
- [24]. KITTELSON, D.B. Engines and nanoparticles: a review; *J. Aerosol Sci.* 1998, 29, 575.
- [25]. KUMAR, L.; KAR, M.; Effect of La^{3+} substitution on the structural and magnetocrystalline anisotropy of nanocrystalline cobalt ferrite ($\text{CoFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$). **Ceramics International** 38 (2012) 4771–4782.
- [26]. GALDINO, V. B. **Estudo dos Acoplamentos Magnéticos em Nanopartículas $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$ com Estrutura de Núcleo-Camada**. Mossoró, RN. Dissertação. ERN. 2011.
- [27]. ZABOTTO, F. L.; **Síntese e Caracterização de Compósitos magnetoelétricos particulados de Ferritas de Co e Ni e Ferroelétricos no CFM**. Tese de Doutorado. São Carlos. 2010.
- [28]. JUNLIANG, L. ZHANG, W., CUIJING, G., YANWEI, Z., Synthesis and magnetic properties of quasi-single domain M-type barium hexaferrite powders via sol-gel auto-combustion: Effects of pH and the ratio of citric acid to metal ions (CA/M), **Journal of Alloys and Compounds** v. 479, 863–869, 2009.
- [29]. CHEONG, S. W.; MOSTOVOY, M. *Nat. Mater.* 6(1), 13-20 (2007).
- [30]. PECHINI, M. P., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and

-
- coating method using the same to form a capacitor, United States **Patent Office – 3,330,697**, 1967.
- [31]. PECHINI, M. P., U.S. **Patente n°3.330.697**, 1967.
- [32]. LAZAREVIC Z. Z., VIJATOVIC, M., DOHCEVI-MITROVIC, Z., ROMCEVIE, N. Z., ROMCEVIC, M. J., PAUNOVIC, N., STOJANOVIC, B. D., The characterization of the barium titanatecerac powders prepared by the Pechini type reaction route and mechanically assisted syntheses, *Stojanovic Journal of the European Ceramic Society* 30, 623–628. 2009.
- [33]. SALIMI, A.; YOUSEFI, A. A. **Analysis Method: FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films.** *Polymer Testing*, v. 22, p. 699-704. 2003.
- [34]. GERMAN, R. M. **Sintering Theory And Praticce**. 1. Ed. New York: John Willy & Sons, INC, 1996.
- [35]. MARTINS, P.; COSTA, C. M.; BOTELHO, G.; LANCEROS-MENDEZ, S.; BARANDIARAN, J. M.; GUTIERREZ, J. Dielectric and magnetic properties of ferrite/poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics** 131 (2012) 698–705.
- [36]. SILVERSTEIN, R. M. et al. **Identificação espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 5ª edição, Guanabara Koogan, Faculdade Federal de Alfenas, Minas Gerais, Brasil, 2006.
- [37]. GOYAL, R. K.; KULKARNI, A.B. Electrical properties of novel three-phase polymer nanocomposites with a high dielectric constant. **JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS**. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 465302 (9pp) p.4.