



**Ministério da Educação**

**Universidade Federal da Grande Dourados**

**Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia**



**DAYANA CAROLINA TROMBINI**

**INFLUÊNCIA DA  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  NA FORMAÇÃO DA  
FASE  $\beta$  EM COMPÓSITOS MAGNETOELÉTRICOS  
A BASE DE PVDF**

**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental**

**Dourados/MS – 2014**

**DAYANA CAROLINA TROMBINI**

**INFLUÊNCIA DA  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  NA FORMAÇÃO DA  
FASE  $\beta$  EM COMPÓSITOS MAGNETOELÉTRICOS  
A BASE DE PVDF**

**Orientador: Eriton Rodrigo Botero**

**Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Ciência e  
Tecnologia Ambiental, como requisito  
para obtenção do título de Mestre em  
Ciência e Tecnologia Ambiental.**

**Dourados/MS – 2014**

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

T849i Trombini, Dayana Carolina.  
Influência da  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  na formação da fase  $\beta$  em  
compósitos magnétoelétricos a base de PVDF / Dayana  
Carolina Trombini – Dourados, MS : UFGD, 2014.  
52 f.

Orientador: Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero.  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia  
Ambiental) – Universidade Federal da Grande Dourados.

1. Ferrita de níquel – Química. 2. Compósitos  
magnétoelétricos. I. Botero, Eriton Rodrigo. II. Título

CDD: 540



### Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: **"Influência da  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  na formação da fase  $\beta$  em compósitos magnetoelétricos a base de PVDF"**, de autoria de **Dayana Carolina Trombini** apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

---

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

---

Prof. Dr. Fabio Luis Zabotto  
Membro Examinador (UFTM)

---

Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão  
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 29 de abril de 2014.

*Aos meus queridos pais, Elizabeth C. da Silva e Luiz C. Trombini,  
com amor, admiração e gratidão pela compreensão, carinho e apoio ao  
longo do período de elaboração deste trabalho.*

*A minha irmã Joyce C. Trombini,  
por comemorar ao meu lado as minhas conquistas como se fossem suas.*

*A você Rafael R. Gonella,  
pelo amor, paixão, carinho e, principalmente, pela paciência ao longo de  
todos esses dias ao meu lado.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus, por ter me dado vida, saúde e acima de tudo por ter me concedido capacidade para concluir este curso de mestrado.

A minha família, em especial aos meus pais, Elizabeth e Luiz, a minha irmã, Joyce, e meu noivo, Rafael, por todo o amor e incentivo dado durante todas as etapas de minha vida.

Ao professor Eriton Rodrigo Botero, a quem admiro muito, pela amizade, incentivo, compreensão, ensinamentos, paciência e por ter acreditado no meu potencial, mesmo quando eu o desconhecia.

Ao professor Andrelson Wellington Rinaldi, pela amizade, por toda a atenção e assistência ao realizar as análises indispensáveis para a conclusão desta dissertação, assim como ensinamentos e incentivo ao longo deste trabalho.

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

Aos professores e amigos de grupo, Evaristo A. Falcão, Anderson R. L. Caires, Seila R. de Souza, por todo conhecimento compartilhado.

Ao amigo e também companheiro de laboratório Fabiano Moura Rubio, por estarmos juntos nessa jornada há tanto tempo. Pela força nos momentos de desespero e fraquezas, pelas risadas nos momentos de descontração e alegria, quero dizer meu sincero obrigada por todos os incentivos.

Aos amigos de laboratório, Keila, Persielly, Lígia, Mirian, Paula, Vicenti, Érica, Gustavo, Bruna, Rose, e em especial a Laís e ao Rafael, por todo auxílio, ensinamento e paciência durante a execução de todo o trabalho.

A todos os professores da minha graduação, em especial ao professor Jonas da Silva Mota.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

*Deus não escolhe os capacitados, capacita os escolhidos.  
Fazer ou não fazer algo só depende de nossa vontade  
e perseverança.*  
**Albert Einstein**

## LISTA DE ABREVIATURAS

**PVDF** - Poli(Fluoreto de Vinilideno)

**NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** - Ferrita de Níquel

**ME** - Magnetoelétricos

**FTIR** - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

**DR-X** - Difração de Raios-X

**MEV** - Microscopia eletrônica de varredura

**MO** - Microscopia Óptica

**PC** - Policarbonato

**PP** - Polipropileno

**PET** - Polietileno Tereftalato

**β** - Beta

**α** - Alfa

**δ** - Delta

**γ** - Gama

**DMF** - Dimetilformamida

**DMA** - Dimetilacetamida

**RMN** - Ressonância Magnética Nuclear

**KBr** - Brometo de Potássio

**T<sub>crist</sub>** - Temperatura de Cristalização

**MV/m** - Milivolt /metro

**MV/cm** - Milivolt / centímetro

**T** - Temperatura

**P** - Pressão

**E** - Campo elétrico

**ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** - Ferrita de Zinco

**MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** - Ferrita de Manganês

**CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** - Ferrita de Cobalto

**MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** - Aluminato de magnésio

**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** - Magnetita

**M** - Íon divalente de um metal de transição

**nm** - nanômetros



**BSI** - British Standards Institution  
**C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>** - Etileno glicol  
**C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>** - Ácido cítrico  
**C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O** - Etanol  
**NiCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O** - Cloreto de Níquel II hexahidratado  
**Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O** - Nitrato de Ferro III nonahidratado  
**HNO<sub>3</sub>** - Ácido nítrico  
**mg** - miligrama  
**mm** - milímetro  
**F(β)** - Fração de fase beta em relação à fase α  
**X<sub>β</sub>** - Fração de fase beta  
**X<sub>α</sub>** - Fração de fase alfa  
**Abs** - Absorbância  
**K** - Coeficiente de absorção molar no comprimento de onda λ  
**l** - Espessura da amostra  
**C** - Concentração da amostra  
**K<sub>α</sub>** - Coeficiente de absorção da fase alfa  
**K<sub>β</sub>** - Coeficiente de absorção da fase beta  
**D** - Diâmetro médio das partículas  
**K** - Constante que depende da forma das partículas (esfera)  
λ - Comprimento de onda da radiação eletromagnética  
θ - Ângulo de difração  
β (2θ) - Largura na metade da altura do pico de difração  
**Pa** - Pascal  
**h** - Horas  
Å - Angstrom  
**JCPDS** - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1-** Tamanho médio de partículas estimado de acordo com a temperatura de tratamento térmico, isto utilizando a equação de Scherrer. **30**

**Tabela 2-** Tamanho médio de partículas estimado de acordo com a temperatura de tratamento térmico. **33**

**Tabela 3-** Número de Onda característico das fases cristalinas do PVDF, obtidas experimentalmente e identificadas na literatura. **35**

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Monômero do polímero PVDF.	<b>06</b>
<b>Figura 2-</b> Estrutura esferulítica do PVDF.	<b>07</b>
<b>Figura 3-</b> Formas cristalinas do PVDF; alfa, beta e gama.	<b>07</b>
<b>Figura 4-</b> Resumo dos processos de cristalização e conversão das diferentes fases cristalinas do PVDF. (T= temperatura, P= pressão e E= campo elétrico).	<b>10</b>
<b>Figura 5-</b> Estrutura da ferrita de níquel, espinélio normal (A) e espinélio inverso (B).	<b>12</b>
<b>Figura 6-</b> Representação esquemática do método de Pechini.	<b>15</b>
<b>Figura 7-</b> Rota sintética do método de Pechini.	<b>19</b>
<b>Figura 8-</b> Fluxograma de preparação dos filmes compósitos de PVDF dopados com NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	<b>21</b>
<b>Figura 9-</b> Diagrama esquemático da análise de infravermelho por transformada de Fourier	<b>25</b>
<b>Figura 10-</b> Perfis de difração de Raio-X da ferrita de níquel com tratamento térmicos em diferentes temperaturas: a) 400°C, b) 600°C e c) 700°C por 4h.	<b>30</b>
<b>Figura 11-</b> Espectro de FT-IR da ferrita de níquel obtida pela rota de Pechini, atribuindo as vibrações característica referente aos traços vermelho (octaédricas), verde (tetraédricas), tracejados (Ni-O e Fe-O) e os resíduos existentes marcados com os traços azuis.	<b>32</b>
<b>Figura 12-</b> Microscopia eletrônica de varredura, das ferritas de níquel com diferentes tratamentos térmicos. a) MEV – NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 400°C. b) MEV – NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 500°C. c) MEV – NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 600°C. d) MEV – NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 700°C.	<b>33</b>
<b>Figura 13-</b> Espectro FTIR do PVDF em forma de pó, marcação em vermelho são dos picos característicos da fase $\alpha$ , e em verde picos característicos da fase $\beta$ .	<b>34</b>
<b>Figura 14-</b> Espectros de infravermelho do PVDF puro (BC) e com diferentes concentrações do dopante para a temperatura de secagem de 50°C e o dopante calcinado em 700°C. O tracejado em preto representa a parte amorfa do PVDF, em laranja tem-se provavelmente a NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sobreposta, onde os quadrados representa a área em função da concentração de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	<b>36</b>
<b>Figura 15-</b> Fração de fase $\beta$ nos filmes de PVDF puro, com diferentes tempos de secagens e temperatura constante de 50°C.	<b>37</b>
<b>Figura 16-</b> Fração de fase $\beta$ nos filmes, em função do tamanho de partícula para distintos tempos de tratamento térmico. (a) PVDF - NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -10%, (b)PVDF - NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -20% e (c) PVDF - NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -30%.	<b>38</b>

**Figura 17-** Compósitos de PVDF com Ferrita de Níquel tratada a 400°C, com temperatura de secagem à 50°C por 6 horas : **a)** 10% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; **b)** 20% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; **c)** 30% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **40**

**Figura 18-** Compósitos de PVDF com Ferrita de Níquel tratada a 700°C, com temperatura de secagem à 50°C por 16 horas : **a)** 10% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; **b)** 20% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; **c)** 30% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **40**

**Figura 19-** Micrografias dos compósitos de PVDF com Ferrita de Níquel, tratada a 400°C, com temperatura de secagem à 50°C por 6 horas : **a)** 10% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; **b)** 20% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; **c)** 30% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **41**

**Figura 20-** Micrografias dos compósitos de PVDF com Ferrita de Níquel, tratada a 600°C, com temperatura de secagem à 50°C por 6 horas : 30% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **41**

**Figura 21-** Gráfico da relação da área do PVDF com a porcentagem de fase β, e a Ferrita de Níquel em diferentes tratamentos térmicos, também em diferentes tempos de secagem dos compósitos: **a)** 6h, **b)** 10h, **c)** 16h e **d)** 23h. **43**

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE FIGURAS.....	xi
SUMÁRIO.....	xiii
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>3</b>
1.1. Materiais Poliméricos.....	3
1.1.1. Poli(Fluoreto de Vinilideno) – PVDF.....	5
1.1.1.1. Fase $\alpha$ .....	8
1.1.1.2. Fase $\beta$ .....	8
1.1.1.3. Fase $\gamma$ .....	9
1.1.1.4. Fase $\delta$ .....	9
1.1.1.5. Conversão entre as diferentes fases.....	9
1.2. Ferritas.....	11
1.2.1. Ferrita de Níquel – NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	12
1.3. Compósitos Magnetoelétricos (ME).....	13
1.4. Materiais Nanométricos obtidos através do método de Pechini.....	14
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>17</b>
2.1. Objetivos Gerais.....	17
2.2. Objetivos Específicos.....	17
<b>3. MATERIAIS E METÓDOS.....</b>	<b>18</b>
3.1. Materiais.....	18
3.1.1 Síntese de PECHINI.....	18
3.1.2. Síntese dos filmes.....	18
3.2. Síntese da Ferrita de Níquel.....	18

3.3. Formação dos compósitos – Filmes poliméricos.....	20
3.4. Caracterização.....	23
3.4.1 - Difração de raios X (DRX).....	23
3.4.2 – Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	24
3.4.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	25
3.4.4 – Microscopia Óptica (MO).....	26
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>28</b>
4.1. Caracterização da ferrita de níquel.....	28
4.1.1. Difração de Raios-X.....	28
4.1.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) – NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	31
4.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	32
4.2. Caracterização do Poli(Fluoreto de Vinilideno).....	34
4.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) – PVDF.....	34
4.3. Caracterização dos compósitos.....	35
4.3.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) – Filmes poliméricos – PVDF/NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	35
4.3.2. Fotos dos filmes poliméricos – PVDF/NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	40
4.3.3- Microscopia Óptica - filmes poliméricos –PVDF/NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	41
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>45</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>46</b>

## RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo sistemático sob as influências das condições de sínteses de filmes de Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) dopados com ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) na formação das fases estruturais da matriz polimérica. Para isso foram controlados fatores como concentração da ferrita, tempo temperatura de remoção do solvente e tamanho de partículas da ferrita. A síntese da ferrita de níquel foi realizada pelo método de Pechini e os pós foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X. Os pós preparados são unifásicos e com tamanho de partícula de ordem nanométrica. Os filmes de PVDF dopado com ferrita de níquel foram preparados pelo método de solução e foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), ao qual foi estimada as porcentagens relativas das fases  $\beta$  e a identificação da incorporação do dopante ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) na matriz polimérica (PVDF). Verificou-se a inclusão de nanopartículas de ferrita de níquel no polímero, porém sem a percolação entre as fases. Pela caracterização utilizando Microscopia óptica (MO), foi possível analisar a porosidade do compósito e a relação de área do PVDF /Ferrita de Níquel, em função de diferentes tratamentos térmicos, tempos de secagem e concentração de fase  $\beta$  nos compósitos. Com as caracterizações utilizadas constatou-se que a dopagem da ferrita de níquel no PVDF é eficaz no que se diz respeito à formação de fase  $\beta$ .

Palavras Chave: PVDF; fase  $\beta$ ; Ferrita de Níquel; Síntese de Pechini; Nanopartículas.

## ABSTRACT

This work presents a systematic study on the influence of the conditions of synthesis of films of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) doped nickel ferrite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) in the formation of structural phases of the polymer matrix. For that factors such as concentration of ferrite time temperature solvent removal and particle size of the ferrite were controlled. The synthesis of nickel ferrite was performed by Pechini and the powders were characterized by scanning electron microscopy (MEV) and X-ray diffraction. The prepared powders are single phase and particle size of nanometer order. The PVDF films doped nickel ferrite were prepared by solution method, and were characterized by Infrared Spectroscopy Fourier transform (FT-IR), which was estimated relative percentages of  $\beta$  phases and the identification of the incorporation of dopant ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) in the polymer matrix (PVDF). It has been the inclusion of nickel ferrite nanoparticles in the polymer, but without the percolation between the phases. Characterization by using optical microscopy (MO), it was possible to analyze the porosity of the composite and the area ratio of PVDF/Nickel Ferrite, due to different thermal treatments, drying times and concentration of  $\beta$  phase in the composites. With the characterizations used it was found that doping of nickel ferrite in PVDF is effective as regards the formation of  $\beta$  phase.

Key words: PVDF;  $\beta$  phase; Nickel Ferrite; Pechini synthesis; Nanoparticles



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Materiais Poliméricos

Desde os princípios da civilização o homem tem usado materiais, conjuntamente com a energia, para melhorar os seus padrões de vida. Os materiais são parte integrante da nossa vida, uma vez que os produtos são feitos de madeira, tijolo, aço, plástico, vidro, borracha, alumínio, cobre, papel, entre outros. A busca de novos materiais é resultado da investigação científica que caminha junto com o desenvolvimento tecnológico<sup>[1]</sup>. Os materiais sólidos são frequentemente classificados em três grupos principais: materiais metálicos, materiais cerâmicos e materiais poliméricos ou plásticos. Esta classificação é baseada na estrutura atômica e nas ligações químicas predominantes em cada grupo. Um quarto grupo, que foi incorporado nesta classificação nas últimas décadas, é o grupo dos materiais compósitos, que são projetados para combinar as propriedades desejáveis de dois ou mais tipos de materiais. De forma geral, para ser considerado um compósito, o material deve apresentar proporções significativas das propriedades das fases que o constituem, além disso, de acordo com o princípio da ação combinada, os compósitos devem apresentar propriedades únicas, impossíveis de serem obtidas a partir de seus componentes individuais<sup>[2]</sup>. Materiais poliméricos como, por exemplo, o policarbonato (PC), polipropileno (PP) e o polietileno tereftalato (PET), Poli(Fluoreto de Vinilideno) (PVDF) entre outros, estão a substituir, progressivamente, os materiais tradicionais usados na engenharia, tais como o aço e o alumínio, visto que possuem maior resistência à corrosão, baixo preço e a possibilidade de reciclagem<sup>[3-5]</sup>.

Polímeros, em geral, são substâncias constituídas por moléculas grandes, as quais são chamadas de macromoléculas, que, por sua vez, são formadas por subunidades que se repetem, chamadas de monômeros, unidos por reações chamadas de polimerizações<sup>[6]</sup>.

Os polímeros oferecem vantagens quando comparado com os materiais inorgânicos:<sup>[7]</sup>

- 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, como o Polietileno(Tf-115°C), Polipropileno (Tf-165°C), entre outros, o que restringe algumas aplicações potenciais destes materiais <sup>[7]</sup>.

A ampla utilização dos materiais poliméricos deve-se principalmente ao seu baixo custo e às suas boas propriedades mecânicas. As propriedades mecânicas dos polímeros são dependentes da mobilidade molecular que é influenciada pela natureza química das macromoléculas, pela massa molecular, pela presença ou não de ramificações e de ligações cruzadas, do grau de cristalinidade, presença ou não de plastificante, carga, aditivos, orientação e outros aspectos relacionados à história térmica da amostra em particular<sup>[8]</sup>.

A classificação dos polímeros pode ser feita sob alguns aspectos, como por exemplo: 1) em relação aos grupos funcionais presentes; 2) quanto ao estado físico e 3) quanto ao grau de cristalinidade (cristalinos, semi-cristalinos e amorfos); 4) quanto ao comportamento frente à temperatura<sup>[9]</sup>. A partir desta classificação temos as sub-classificações em três grupos principais: termoplásticos, termorrígido e elastômeros. Onde os termoplásticos podem ser repetidamente conformados mecanicamente desde que reaquecido, portanto, não só a conformação a quente de componentes é possível, mas também, a reutilização de restos de produção, que podem ser reintroduzidos no processo de fabricação (reciclagem). Os termorrígidos são conformáveis plasticamente apenas em um estágio intermediário de sua fabricação, o produto final é duro e não amolece mais com o aumento da temperatura, são completamente amorfos, isto é não apresentam estrutura cristalina. Já os elastômeros (borrachas), são materiais conformáveis plasticamente, que se alongam elasticamente de maneira acentuada até a temperatura de decomposição e mantém estas características em baixas temperaturas, são estruturalmente similares aos termoplásticos, isto é, eles são parcialmente cristalinos<sup>[3]</sup>.

Devido a sua flexibilidade e maleabilidade, os polímeros abriram uma grande possibilidade de aplicações e vários trabalhos estão sendo reportados na literatura mostrando a utilização dos mesmos em revestimentos contra ataques de produtos corrosivos, como transdutores eletro-mecânicos e eletro-térmicos, alto falantes, sensores e biomateriais <sup>[10-12]</sup>.

Entre os polímeros podemos destacar o Poli(Fluoreto de vinilideno) (PVDF), o qual tem sido extensivamente estudado devido as suas atrativas propriedades piro e piezoelétricas (quando se apresenta predominantemente na fase  $\beta$ ) bem como por sua flexibilidade, excelente processabilidade, estabilidade química e resistência mecânica<sup>[13]</sup>.

Em 1971, Glass e seus colaboradores, descobriram atividade piroelétrica e as propriedades ópticas no polímero PVDF (polifluoreto de vinilideno) e o utilizaram como sensor de radiação infravermelho. O PVDF se tornou um material de particular interesse científico e tecnológico. Ele combina as características de um plástico com as de um elemento piezoelétrico e piroelétrico e apresenta uma excelente combinação de processabilidade e resistência mecânica. Isso facilita sua produção em larga escala conferindo-lhe algumas vantagens sobre os materiais cerâmicos convencionais<sup>[14]</sup>.

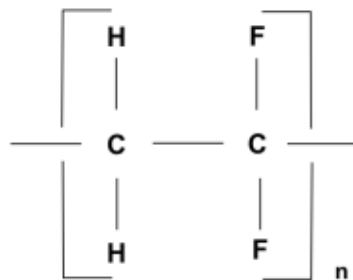
Em alguns materiais a presença do momento de dipolo pode ser detectada pela aplicação de um campo elétrico externo de alta intensidade, que pode reverter sua direção. As cargas errantes não podem se redistribuir rapidamente, tal que a mudança na carga superficial produzida pode ser medida<sup>[15]</sup>. Esses materiais são denominados piroelétricos e podem ser divididos em dois grupos: piroelétricos lineares, cuja polarização espontânea não pode ser revertida a partir da aplicação de um campo elétrico e os ferroelétricos, cuja polarização pode ser revertida mediante a aplicação de um campo elétrico<sup>[16]</sup>.

A piezoeletricidade é a capacidade do material de gerar potencial elétrico quando solicitado mecanicamente devido a uma separação das cargas elétricas na rede cristalina, se o material não for curto-circuitado a carga induz uma voltagem no material. O efeito piezoelétrico é reversível, ou seja, materiais podem sofrer deformação, normalmente uniaxial, quando na presença de um campo elétrico. A descoberta da piezoeletricidade em polímeros se deve a Kawai, que observou o PVDF(polifluoreto de vinilideno) tracionado e polarizado em altos campos elétricos apresentava propriedades piezoelétricas superiores às do quartzo. PVDF é um polímero que apresenta cristalinidade de 40-50% e é piezoelétrico apenas na fase  $\beta$ <sup>[17]</sup>.

### **1.1.1. Poli(Fluoreto de Vinilideno) - PVDF**

O PVDF, pertencente ao grupo dos denominados polímeros eletroativos, tem atraído cada vez mais a atenção, devido às extraordinárias propriedades dielétricas,

piezoelétricas e piroelétricas que apresenta, entre os materiais poliméricos <sup>[9]</sup>. Os polímeros eletroativos têm aplicação na monitorização de sinais vitais e de dispositivos biomédicos, na área têxtil, na geração de energia, e em dispositivos de telas interativas, por exemplo <sup>[13]</sup>. O PVDF é um polímero formado pela reação de adição do monômero fluoreto de vinilideno ( $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ ). Essa disposição espacial simétrica dos átomos de hidrogênio e flúor ao longo da cadeia, como visto no monômero representado na Figura 1, confere polaridade na cadeia, que influencia as suas propriedades piro e piezoelétrica <sup>[18-19]</sup>. Sua estabilidade química está diretamente relacionada à forte ligação formada entre carbono e flúor no polímero <sup>[20]</sup>.

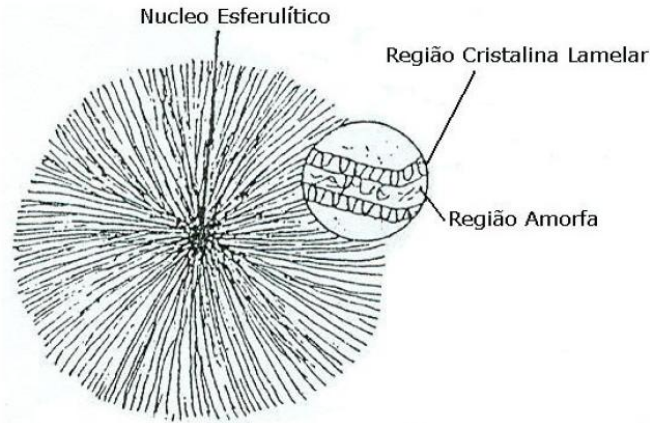


**Figura 1:** Representação esquemática do monômero do polímero PVDF <sup>[18]</sup>.

Este é um polímero termoplástico com um equilíbrio de propriedades físicas que o qualifica para serviços de alto desempenho em diferentes aplicações, que são favorecidas pelo fato do PVDF ser facilmente processável na forma de filmes altamente flexíveis. Tendo sido amplamente estudado devido à sua importância científica e tecnológica <sup>[21-22]</sup>.

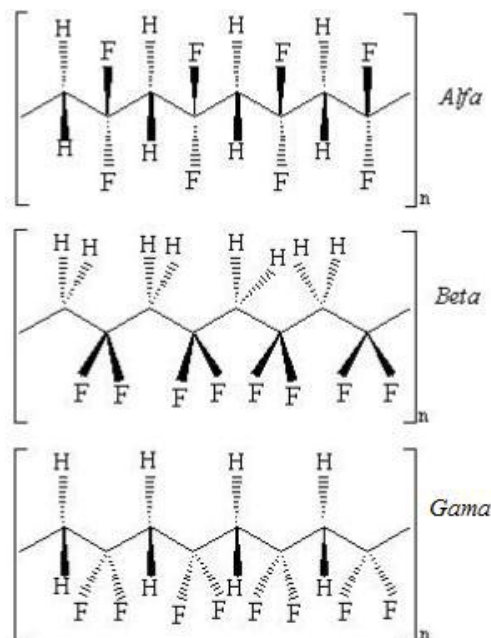
Utilizam-se o PVDF, em variadas aplicações como produção química, transporte, equipamento de separação (filtros, membranas) e trocadores de calor, para o transporte de fluidos, sistemas de tubulação para água ultrapura, quentes, ácidos concentrados e produtos químicos farmacêuticos <sup>[23]</sup>.

O polímero PVDF semicristalino que cristaliza geralmente numa estrutura esferulítica. As esferulitas são constituídas por um conjunto de lamelas que durante a cristalização crescem radialmente a partir de um centro comum. Na Figura 2 está esquematizada uma esferulita e no destaque estão representadas duas lamelas, que constituem a região cristalina, entre as quais localiza-se a região amorfa do material <sup>[24]</sup>.



**Figura 2:** Estrutura esferulítica do PVDF <sup>[25]</sup>.

Quanto à estrutura molecular, o PVDF é um polímero linear que apresenta dipolos elétricos permanentes aproximadamente perpendiculares à direção de suas cadeias, devido à existência de uma diferença de eletronegatividade entre os átomos de flúor e hidrogênio. O pequeno raio atômico do flúor não oferece um grande impedimento a rearranjos conformacionais das macromoléculas, o que favorece a ocorrência de diferentes tipos de conformações e conseqüentemente diferentes estruturas cristalinas, identificadas como  $\alpha$  (alfa),  $\beta$  (beta),  $\gamma$  (gama),  $\delta$  (delta)<sup>[25-26]</sup>. A Figura 3 mostra uma representação das cadeias de PVDF nas formas cristalinas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .



**Figura 3:** Formas cristalinas do PVDF; alfa, beta e gama. Cunha tracejada para trás do plano e cunha cheia para frente do plano <sup>[20]</sup>.

### 1.1.1.1 – Fase $\alpha$

A fase  $\alpha$  pode ser formada pela cristalização a partir do fundido, seguido de um super-resfriamento, mas também pode ser obtida através da cristalização a partir da solução com DMF (dimetilformamida) ou DMA (dimetilacetamida), a temperaturas superiores a 120°C. Filmes orientados nessa fase podem ser produzidos por estiramento mecânico em temperaturas superiores a 120°C. O estiramento em temperaturas inferiores causa uma transição de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ . Fase  $\alpha$  é apolar e a mais facilmente obtida entre as fases, e possui estrutura helicoidal, ou seja, os átomos de flúor e hidrogênio estão localizados alternadamente em cada lado da cadeia tipo trans-cis. É a fase termodinamicamente mais estável, também na cristalização a partir da solução, quando a temperatura de remoção do solvente é superior a 100°C<sup>[27-28]</sup>. Conseqüentemente esta fase apresenta a menor energia potencial em relação às outras fases cristalinas deste polímero. A partir da fase  $\alpha$  é possível obter as outras três fases cristalinas por meio de tratamentos mecânicos, térmicos e/ou elétricos adequados<sup>[29]</sup>.

### 1.1.1.2 – Fase $\beta$

A fase polar  $\beta$  é o polimorfo do PVDF que possui as melhores propriedades elétricas. Ganha destaque devido à grande atividade piroelétrica e piezoelétrica, sendo assim a mais importante do ponto de vista tecnológico para as aplicações como sensor, atuadores e transdutores<sup>[30]</sup>. É polar e pode ser obtida a partir do estiramento mecânico de filmes originalmente na fase  $\alpha$  a temperaturas inferiores a 100°C. Apresenta conformação planar todo-trans, zigzague, com os átomos de flúor de um lado e os hidrogênios de outro, com momentos dipolares perpendiculares ao eixo da cadeia. A fase  $\beta$  é composta de pequenos cristalitos com dimensões de 10nm organizados em grupos de lamelas com fase intramelar amorfa parcialmente orientado<sup>[30]</sup>. A forma  $\beta$  orientada é obtida por estiramento de filmes da fase  $\alpha$  a temperaturas entre 70 e 100°C. A forma  $\beta$  não orientada pode ser obtida por cristalização a partir de solventes como DMF e DMA a temperaturas abaixo de 70 °C<sup>[28]</sup>. Estudos de difração de raios X e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido mostram que, quando termicamente tratado e estirado, o PVDF apresenta inevitavelmente uma mistura de fases alfa e beta. O PVDF extrusado possui 95% alfa e 5% beta, e após o estiramento o polímero fica com 95% beta e 5% alfa<sup>[31]</sup>.

### 1.1.1.3 – Fase $\gamma$

A fase  $\gamma$  apresenta fusão à temperatura superior às das fases  $\alpha$  e  $\beta$  e apresenta-se com uma estrutura intermediária da helicoidal  $\alpha$  e zigzague da fase  $\beta$ , ou seja, a cada três conformações trans existe uma conformação cis. A fase  $\gamma$  é polar, obtida pela cristalização em solução com DMF ou DMA ou a partir do fundido a elevada temperatura e longo período de tempo. A cristalização a partir do fundido pode favorecer o crescimento da fase  $\gamma$  em relação à fase  $\alpha$ , sendo este efeito mais pronunciado com a elevação da temperatura. Esta fase é obtida pela cristalização em solução com DMF ou DMA num substrato de KBr ou a partir de um material fundido fazendo um estágio relativamente longo ( $T_{\text{crist}} > 6\text{h}$ ) a temperatura elevada ( $T_{\text{crist}} > 160^\circ\text{C}$ ) para o caso de um substrato amorfo<sup>[32]</sup>. Existem dois tipos de fase  $\gamma$ : cristalizada diretamente do fundido a temperaturas superiores a  $160^\circ\text{C}$ , formam esferulitas não aneladas (a taxa de formação aumenta com a temperatura) e a formada a partir da transição de fase  $\alpha$  em  $\gamma$ , que ocorre nas esferulitas aneladas e cuja taxa de transformação aumenta com o aumento da temperatura<sup>[13, 21, 33]</sup>.

### 1.1.1.4 – Fase $\delta$

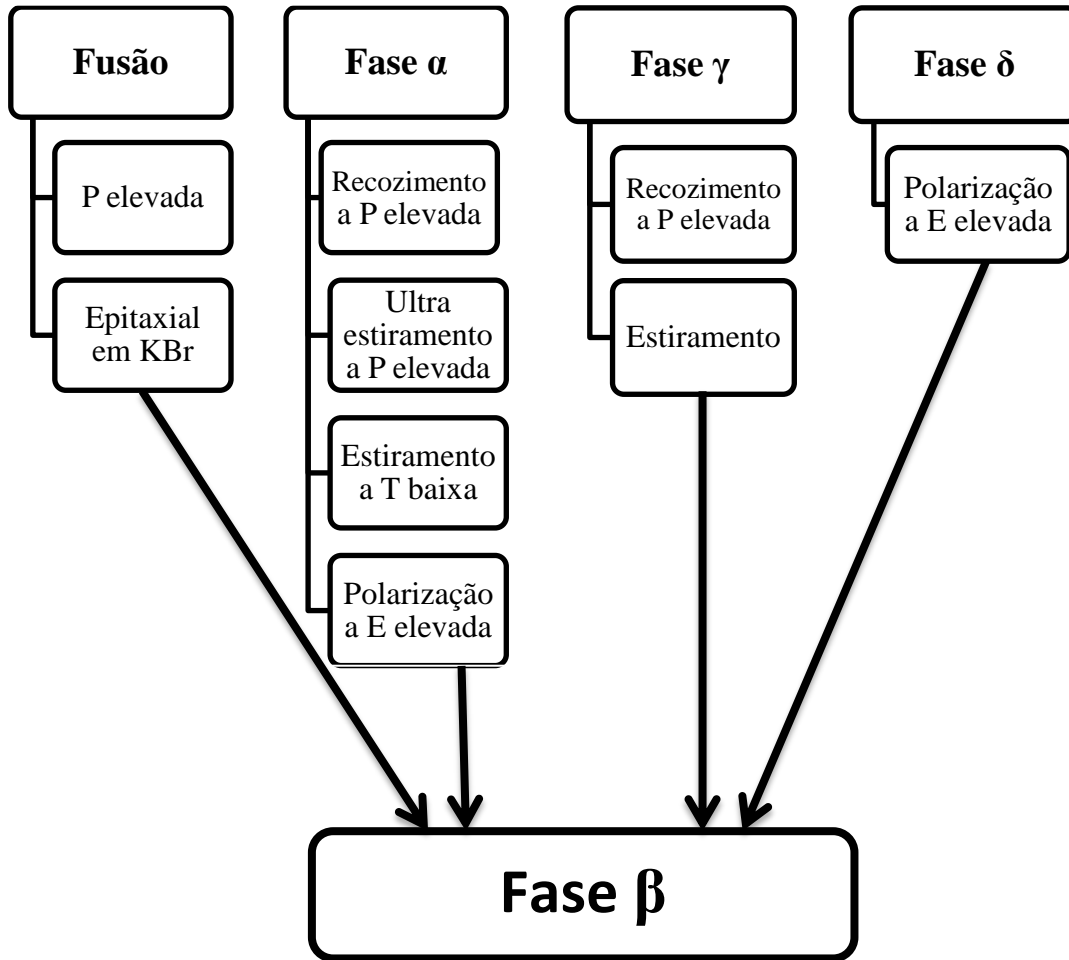
A fase  $\delta$  é obtida a partir da fase  $\alpha$ , através da aplicação de um intenso campo elétrico ( $\geq 150 \text{ MV/m}$ ), que induz uma inversão dos dipolos elétricos das cadeias, obtendo - se uma versão polar da fase  $\alpha$ <sup>[34]</sup>. Tanto a fase  $\delta$  como a fase  $\alpha$  apresentam a mesma conformação das cadeias, diferindo no modo de empacotamento (momento dipolar não nulo)<sup>[29]</sup>.

### 1.1.1.5 – Conversão entre as diferentes fases

Sabe-se que o PVDF pode ser obtido nas mais variadas formas cristalinas. No entanto é possível converter sob determinadas condições, uma fase em outra. Por exemplo, a fase  $\beta$  pode ser obtida a partir do  $\alpha$ -PVDF por estiramento uniaxial ou biaxial dos filmes ou também pela aplicação de um campo elétrico elevado ( $E \geq 100\text{MV/cm}$ )<sup>[29]</sup>.

Também é possível obter fase  $\beta$  diretamente da solução quando a temperatura de cristalização é inferior a  $70^\circ\text{C}$ . Para temperaturas superiores a  $120^\circ\text{C}$  praticamente só se obtêm fase  $\alpha$ . Temperaturas de cristalização intermediária a estas origina-se uma mistura de fases  $\alpha + \beta$ <sup>[32]</sup>. Destaca-se a cristalização a partir de solução que é um

processo importante para a obtenção de filmes finos ou filmes depositados sobre superfícies. Foi demonstrado que a cristalização do PVDF em solução pode ocorrer em qualquer uma das fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , ou em uma mistura delas, sendo a fase predominante determinada pela temperatura e pelo tempo de cristalização<sup>[28,35]</sup>. A Figura 4 ilustra os processos para a cristalização e conversão que levam á obtenção da fase  $\beta$ .



**Figura 4:** Ilustração dos processos de cristalização e conversão das diferentes fases cristalinas do PVDF. (T= temperatura, P= pressão e E= campo elétrico)<sup>[35]</sup>.

As aplicações do PVDF com o sensor, está relacionada à presença de fase  $\beta$ , assim qualquer aumento na quantidade dessa fase implica na possibilidade de desenvolvimento de novas aplicações e/ou ampliação das existentes. Filmes cristalizados por solução com DMF a 60<sup>0</sup>C produzem exclusivamente a fase  $\beta$ . No entanto, filmes processados nessas condições são muito porosos, com aparência leitosa e propriedades mecânicas ruins, o que inviabiliza a sua polarização<sup>[36]</sup>.



## 1.2. Ferritas

Atualmente existe interesse no desenvolvimento de materiais magnéticos cerâmicos, pois são fáceis de produzir e apresentam baixos custos de produção. As propriedades elétricas e magnéticas de uma determinada ferrita, podem depender apenas de sua estequiometria (propriedades intrínsecas) ou além da estequiometria podem depender também dos aspectos microestruturais (propriedades extrínsecas)<sup>[37]</sup>. As ferritas são materiais magnéticos que possuem boas propriedades elétricas e magnéticas. Alguns destes materiais, tais como o  $ZnFe_2O_4$ ,  $MnFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$  e  $NiFe_2O_4$ , são bastante atrativos para diversas aplicações tecnológicas tais como sensores de gases, dispositivos de microondas e de gravação magnética, entre outros<sup>[38]</sup>.

As ferritas são divididas em quatro subgrupos: espinélio, magnetoplumbita, granada e perovskita.

As ferritas do tipo magnetoplumbita possuem estrutura hexagonal de fórmula geral  $MFe_{12}O_{19}$ , onde M são os cátions  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Sr^{2+}$ <sup>[39]</sup>. As ferritas do tipo granada ou *garnet* possuem estrutura cúbica de fórmula geral  $M_3Fe_5O_{12}$ , onde M representa íons como ítrio (Y), Európio (Eu) ou Samário (Sm)<sup>[40]</sup>. As ferritas do tipo perovskitas possuem estrutura cúbica de fórmula geral  $ABO_3$ , onde A e B são íons metálicos e O pode ser haletos ou átomo de oxigênio<sup>[41]</sup>. As ferritas que pertencem ao grupo espinélio possuem a estrutura do mineral espinélio natural aluminato de magnésio ( $MgAl_2O_4$ ). Muitas destas ferritas, comercialmente importantes, são sintéticas, mas um dos mais importantes espinélios e, provavelmente, o mais antigo material magnético com aplicações práticas, a magnetita ( $Fe_3O_4$ ), é um óxido natural. A grande abundância deste óxido aponta para uma grande estabilidade da estrutura espinélio<sup>[42]</sup>. As estruturas do tipo espinélio caracterizam-se pelo empacotamento de íons oxigênio em um arranjo cúbico de face centrada, e se cristalizam com 8 átomos em cada célula unitária<sup>[42]</sup>.

As ferritas do tipo espinélio compreendem uma classe de materiais inorgânicos com excelentes propriedades magnéticas, elétricas e ópticas<sup>[43]</sup>. A origem do magnetismo em ferritas se deve à presença de elétrons desemparelhados no orbital 3d e distribuídos em números não equivalentes nos sítios octaédricos e tetraédricos<sup>[44]</sup>.

Quando o íon trivalente é o ferro, o óxido é chamado de “ferrita” e sua estrutura é representada por  $MFe_2O_4$ , onde M é um íon divalente de um metal de transição ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ ) ou, uma combinação entre eles. Quando os metais divalentes estão todos em sítios A, o espinélio é dito normal<sup>[45]</sup>.

### 1.2.1. Ferrita de Níquel – NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

A ferrita de níquel é do tipo espinélio com estrutura cristalina cúbica (Figura 5), e pode ser espinélio do tipo normal ou inverso. A fórmula mínima da estrutura espinélio é a AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, onde A representa os sítios tetraédricos e B, os octaédricos, os quais estão rodeados por ânions de O<sup>2-</sup>[46]. Quando os sítios A possuem cátions divalentes, e B cátions trivalentes, a estrutura é conhecida como espinélio normal. Já quando íon divalentes tem preferência pelos sítios octaédricos, enquanto que o íon trivalente ocupa, com igual proporção, os íons octaédricos e tetraédricos, a estrutura é denominada de estrutura espinélio invertida. Como exemplo de material com estrutura espinélio invertida, tem-se a fase NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Neste caso, como na condição ideal, íons de Fe<sup>3+</sup> estão distribuídos de forma igualmente provável nos sítios A e B, o que não contribui para a magnetização total da célula. Assim, o momento magnético total, para a ferrita de níquel, é determinado pelo momento magnético dos íons de Ni<sup>2+</sup>, que neste caso, resulta em  $\sim 2,5 \times 10^5 \text{ Am}^{-1}$  ( $\sim 45 \text{ emu/g}$ ) [46].

Esta estrutura apresenta um comportamento ferrimagnético que se deve aos momentos magnéticos dos Fe<sup>3+</sup> nos sítios A e B e do Ni<sup>2+</sup> nos sítios B [47].

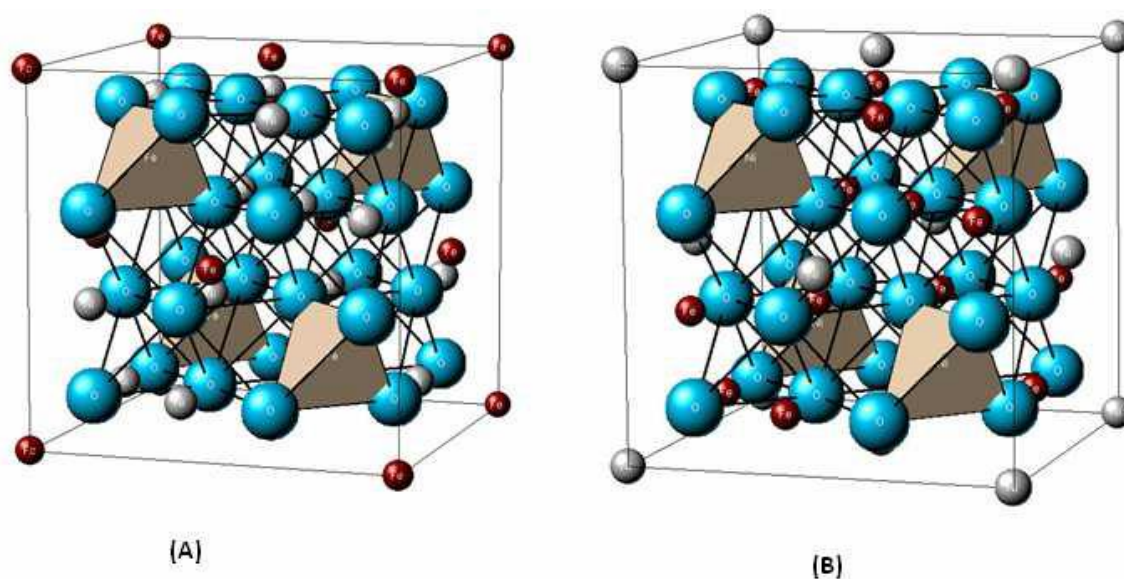


Figura 5: Estrutura da ferrita de níquel, espinélio normal (A) e espinélio inverso (B) [48].

A ferrita de níquel tem sido estudada por suas propriedades magnéticas que podem ser influenciadas pela sua forma, tamanho das partículas e os seus compósitos formados com outros materiais. Entre as várias aplicações que as ferritas possuem, uma das mais interessantes é a magnetostricção. A magnetostricção é a propriedade dos materiais ferromagnéticos (ou com outro tipo de ordenamento magnético) de se

deformarem pela presença de campo magnético externo, ou do efeito inverso, onde uma deformação do material induz magnetização<sup>[46,49]</sup>.

Além disso, entre outros materiais magnéticos, apresenta relativamente alta resistividade elétrica, dureza mecânica, estabilidade química e custos razoáveis de fabricações, que permitem uma ampla variedade de aplicações em diversos dispositivos eletrônicos<sup>[50]</sup>. Destaca-se que nanomateriais baseados em  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , apresentam diversas aplicações, como em dispositivos de alta frequência, transformadores de energia, carreadores de fármacos e sensores de gás<sup>[51]</sup>.

### **1.3. Compósitos Magnetoelétricos (ME)**

Componentes elétricos e magnéticos estão presentes em vários dispositivos da tecnologia moderna<sup>[52]</sup>. A possibilidade de combinação de propriedades elétricas e magnéticas em uma mesma estrutura amplia, ainda mais, o cenário de aplicação dos materiais, não só pela coexistência destas propriedades, mas também pela possibilidade de interação entre elas<sup>[52]</sup>.

Um material compósito é constituído de um sistema de materiais pela mistura ou combinação de dois ou mais macro-constituintes (fases) diferindo-se em forma e/ou composição química que sejam essencialmente insolúveis entre si<sup>[53,54]</sup>. Estes sistemas são caracterizados pela mistura de duas ou mais fases com propriedades de interesse que, em conjunto, podem responder a um determinado estímulo de maneira maximizada. Os materiais compósitos, em geral, são classificados de acordo com a maneira com que as fases constituintes se distribuem, ou seja, pela sua conectividade no compósito<sup>[55,56]</sup>.

Os materiais ME podem ser monofásicos ou compósitos. Os monofásicos são bastante raros porque os requisitos para a coexistência de magnetismo e ferroeletricidade em uma única fase são mutuamente excludentes<sup>[57]</sup>. A maior parte dos compósitos ME já estudada são constituídas por um componente magnético, na forma de ferrita, principalmente espinélio, e um óxido piezoelétrico do tipo perovskita. Em sistemas compósitos, materiais multiferróicos magnetoelétricos têm se mostrado interessantes sob o ponto de vista tecnológico e científico, e têm sido intensamente investigados após a década de 90. 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<sup>[58]</sup>.

Como exemplo de desenvolvimento de compósitos magnetoelétricos tem-se a incorporação de ferritas nanoparticuladas em conjunto com a nucleação do PVDF piezoelétrico, na sua fase  $\beta$ . Com atuação importante como em sensores e atuadores, devido à interação entre a magnetoestrição das ferritas e a piezoeletricidade da matriz polimérica<sup>[59]</sup>. Com a adição dessas nanopartículas, as propriedades dos polímeros podem ser alteradas<sup>[60]</sup>. Deste modo, o entendimento de como as propriedades são alteradas, devido a interação física e química entre as nanopartículas e o polímero, mostra-se de extrema importância<sup>[61]</sup>.

#### **1.4. Materiais Nanométricos obtidos através do método de Pechini**

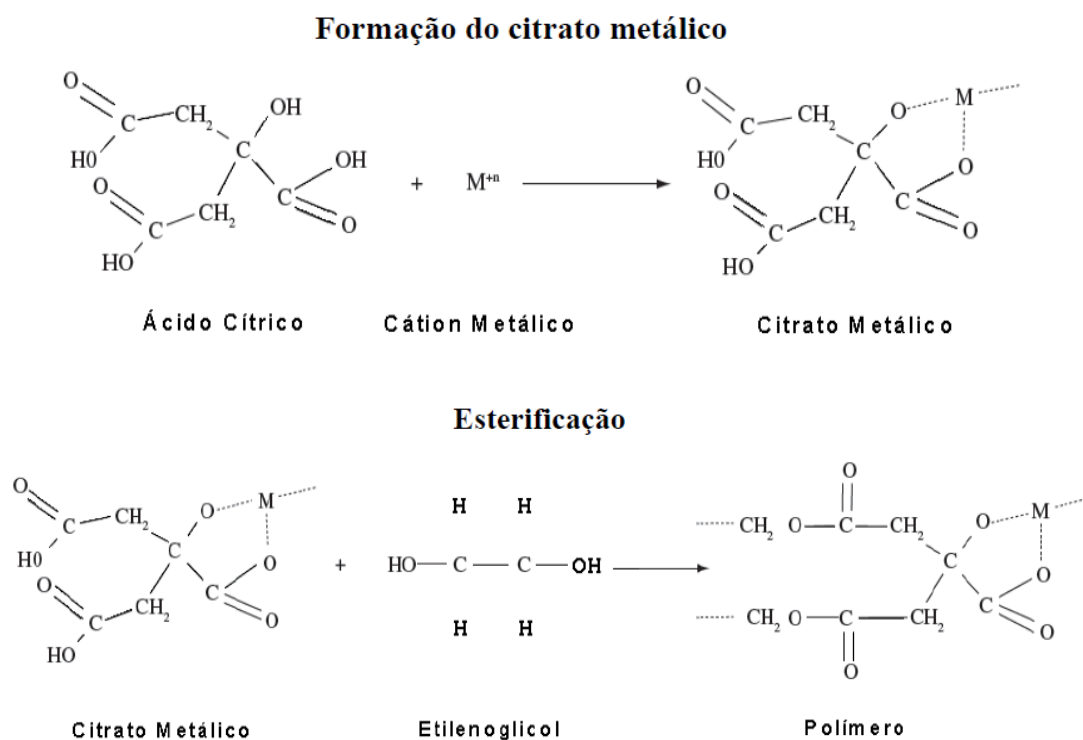
A definição de nanotecnologia é baseada no desenvolvimento de sistemas e processos que utilizam materiais com dimensões nanométricas ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). Conforme definição das normas British Standards Institution (BSI), os materiais nanométricos são aqueles que possuem pelo menos uma das dimensões inferior a 100 nanômetros ( $100 \text{ nm}$ )<sup>[62-63]</sup>. O ponto principal da nanotecnologia baseia-se nas novas propriedades observadas nos materiais quando suas dimensões são reduzidas em níveis nanométricos, evidenciando assim, novas funcionalidades e tornando os nanomateriais compostos com propriedades distintas quando avaliados e comparados em diferentes escalas de dimensão<sup>[64]</sup>.

Um dos métodos de síntese química utilizados para a preparação de pós, que tem sido bastante investigado para a síntese de nanopartículas é o método dos precursores polimérico, também conhecido como método Pechini, sendo que se destaca como um processo alternativo e promissor para a obtenção de pós nanométricos, com alta pureza e homogeneidade química, por não serem agressivas ao meio ambiente, além de apresentar um custo relativamente baixo e não necessitar de aparelhagem sofisticada para sua realização<sup>[65-66]</sup>.

O método é baseado na obtenção de poliésteres a partir de citratos. Após a síntese da solução de citrato, é adicionado um poliálcool, como o etileno glicol, para promover a polimerização. O princípio da rota Pechini é representado na Figura 6. O método foi desenvolvida para a preparação de pós de óxidos multicomponentes tendo composição homogênea e em nanoescala, como: filmes finos, fibras, materiais dielétricos entre outros, com estequiometria controlada<sup>[67]</sup>.

A primeira etapa do processo envolve a preparação de complexos de metal quelato estáveis, tais como a dissolução de sais metálicos, em uma mistura de ácidos orgânicos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos tal como ácido cítrico ou láctico sendo solúvel e estável, em combinação com álcool monohidroxílico, como o etileno glicol e água. Quando o etileno glicol é adicionado aos quelatos sob agitação e aquecimento, a temperatura usualmente abaixo de 100°C, ocorre formação de um éster devido à condensação entre o álcool e o quelato ácido, o qual geralmente é convertido depois de calcinado. Com a remoção do solvente por evaporação, não ocorre a cristalização, em vez disso, uma resina polimérica é formada<sup>[67]</sup>.

A calcinação é realizada para a eliminação dos constituintes orgânicos e obtenção da fase desejada<sup>[68]</sup>. A calcinação em torno de 300°C provoca a quebra das cadeias poliméricas e a queima do material. O aquecimento entre aproximadamente 300°C e 900°C promove a oxidação dos cátions, formando cristalitas dos óxidos desejados<sup>[69]</sup>.



Das diversas vantagens do método ressalta-se a homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular, controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas, pós cerâmicos com partículas muito finas e simplicidade de processamento<sup>[70]</sup>. Além disso, este método

possui uma característica muito peculiar: a flexibilidade, pois, o mesmo pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas por simples ajuste de variáveis<sup>[71]</sup>.

Algumas desvantagens são encontradas referentes ao processo Pechini, tais como, grande perda de massa, forma e morfologia. A decomposição do material orgânico durante a calcinação pode produzir combustões adicionais levando a formação de aglomerados parcialmente sintetizados, isto é, o controle da decomposição térmica é fundamental para melhorar este processo<sup>[70]</sup>.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivos Gerais**

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de filmes poliméricos de PVDF dopados com Ferrita de Níquel nanoparticulada, com a finalidade de se estabelecer os mecanismos de interação entre o polímero e a cerâmica e verificar suas influências na formação da fase  $\beta$  no PVDF.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- ✓ Realizar uma revisão sistemática da literatura dos materiais utilizados nesse trabalho.
- ✓ Sintetizar pelo Método de Pechini os pós cerâmicos nanométricos de Ferrita de Níquel, utilizando diferentes tratamentos térmicos realizados a 400°C, 500°C, 600°C e 700°C.
- ✓ Caracterizar os pós cerâmicos da ferrita, utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e, difração de raios-X.
- ✓ Sintetizar os compósitos de PVDF com Ferrita de Níquel através do método de solução, com temperatura constante e variando o tempo de remoção dos solventes.
- ✓ Analisar o comportamento de dispersão da matriz cerâmica nos compósitos, e determinar a porcentagem de fase  $\beta$ , com uso da técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.
- ✓ Analisar a relação entre área do PVDF e a Ferrita de níquel, com a formação de fase  $\beta$  do PVDF.

### 3. MATERIAIS E METÓDOS

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. Síntese de Pechini

Para a síntese da nanopartícula da ferrita de níquel utilizou-se os seguintes reagentes:

- ✓ Etileno glicol –  $C_2H_6O_2$  (Vetec, pureza 99,5%);
- ✓ Ácido cítrico –  $C_6H_8O_7$  (Nuclear-Casa da Química, pureza 99,5%);
- ✓ Etanol –  $C_2H_6O$  (Vetec, pureza 99,8%);
- ✓ Cloreto de Níquel II hexahidratado –  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (Dinâmica, pureza 97%);
- ✓ Nitrato de Ferro III nonahidratado –  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Vetec, 99%);
- ✓ Ácido nítrico –  $HNO_3$  (Vetec, pureza 65%).
- ✓ Água destilada;

##### 3.1.2. Síntese dos Filmes

Para a síntese dos filmes poliméricos utilizou-se os seguintes reagentes:

- ✓ Dimetilformamida (DMF) -  $C_3H_7NO$  (VETEC, pureza de 99,8%);
- ✓ Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) -  $-(C_2H_2F_2)_n-$  (Solef 11010/1001) fornecido por Solvay Solexis e utilizado na forma de pó, sem qualquer purificação.

#### 3.2. Síntese da Ferrita de Níquel

A síntese das nanopartículas de Ferrita de Níquel foi baseada no método de Pechini, que consiste na obtenção de poliéster a partir de citratos, descrita na seção 1.4 (Materiais Nanométricos obtidos através do método de Pechini). Após a síntese da solução de citrato, é adicionado um poliálcool, como o etileno glicol, para promover a polimerização.

Para realizar a síntese da ferrita de níquel, 30,06g de ácido cítrico foi solubilizado em 120ml de etanol sob agitação, a temperatura ambiente. Em seguida adicionou-se à solução os precursores, sendo o cloreto de níquel II hexahidratado (3,87g) e o nitrato de ferro III nonahidratado (9,29g). Para a melhor solubilização dos precursores adicionou-se 4 gotas de ácido nítrico, até a solução ficar levemente ácida, com pH ~6. A solução ficou sob agitação à 70°C, por 20 minutos. A essa solução foi adicionado 17,5 ml de etileno glicol. Deixou então a solução saturar, isto controlando a temperatura com um termômetro  $\cong 70-80^\circ C$ , até formação do gel.



O gel foi então, calcinado à 380°C por 4 horas, de onde se retirou um pó. A partir do maceramento do pó seguiu-se para os tratamentos térmicos, em diferentes temperaturas: 400°C, 500°C, 600°C e 700°C, por 4 horas, para a formação da fase NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A rota de síntese está esquematizada na Figura 7.

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).

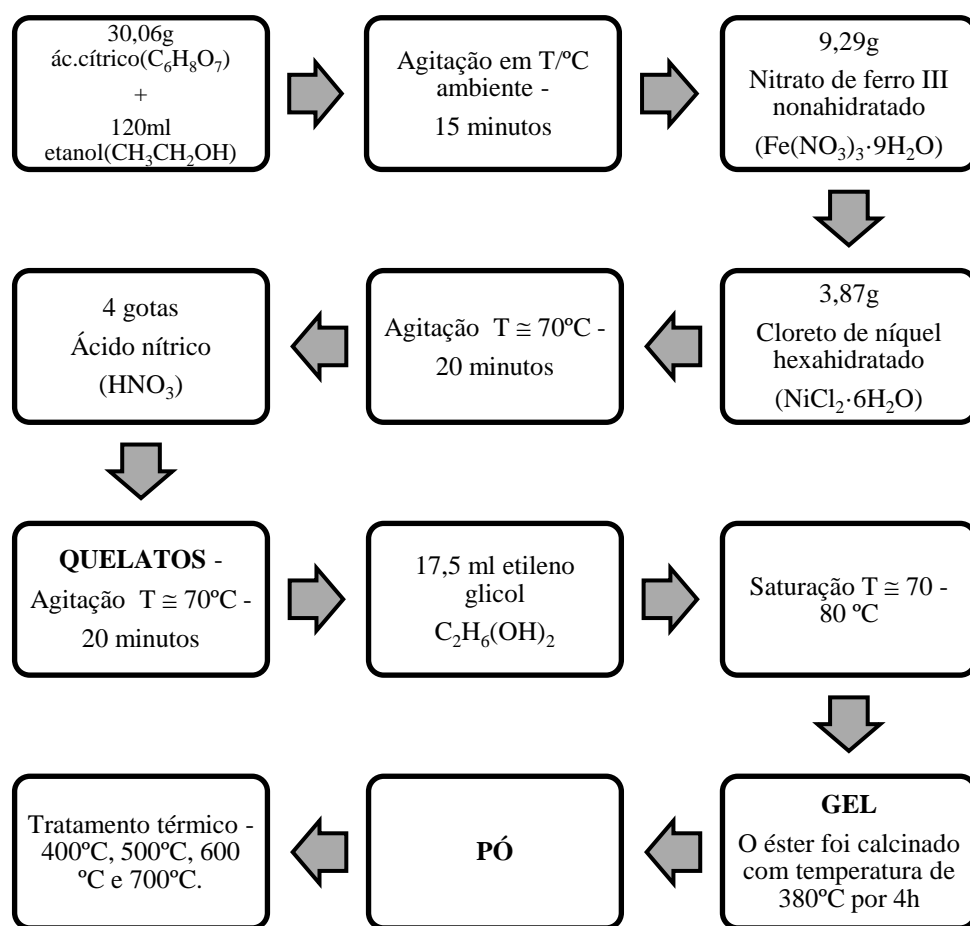


Figura 7: Rota sintética do método de Pechini.

Para estimar o tamanho médio das partículas utilizou-se a equação de Debye-Scherrer (desconsiderando o erro experimental), que tem por base a condição de que se um cristal de tamanho  $D_{RX}$  (assumido simetria esférica) possui um número de planos refletos limitados, o feixe difratado é modificado de tal maneira que o tamanho do cristal passa a depender da largura a meia altura do pico de intensidade do perfil de difração de raio X do material<sup>[72]</sup>.

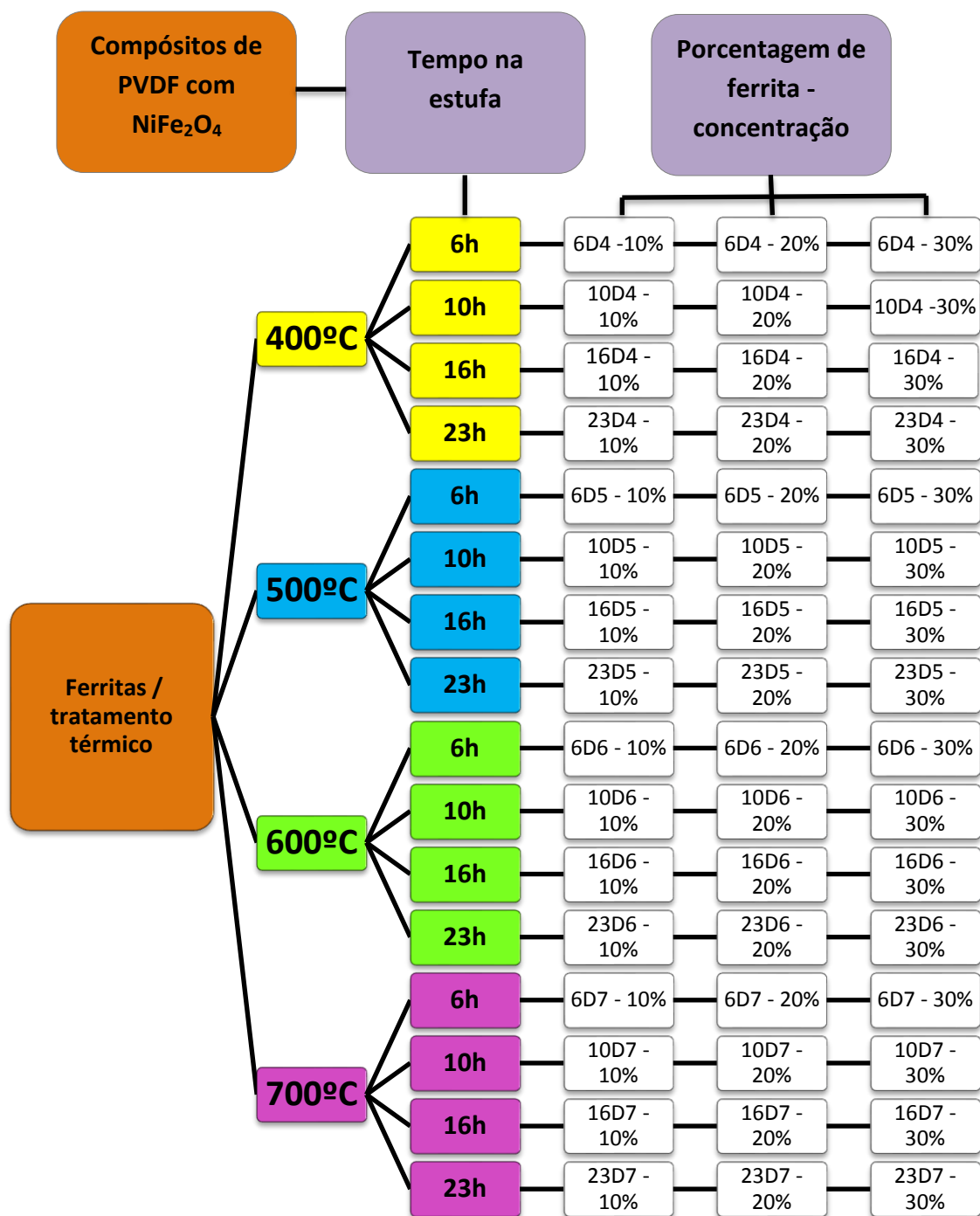
Quando os materiais cristalinos possuem dimensões de alguns nanômetros, eles possuem um número pequeno e limitado de planos de difração e eventualmente produzem picos de difração largos ao invés de picos finos e acentuados<sup>[70]</sup>. Mais detalhes desse procedimento serão dados na seção 3.4.1.

### **3.3. Formação dos compósitos - Filmes Poliméricos**

Existem dois processos para a obtenção do polímero PVDF na sua fase  $\beta$ . Um processo consiste no estiramento mecânico de filmes inicialmente presentes na fase  $\alpha$  a temperaturas inferiores a  $90^{\circ}\text{C}$ <sup>[27,73]</sup>. Os filmes obtidos através deste processo caracterizam-se por não estarem completamente na fase  $\beta$ , restando uma pequena percentagem de material na fase  $\alpha$ . Outro processo consiste na cristalização de uma solução de PVDF com dimetilformamida (DMF) ou dimetilacetamida (DMA) a temperaturas inferiores a  $70^{\circ}\text{C}$ <sup>[28,74]</sup>. Os filmes obtidos por este processo de cristalização têm uma percentagem de material na fase  $\beta$  superior a 95%. Como desvantagem, os filmes obtidos por solução caracterizam-se por apresentarem alguma porosidade<sup>[74]</sup>.

Dos dois métodos existentes para a obtenção de polímero PVDF na sua fase  $\beta$ , o método escolhido para constituir a cavidade de polímero  $\beta$ -PVDF é o método de cristalização a partir de uma solução de PVDF com DMF. Apesar da porosidade apresentada pelos filmes característicos, a escolha recai sobre este método, pois é o que mais se adequa à obtenção de filmes, em condições controláveis nos nossos laboratórios.

Sintetizou-se os compósitos de PVDF com Ferrita de Níquel, a partir da mistura de PVDF, no estado sólido, dissolvido em DMF sob agitação lenta, na proporção de 40 mg do polímero por mililitro de solvente, utilizando esta concentração a partir de testes realizados de sustentabilidade do filme. A dopagem, foi realizada a partir da solução de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , em DMF, na proporção de 10%, 20% e 30%, com massas de 4,0mg, 8,0 mg e 12mg, da ferrita por mililitro de solvente. Após a homogeneização de ambos, por 5 minutos, misturou-se a solução do PVDF com a solução do dopante Ferrita de Níquel. A solução do compósito seguiu para um homogenizador Vórtex (Biomixer, QL 901) por 2 minutos, a temperatura ambiente. A concentração definitiva no PVDF foi um parâmetro investigativo, assim como a temperatura de remoção do solvente em estufa. A Figura 8 mostra os parâmetros variados na síntese dos compósitos e os rótulos dados às amostras.



**Figura 8:** Fluxograma de preparação de 48 filmes compósitos de PVDF dopados com NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

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 + NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresentam-se autosustentáveis, salva algumas condições de temperatura e tempo de secagem.

Inicialmente utilizou um tempo mínimo de secagem de 4 horas, em seguida 5 horas, contudo, percebeu-se que entre 4 e 5 horas não era tempo suficiente para remoção do solvente. Somente ao realizar o teste com 6 horas verificou-se a remoção total do solvente. Observou-se também que 23 horas é o tempo limite para a obtenção de filmes auto sustentáveis.

Com todos os filmes dos compósitos, foram feitas análises estruturais usando Espectroscopia de Infra-Vermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Esta técnica foi utilizada também para avaliar a incorporação dos dopantes na matriz polimérica e as mudanças estruturais causadas a partir da adição dos dopantes no filme polimérico, além de quantificar a relação de fase  $\beta$  no filme<sup>[75]</sup>. Então para calcular a razão entre a fase  $\beta$  e fase  $\alpha$  (equação 1), utilizou-se a lei de Lambert Berr (equação 2).

$$F(\beta) = \frac{X_{\beta}}{X_{\alpha} + X_{\beta}} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde  $F(\beta)$  é a fração de fase  $\beta$  em relação à fase  $\alpha$ ;  $X_{\beta}$  e  $X_{\alpha}$  são respectivamente a fração molar de fase  $\beta$  e fase  $\alpha$  no material.

$$Abs = K_{\lambda} \cdot l \cdot C \quad (\text{Equação 2})$$

Onde Abs é a absorbância, K é o coeficiente de absorção molar no comprimento de onda  $\lambda$ ,  $l$  é a espessura da amostra e C a concentração da amostra<sup>[45]</sup>.

Os coeficientes de absorção molar dos picos da fase  $\alpha$   $763 \text{ cm}^{-1}$  ( $K_{\alpha} = 6,1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ ) e  $\beta$   $840 \text{ cm}^{-1}$  ( $K_{\beta} = 7,7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ ), a equação dada para o cálculo da razão é:<sup>[75]</sup>

$$F(\beta) = \frac{Abs_{\beta}}{1,26Abs_{\alpha} + Abs_{\beta}} \quad (\text{Equação 3})$$

As medidas nos filmes foram feitas em três pontos de cada amostra, sempre na face fosca (parte superior do filme, para padronizar), de forma a ter-se uma melhor representação de toda a superfície do filme.

### 3.4 - Caracterizações

#### 3.4.1 - Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) ocorre sempre que uma frente de ondas passa através de fendas cuja separação é comparável ao comprimento de onda  $\lambda$  da radiação. Basicamente pode-se dizer que a técnica de medida difração de raios-X é baseada na interação da radiação eletromagnética de comprimento de onda  $\lambda$  ( $\approx 0,1$  nm) com planos de átomos do sólido cristalino<sup>[76]</sup>.

A técnica de difração de raios X utilizada na caracterização de amostras policristalinas é amplamente utilizada por pesquisadores da área de materiais. O uso desta técnica está baseado em seu custo relativamente baixo, na capacidade de identificar as fases cristalinas presentes em uma amostra, no cálculo do tamanho de partícula e microdeformação. Esta técnica não destrutiva permite obter informação sobre propriedades químicas, estruturais e físicas de um material. A técnica consiste em incidir um feixe com comprimento de onda na gama de raios X sob um material com determinado ângulo de incidência e registrar os feixes difratados pela amostra através de um detector de radiação. Para este trabalho procedeu-se à utilização desta técnica para detectar e identificar a formação de fases cristalinas das ferritas de níquel produzidas nas amostras<sup>[77]</sup>.

Para estudar o tamanho do cristal através da caracterização de raio X, destaca-se Debye-Scherrer foram os primeiros a explorar a relação entre o tamanho de um cristal e largura do pico de difração<sup>[78]</sup>. A maneira mais conhecida de se calcular o tamanho de uma partícula é através da equação de Scherrer estabelecida em 1918<sup>[78]</sup>:

$$D_{RX} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

(Equação 4)

com:

D - Diâmetro médio das partículas

K - Constante que depende da forma das partículas (esfera)

$\lambda$  - Comprimento de onda da radiação eletromagnética

$\theta$  - Ângulo de difração

$\beta$  ( $2\theta$ ) – Largura na metade da altura do pico de difração<sup>[79]</sup>.

Os nanocristais de ferritas de níquel são assumidos aqui como sendo esferas o que permite utilizar a constante K com uma valor de aproximado de 0,9. Assim, a equação de Scherrer pode ser considerada de modo a levar em conta apenas o erro

instrumental. A largura do pico de difração é dada pela convolução de uma “função pura”, associada apenas ao feixe difratado por um determinado plano, com uma função que leva em conta os parâmetros instrumentais<sup>[80]</sup>.

As medidas de difração de raios X foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá (UEM), de 20 a 60 graus, com varredura contínua de 2 graus por minuto a temperatura ambiente, somente nos pós das ferritas de níquel, calcinadas a 400°C, 600°C e 700°C por 4 horas.

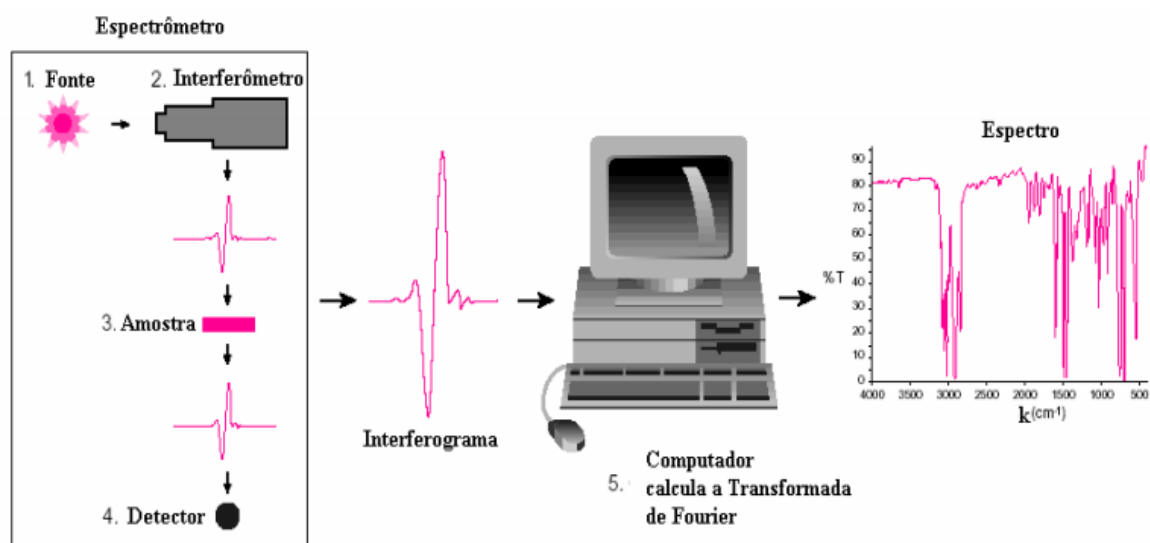
### **3.4.2 – Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)**

A espectroscopia de infravermelho vem sendo utilizada desde fins de 1950 para caracterizações qualitativas, que juntamente com a espectroscopia de ressonância magnética revolucionou o modo de como os químicos passaram a identificar espécies orgânicas, inorgânicas e biológicas. Naquela época o infravermelho, usando instrumentação dispersiva, obtinha resultados quantitativos de qualidade inferior aos obtidos com espectroscopia de ultravioleta-visível. Em delineamentos atuais, empregando o tratamento do espectro por Transformada de Fourier, a precisão e a exatidão das medidas melhoraram consideravelmente a confiabilidade dos resultados. Contudo, uma atenção meticulosa aos detalhes de análise deve ser ainda considerada<sup>[81]</sup>.

A região, do infravermelho, mais utilizada é a faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , sendo de grande utilidade na química orgânica para a identificação de estruturas de moléculas. As ligações químicas dos compostos possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem aos níveis de energia da molécula. A radiação infravermelha quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular, que pode ser detectada por um sensor capaz de transformar a energia radiante incidente em sinal mensurável, geralmente elétrico. O espectro infravermelho obtido fornece bandas características de determinados grupos funcionais, que permite obter informações sobre a molécula em estudo<sup>[82]</sup>.

O diferencial da Espectroscopia por Transformada de Fourier é que ela faz uso de um dispositivo óptico chamado de interferômetro que mede todas as frequências de infravermelho simultaneamente. Por meio deste dispositivo o FT-IR oferece algumas vantagens sobre os espectrômetros dispersivos como: maior velocidade e sensibilidade na realização da medida, maior intensidade no detector, calibração automática, não há luz dispersa e não há aquecimento. A Figura 9 mostra o diagrama esquemático da análise de Infravermelho por Transformada de Fourier com o interferômetro e um

computador conectado para o cálculo da transformada de Fourier do interferograma que resulta no espectro<sup>[83]</sup>.



**Figura 9** - Diagrama esquemático da análise de infravermelho por transformada de Fourier<sup>[83]</sup>.

Esta técnica é muito utilizada para caracterização de polímeros, por exemplo, para a determinação de conteúdos amorfos, monitoramento de reações envolvendo oxidação, degradação, enxertia e outros<sup>[84-85]</sup>. A vantagem de um instrumento de FT-IR é que este adquire um interferograma em poucos segundos, podendo assim, coletar dezenas de interferogramas da amostra em um pequeno intervalo de tempo. Isto leva à um aumento da razão sinal-ruído o que permite a obtenção de espectros mais precisos<sup>[86-87]</sup>.

Neste trabalho os espectros de FT-IR foram obtidos 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  $2,0 \text{ cm}^{-1}$  na região de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza, como meio de formação da imagem, um feixe de elétrons oriundo de um filamento metálico. O feixe é acelerado através de uma diferença de potencial. Durante todo o caminho dos elétrons, o feixe eletrônico atravessa um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, incidindo na câmara que contém a amostra, varrendo sua superfície<sup>[88]</sup>. O MEV é uma técnica, difundida e conhecida, para a obtenção de imagens com maiores magnificações

do que as obtidas em microscopia óptica. Os microscópios eletrônicos apresentam maiores resoluções espaciais e profundidade de foco das imagens, em relação aos microscópios ópticos, devido ao uso de um feixe incidente de elétrons<sup>[89]</sup>.

O MEV é uma técnica que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia, determinação do tamanho médio de aglomerados de partículas das amostras e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia. O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm<sup>[90]</sup>.

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

#### **3.4.4 – Microscopia Óptica (MO)**

O microscópio ótico (MO) é um instrumento aparentemente simples, sendo essencialmente uma extensão dos olhos humanos. Ele amplia pequenos objetos e nos permite visualizar diretamente as estruturas que estão abaixo do poder de resolução do olho humano (0,1 mm)<sup>[89]</sup>.

O microscópio ótico é composto de no mínimo duas lentes convergentes: a primeira está próxima ao objeto, denominada lente objetiva (grande distância focal); e a segunda, é uma lupa denominada ocular (pequena distância focal). Os microscópios óticos ficam, então, limitados a um aumento máximo de 2.000x, pois acima deste valor os detalhes são menores do que o comprimento de onda da luz empregada (4.000 -7.000 Å) são imperceptíveis. Deste modo, para aumentar a resolução, a fim de se obter a imagem desejada, seria necessário trabalhar-se com comprimento de onda menor, o que acontece com o microscópio eletrônico<sup>[89]</sup>.

As medidas de microscopia ótica foram realizadas na Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), em temperatura ambiente, utilizando um microscópio óptico da marca Opton, modelo Tim 108.



Com auxílio do programa Image Pro Plus (versão 6.0), realizou-se uma estimativa da área correspondente ao polímero e a ferrita de níquel. Nos filmes de PVDF puro, a porosidade foi expressa através dos valores da área relativa dos poros na superfície do filme. Nos compósitos, a incorporação da ferrita de níquel 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 Níquel.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterização da Ferrita de Níquel

#### 4.1.1. Difração de Raios-X

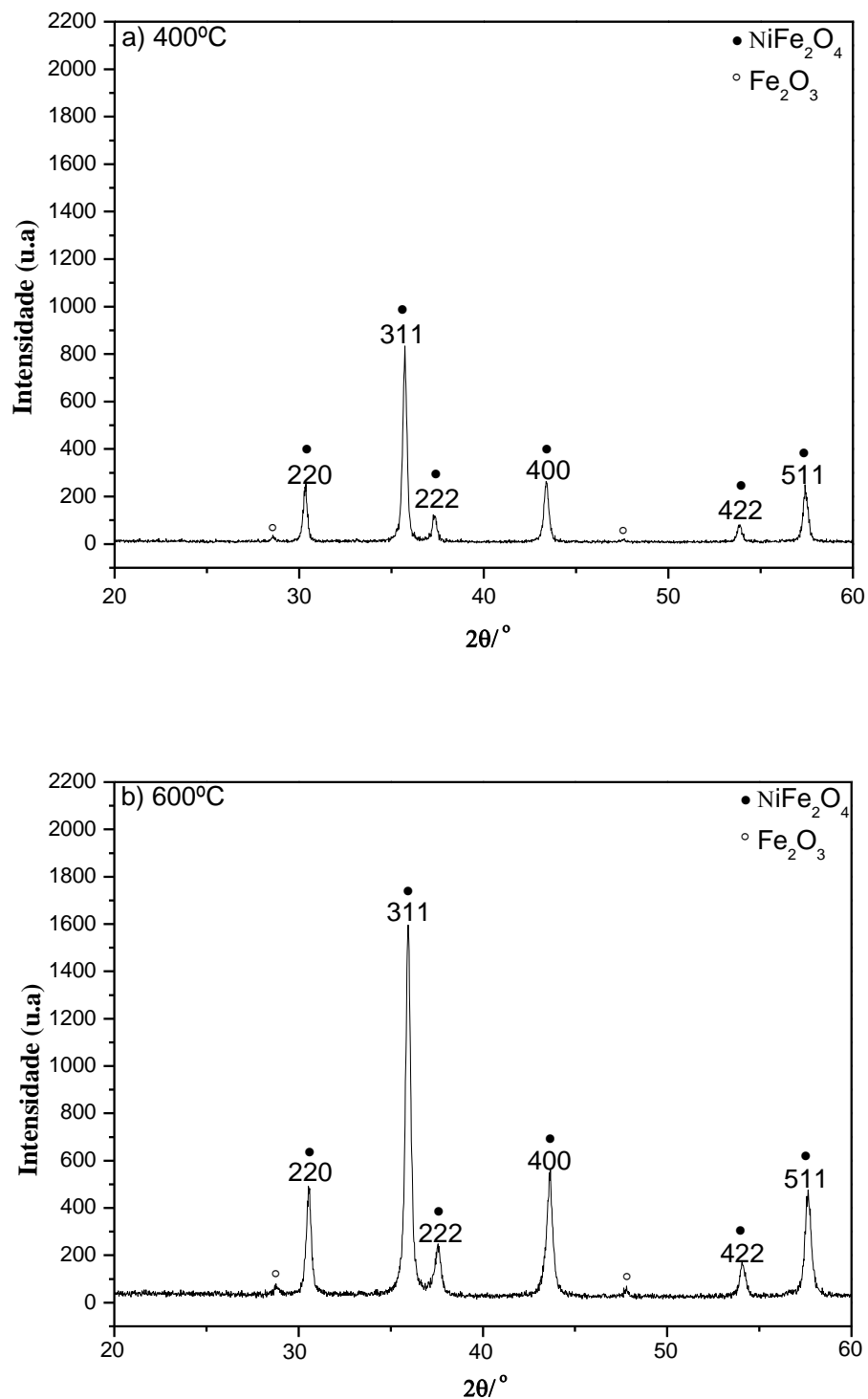
Para a investigação das características estruturais como fases e simetria cristalina, foi utilizada a técnica de difração de raios X. A verificação das respectivas simetrias cristalinas do compósito foi realizada a partir da indexação dos perfis de difração utilizando fichas padrões de bancos de dados.

São apresentados os perfis de difração das amostras cujos tratamentos térmicos foram realizados a 400°C (Figura 11a), 600°C (Figura 11b) e 700°C (Figura 11c). Em todos os perfis observa-se os picos característicos da fase espinélio da  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , (os picos 220, 311, 400, 422 e 511). A reflexão mais intensa do plano (311) é característica da estrutura em espinélio inversa (JCPDS 10-0325)<sup>[79, 91, 92]</sup>.

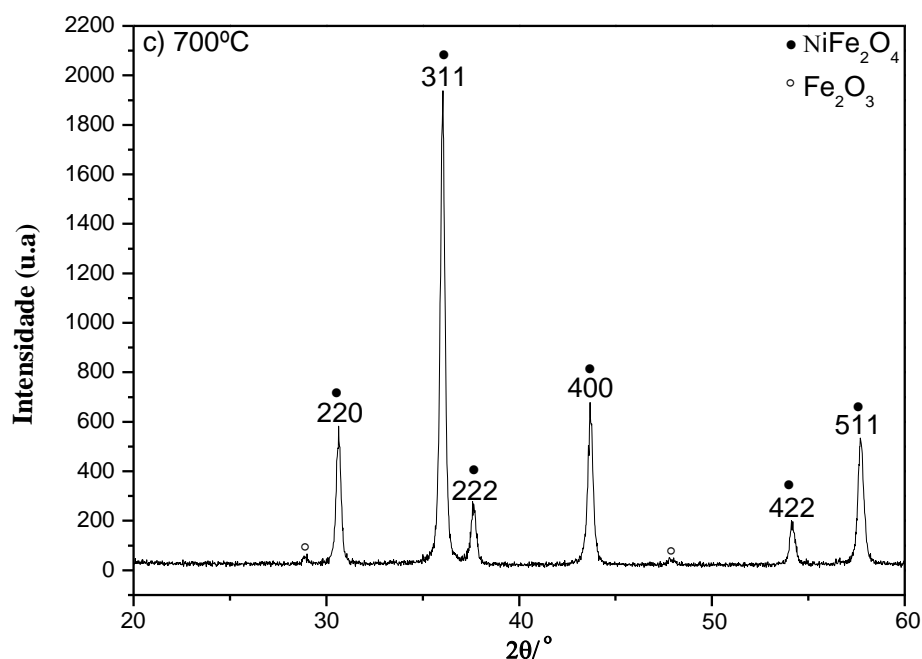
Em adição verificou-se uma pequena quantidade de uma fase secundária identificada como sendo trióxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (JCPDS 01-089-0598), ou seja não há uma fase única da ferrita de níquel na amostra com diferentes tratamentos, mas sim uma fase de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  em concordância com outra fase de trióxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), mesmo sendo estas em pequenas concentrações<sup>[73]</sup>. No caso do tratamento com temperatura de calcinação mais elevada a 700°C (Figura 11c) evidenciou-se picos com maior intensidade, especialmente na fase pertencente ao  $\text{NiFe}_2\text{O}_3$ , revelando uma melhor cristalização da amostra, já a calcinação de 400°C observou-se picos com menor intensidade revelando que não cristalizou tão eficazmente a amostra. A presença do trióxido de ferro na amostra revela que a temperatura durante o processo de calcinação não foi suficiente para favorecer a formação da ferrita, pois esperava-se ter obtido uma ferrita de fase única. Este fato deve-se à existência de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e NiO na amostra, isto porque, o processo de calcinação foi realizado a baixa temperatura e também pelo fato do pH da amostra não ser neutro. Mas utilizou-se essas temperaturas de calcinação pelo fato que desejava-se obter ferritas nanoparticuladas e sabe-se que o tamanho do cristalito é diretamente proporcional à temperatura, visto que a energia térmica favorece o crescimento dos grãos, ou seja em temperaturas menores observa-se tamanho de cristalitos menores.

Obteve-se junto à ferrita de níquel uma pequena concentração de trióxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), e estas amostras serão utilizadas para dopagem no polímero PVDF, pois

através da equação de Scherrer (equação 4) e pelo MEV observou-se os cristalitos em tamanho manométrico, o que era desejável.



**Figura 10:** Perfis de difração de Raio-X da ferrita de níquel com tratamento térmicos em diferentes temperaturas: a) 400°C, e b) 600°C por 4h.



**Figura 10:** Perfis de difração de Raio-X da ferrita de níquel com tratamento térmicos em diferentes temperaturas: c) 700°C por 4h.

Utilizando assim a equação de Scherrer (equação 4) calculou-se o tamanho do cristalito, para os tratamentos térmicos realizados à 400°C, 600°C e 700°C. Os resultados são mostrados na Tabela 1. Com esta estimativa obteve-se um tamanho médio dos cristalitos variando em 24 – 28nm, com uma pequena incerteza experimental, o fator pelo qual as análises realizadas pelo MEV (seção 4.1.3) mostram a presença de aglomerados, mas em relação ao tamanho este é comprovando através da equação de Scherrer obtendo cristalitos em grau manométrico, porém esta não permite a determinação do desvio padrão associado a estes valores.

**Tabela 1-** Tamanho médio de partículas em função da temperatura de tratamento térmico, estimado utilizando a equação de Scherrer.

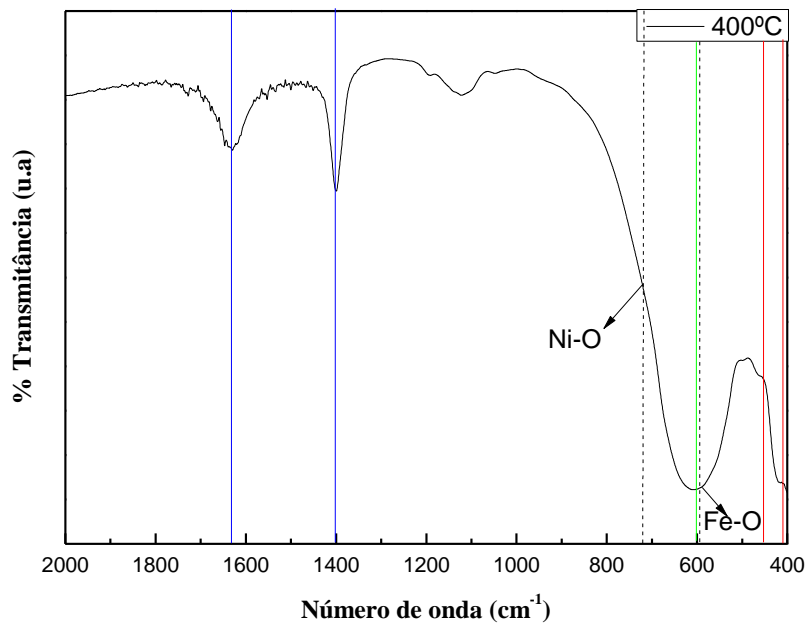
Temperatura de Tratamento Térmico	Tamanho Médio de Partícula estimado
400°C	24nm
600°C	26nm
700°C	27nm

Observou-se uma pequena variação de tamanho em relação ao tratamento térmico ~11%, enfatizando que existe uma tendência de aumento do cristalito com o aumento da temperatura, visto que a energia térmica favorece o crescimento dos grãos.

#### **4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) – NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

Para caracterização da ferrita de níquel, primeiramente realizou-se o FT-IR das amostras sintetizadas pela rota de Pechini, com a finalidade de se verificar a integridade da fase ferrita formada nessa etapa, onde a leitura foi feita de 400cm<sup>-1</sup> a 2000 cm<sup>-1</sup>, pois nesta faixa encontra-se as vibrações características desejadas. Na Figura 10 onde se tem a ferrita de níquel tratada termicamente a 400°C, observa-se absorção forte em 600cm<sup>-1</sup> ao qual é atribuído a vibrações de estiramento das estruturas tetraédricas, e às absorções em 450 e 410cm<sup>-1</sup> são atribuídas as estruturas octaédricas. As bandas que ocorrem próximas de 717 e 593 cm<sup>-1</sup> são correspondente a vibrações entre Ni-O e Fe-O, que revelam a existência dessas ligações no composto <sup>[93-95]</sup>.

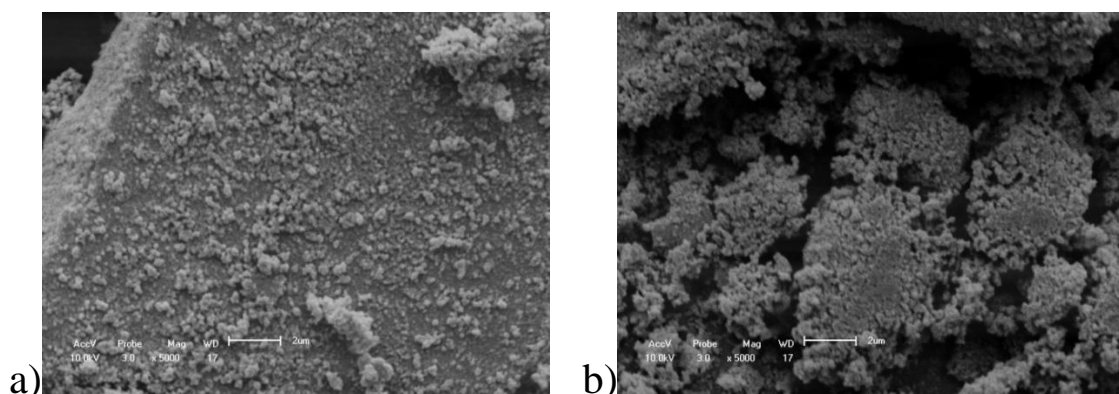
Analisando os gráficos de FT-IR das amostras de ferrita, obtidas em outras temperaturas de calcinação entre 500°C e 700°C, não se observa mudanças significativas nos espectros, apenas a redução das bandas referentes a resíduos orgânicos em 1631 cm<sup>-1</sup> e 1401cm<sup>-1</sup>. Por esse fato os gráficos não foram apresentados. Pode se constatar que a variação de temperatura, dentre desse limite, não foi um fator que gerou grandes alterações na obtenção da ferrita de níquel.

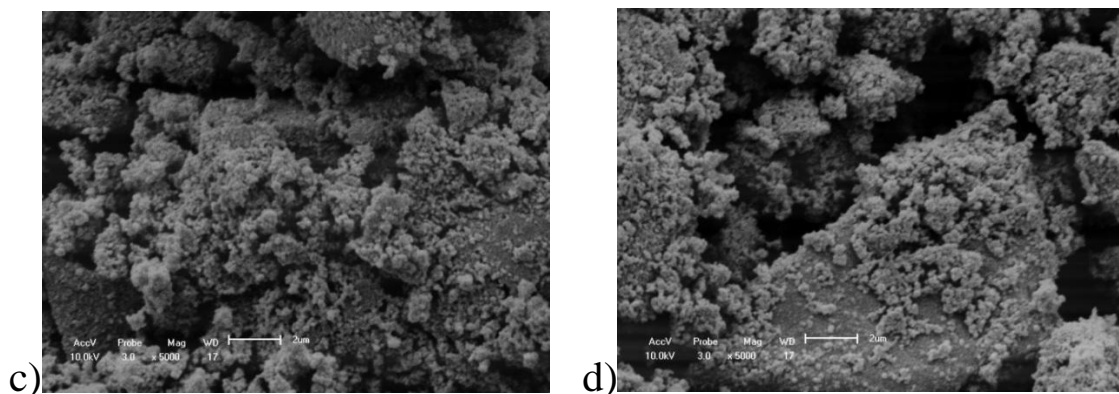


**Figura 11:** Espectro de FT-IR da ferrita de níquel obtida pela rota de Pechini, atribuindo as vibrações característica referente aos traços vermelho (octaédricas) , verde (tetraédricos), tracejados (Ni-O e Fe-O) e os resíduos existentes marcados com os traços azuis.

### 4.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Pelo fato de se ter como meta final a produção de ferrita, esta em escala manométrica, integra e homogênea, para posterior processo de dispersão em uma matriz polimérica, a microscopia eletrônica de varredura foi útil para avaliação do aspecto microestrutural das amostras preparadas. Na Figura 12 observa-se que a morfologia da  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  não é uniforme, com a formação de aglomerados de partículas da ordem de  $\sim 0,3 - 0,6$  micrometros.





**Figura 12:** Microscopia eletrônica de varredura, das ferritas de níquel com diferentes tratamentos térmicos. a) MEV – NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 400°C. b) MEV – NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 500°C. c) MEV – NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 600°C. d) MEV – NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 700°C.

Nota-se que o aumento da temperatura ocasiona a formação de aglomerados de partículas maiores, devido à maior energia térmica de tratamento. Isto pode ser visualizado na Tabela 2, que mostra a relação entre o tamanho médio de partícula estimado e o tempo de tratamento térmico.

Observando os valores obtidos na Tabela 1 (Raio-X) com a Tabela 2 (MEV) referente ao tamanho dos cristalitos, obtém-se uma variação de tamanho dos cristalitos em relação as técnicas aplicadas, apesar de se ter obtido para ambas análises tamanhos nanométricos. Em que pelo MEV é possível observar a formação de aglomerados, o que poderia ter impossibilitado tal precisão para calcular o tamanho, pois este cálculo da proporcionalidade (regra de três) é um método manual para obter tal resultado. Portanto a equação de Scherrer torna-se o meio com maior confiabilidade.

**Tabela 2-** Tamanho médio de partículas estimado de acordo com a temperatura de tratamento térmico.

<b>Temperatura de Tratamento Térmico</b>	<b>Tamanho Médio de Partícula estimado</b>
<b>400°C</b>	70nm
<b>500°C</b>	80nm
<b>600°C</b>	90nm
<b>700°C</b>	100nm

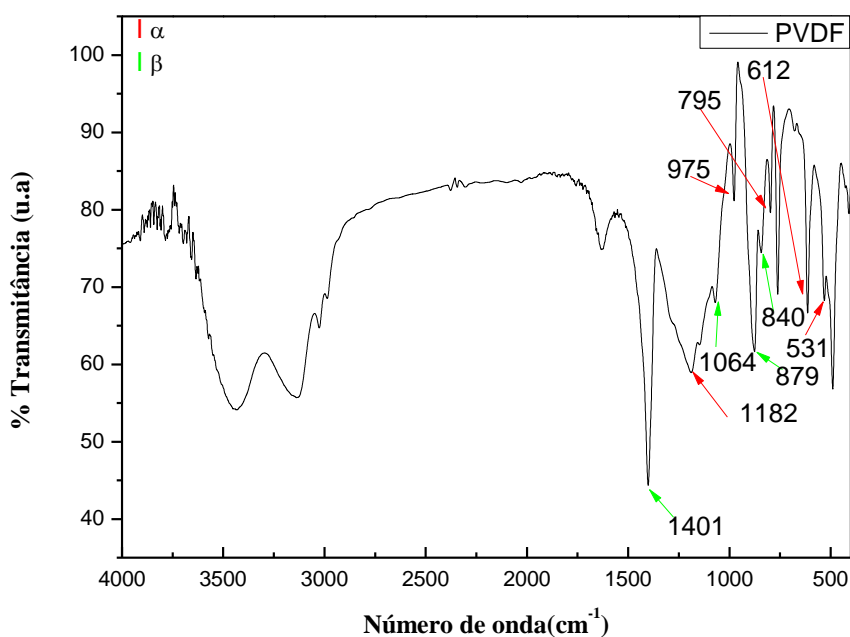
Comparando-se a os resultados obtidos pelas análises de raio X, utilizando a equação de Scherrer, com o tamanho de partícula estimado pelo MEV, utilizando a

relação de proporcionalidade, observa-se a mesma relação referente ao aumento da temperatura e tamanho de partícula. Quanto maior a temperatura de tratamento térmico da ferrita, maior será o tamanho dos cristalitos, isto para ambas análises.

## 4.2. Caracterização do PVDF

### 4.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) - PVDF

Como já descrito, o PVDF apresenta diferentes formas cristalinas. As formas alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ), gama ( $\gamma$ ) e delta ( $\delta$ ), podem ser identificadas e até quantificadas por FTIR. A Figura 13 apresenta o espectro do PVDF puro, obtido pela dissolução do pó de PVDF em DMF, seco a uma temperatura de 50°C por 6 horas, utilizando esta condição de temperatura, pois se pretende obter a fase  $\beta$ , e 6 horas a faixa de tempo para a secagem dos filmes, sendo a que melhor se adere na placa de petri, e apresenta as absorções das fases cristalinas, identificadas na literatura para o PVDF [23,28,96].



**Figura 13:** Espectro FTIR do PVDF em forma de pó, marcação em vermelho são dos picos característicos da fase  $\alpha$ , e em verde picos característicos da fase  $\beta$ .

Pela Figura 13 nota-se que o material apresenta as bandas de absorção características da fase cristalina  $\alpha$  em 1182, 975, 795, 612 e 531  $\text{cm}^{-1}$  e as absorções



atribuídas à fase  $\beta$  em 1401, 1064, 879 e 840  $\text{cm}^{-1}$ , detalhados na Tabela 3. A absorção em 3441 $\text{cm}^{-1}$  e em 3135 $\text{cm}^{-1}$  são características de grupo OH em ligações de hidrogênio, mas pode se tratar de impurezas ou absorção de umidade. Nas bandas correspondentes à parte amorfa do PVDF (600 e 880  $\text{cm}^{-1}$ ) observa-se pequenos picos, pois as mesmas encontram-se sobrepostas pelas bandas de 612 $\text{cm}^{-1}$ ( $\alpha$ ) e também 879  $\text{cm}^{-1}$  ( $\beta$ ). Nenhuma banda de absorção nítida foi observada nas regiões que caracterizam a fase  $\gamma$ , entretanto, a banda observada em 840  $\text{cm}^{-1}$ , é comum tanto para a fase  $\beta$  como para a fase  $\gamma$  [97-98]. As absorções atribuídas à fase  $\delta$  não foram observadas.

**Tabela 3-** Número de Onda característico das fases cristalinas do PVDF, obtidas experimentalmente e identificadas na literatura.

<b>Fases Cristalinas</b>	<b>Número de Onda <math>\text{cm}^{-1}</math> da literatura</b>	<b>Referência</b>	<b>Número de Onda Experimental (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
<b>Fase <math>\alpha</math></b>	1382, 1211, 1182, 975, 855, 795, 765, 612, 531, 489	[32] [75] [99] [100] [102] [103] [104] [105] [106] [107]	1182, 975, 795, 612 e 531
<b>Fase <math>\beta</math></b>	1429, 1401, 1274, 1177, 1064, 879, 840, 510, 468, 445	[75] [99] [101] [102] [103] [106]	1401, 1064, 879 e 840
<b>Fase <math>\gamma</math></b>	840, 812, 776, 510, 482, 430	[108]	840

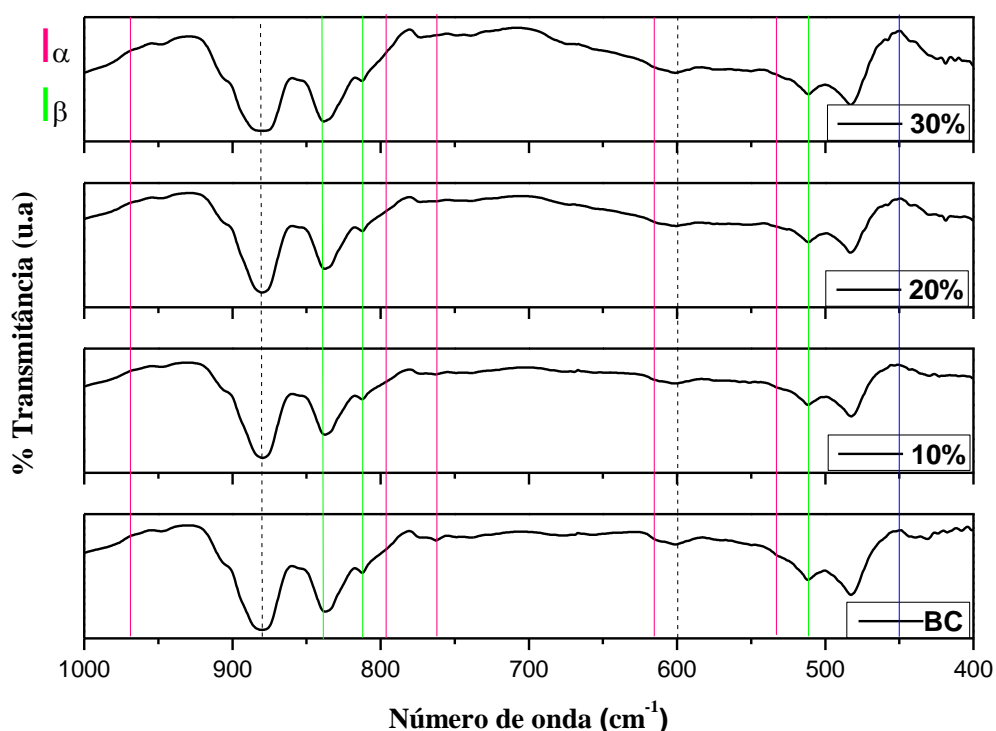
### 4.3. Caracterização dos compósitos

#### 4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) – filmes poliméricos – PVDF/ $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

A Figura 14 mostra os espectros no infravermelho das amostras de PVDF com ferrita de níquel secos à 700°C por 23h. Nas concentrações de 10, 20 e 30% em peso de dopante, apresentou-se a temperatura de calcinação do dopante à 700°C e com tempo de 23h de secagem do compósito, por melhor definir os picos característicos, e também pela grande quantidade de amostras.

Como pode ser visualizado as bandas vibracionais em 532, 615, 763, 795 e 976  $\text{cm}^{-1}$  foram relacionadas à fase  $\alpha$ . Já as bandas vibracionais em 511, 812 e 840  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à fase  $\beta$ , de acordo com a Tabela 3<sup>[23,28,96]</sup>. É importante ressaltar que as absorções em 840, 812 e 431  $\text{cm}^{-1}$  são comuns tanto para a fase  $\beta$  quanto  $\gamma$ . Para o cálculo de fração de fase  $\beta$  fez-se uso das absorções das bandas vibracionais de 763  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_2$  deformação e dobragem do esqueleto) característica da fase  $\alpha$ , e 840  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  balanço), característica da fase  $\beta$ <sup>[75]</sup>. As bandas correspondentes à parte amorfa do PVDF (600 e 880  $\text{cm}^{-1}$ ) são marcadas no espectro e é observada em qualquer concentração de dopante, assim como no PVDF puro, segundo a Figura 10.

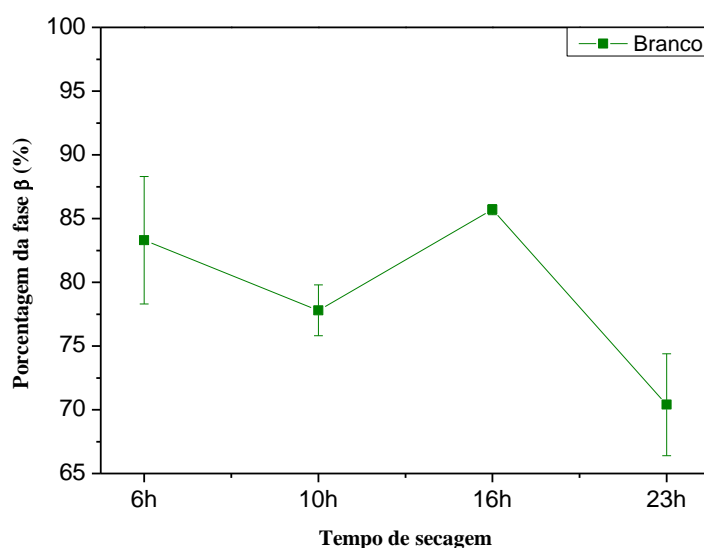
De acordo com o FTIR da Figura 14, observou-se que as bandas características da incorporação do dopante encontram-se sobrepostas pela matriz polimérica. Este fato é afirmado por não ser possível identificar picos novos referente a outras fases que não do PVDF com  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . O gráfico foi plotado de acordo com a necessidade dos picos característicos a fase  $\alpha$  e  $\beta$ , que estão entre 1000 $\text{cm}^{-1}$  e 400 $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura14:** Espectros de infravermelho do PVDF puro (BC) e com diferentes concentrações do dopante para a temperatura de secagem de 50°C por 23h e o dopante calcinado em 700°C. O tracejado em preto representa a parte amorfa do PVDF.

Para ver a relação entre a formação de fase  $\beta$  e os parâmetros de síntese (temperatura e tempo de secagem) realizou-se o cálculo da concentração dessa fase, utilizando a Equação 3 através de uma deconvolução de picos em torno de 763 e 840 $\text{cm}^{-1}$ .

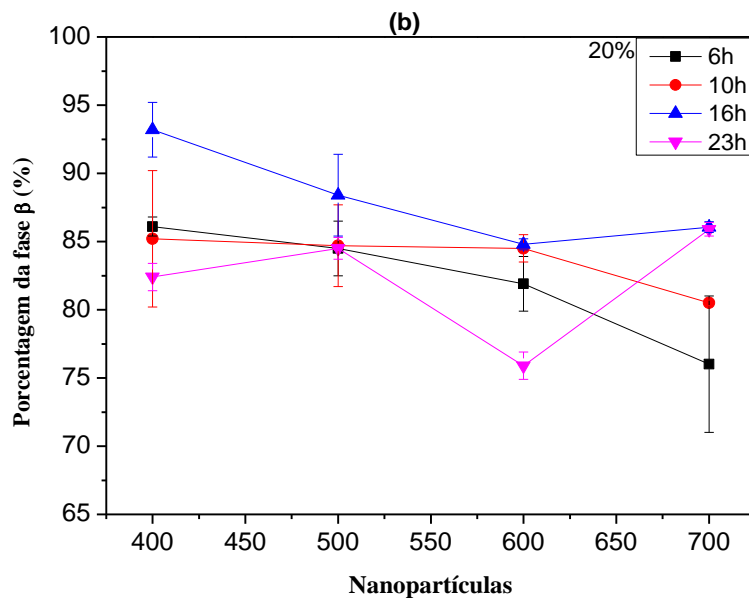
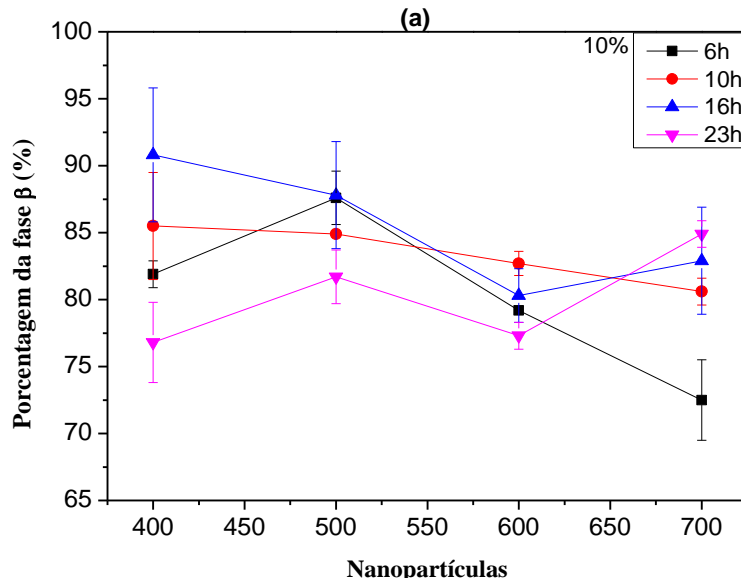
Para o PVDF puro (Figura 15), chamado aqui de branco, observou-se claramente a influência do tempo de secagem para temperatura constante de 50°C. A maior formação de fase  $\beta$  ~ 86% pode ser vista com o tempo de secagem de 16h, destacando também a menor variação de porcentagem entre as amostras, e a menor formação da fase ~ 70% em um tempo de secagem de 23h, isto com temperatura constante de 50°C para todos os filmes poliméricos. Já os tempos de secagem de 6h e 10h, mantiveram-se como intermediários, onde 6h destaca-se pela sua porcentagem de fase  $\beta$  próxima de 86%, mas seu desvio o torna de caráter duvidoso, provavelmente ocasionado pelo tempo de secagem ao qual pode haver vestígios de solvente, o que não é presenciado no tempo de secagem de 16h.

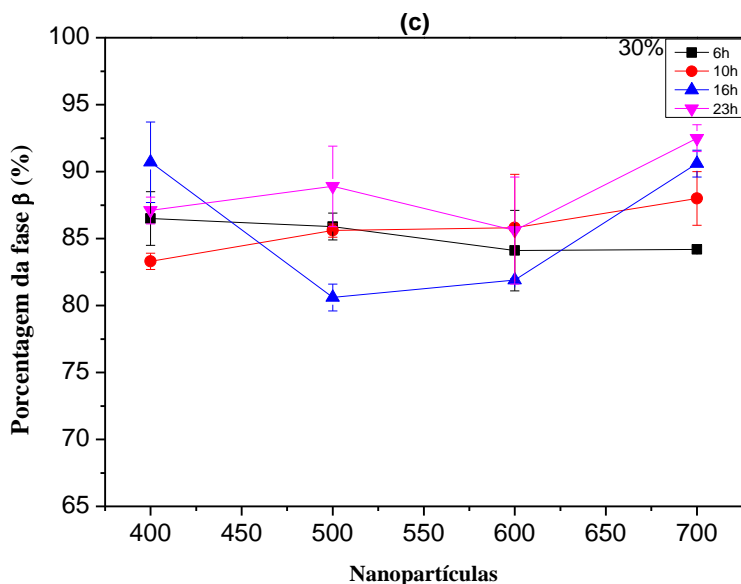


**Figura15:** Fração de fase  $\beta$  nos filmes de PVDF puro, com diferentes tempos de secagens e temperatura constante de 50°C.

Já em relação à porcentagem de fase  $\beta$  das amostras dopadas apresentadas na Figura 16 foi observado a influência do tamanho médio de partícula da ferrita o tempo de secagem dos filmes, e também a concentração do dopante. Para concentrações menores de ferrita (10% e 20%) observou-se que as maiores porcentagens da fase  $\beta$  ocorre para nanopartículas tratadas a menor temperatura (menores tamanhos). Na Figura

16.a observa-se a maior formação de fase  $\beta$  para a composição dopada com 10% de ferrita tratada a 400°C, variando a porcentagem obtida ~72 – 96%. Na Figura 16.b observa-se a maior formação de fase  $\beta$  para a composição dopada com 20% de ferrita tratada a 400°C ~80 -96%, ou seja a mesma relação apresentada na Figura 16.a. Destaca-se em 30%, Figura 16.c, o ponto de estabilidade entre o PVDF e o dopante e assim as porcentagens em relação a formação de fase  $\beta$  encontram-se mais uniformes.





**Figura 16:** Fração de fase  $\beta$  nos filmes, em função do tamanho de partícula para distintos tempos de tratamento térmico. (a) PVDF - NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10%, (b) PVDF - NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-20% e (c) PVDF - NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-30%.

Com o primeiro tempo de secagem de 6h, em diferentes concentrações, observou-se uma maior formação da fase  $\beta$  ~88% com os dopantes tratado termicamente a 400°C e 500°C. Isto pode ter ocorrido devido ao tamanho das nanopartículas, por ser menor e estar então influenciando na distorção da rede cristalina esferulítica do PVDF.

Para o tempo de secagem de 10h é possível observar uma maior linearidade em todos os tratamentos térmicos, novamente destacando que a maior concentração de dopante 30%, foi a que obteve maior formação de fase  $\beta$ . É possível destacar também que entre todos os tempos de secagem, 10h foi o tempo ao qual obteve-se menor desvio se comparado os tratamentos térmicos e a interação entre as concentrações do dopante.

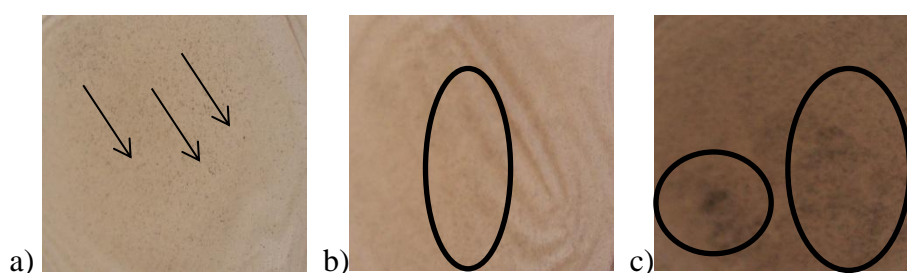
Para o tempo de secagem de 16h observou-se as maiores concentrações de fase  $\beta$ , isto com as ferrita de níquel tratada termicamente a 400°C e também para as todas as porcentagens de ferrita (10%, 20% e 30%).

Já no último tempo de secagem de 23h, apresentou a mesma relação entre as porcentagem de formação da fase  $\beta$ , ao qual se observou para o dopante tratado a 400°C uma variação próxima de 76 - 87% de formação de fase  $\beta$ , já para 500°C uma variação de 81- 89% de formação da fase, 600°C observou-se um decaimento na porcentagem de formação ao qual oscilou entre 75 - 86%, no tratamento realizado a 700°C nota-se um aumento significativo nas formação de fase  $\beta$ , entre 85 - 92%. O decaimento observado pode estar relacionado com o tamanho de partícula.

De um modo geral pode-se observar que com o aumento do tempo de secagem a ferrita de níquel estabiliza o PVDF na fase  $\beta$ , a 16 horas tem-se que para amostras com  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , a ideal para a maior formação da fase  $\beta$ .

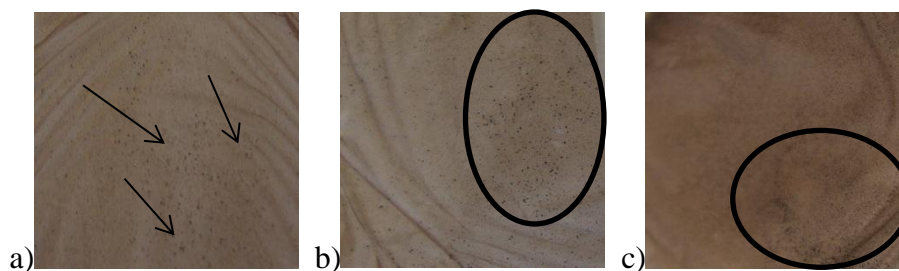
#### 4.3.2. Fotos dos filmes poliméricos – PVDF/ $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

Apresentam-se as fotografias dos compósito na Figura 17, utilizando ferrita de níquel tratada térmicamente a  $400^\circ\text{C}$  e os filmes com tempo de secagem de 6h, isto em diferentes concentrações, ao qual é possível observar que com as maiores concentrações de ferrita de níquel, os filmes poliméricos se tornam com menor homogeneidade.



**Figura 17** – Compósitos de PVDF com Ferrita de Níquel tratada a  $400^\circ\text{C}$ , com temperatura de secagem à  $50^\circ\text{C}$  por 6 horas : a) 10%  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; b) 20%  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; c) 30%  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Se compararmos a Figura 17 com a Figura 18, ou seja filmes poliméricos relacionados com o tempo de secagem, é possível observar que há alteração em sua coloração, assim como a homogeneidade encontrada nos filmes.



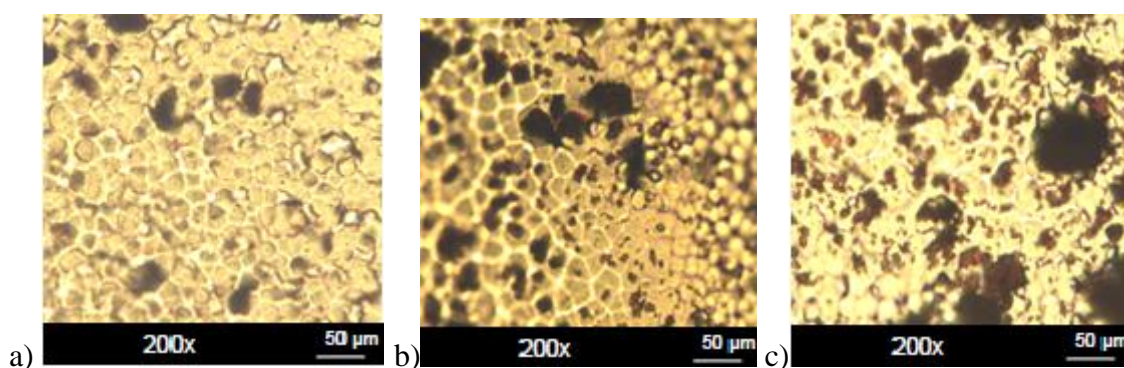
**Figura 18** – Compósitos de PVDF com Ferrita de Níquel tratada a  $400^\circ\text{C}$ , com temperatura de secagem à  $50^\circ\text{C}$  por 16 horas : a) 10%  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; b) 20%  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; c) 30%  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

A partir das fotos não é possível dizer qual condição fornece compósitos com melhores propriedades, mas com as análises de micrografias (MO) será possível ter

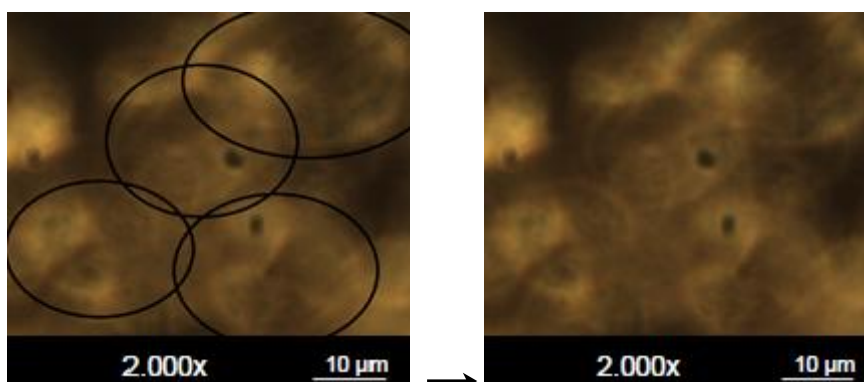
nitidez referente a porosidade e grau de cristalinidade dos filmes, diante disto, a caracterização por microscopia óptica destes materiais, se faz necessária.

#### 4.3.3- Microscopia Óptica - filmes poliméricos –PVDF/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

A partir das análises de micrografias pode-se observar a microestrutura do material, a presença da ferrita (fase mais escura) e do PVDF (fase mais clara). É possível encontrar a relação de concentração da ferrita nos filmes poliméricos por meio da análise da área ocupada por cada uma das fases, como mostrado na Figura 19. Com a micrografia apresentada na figura 20 é possível destacar a estrutura esferulítica característica do PVDF.



**Figura 19** – Micrografias dos compósitos de PVDF com Ferrita de Níquel, tratada a 400°C, com temperatura de secagem à 50°C por 6 horas : a) 10% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; b) 20% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; c) 30% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 20** – Micrografias dos compósitos de PVDF com Ferrita de Níquel, tratada a 600°C, com temperatura de secagem à 50°C por 6 horas : 30% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

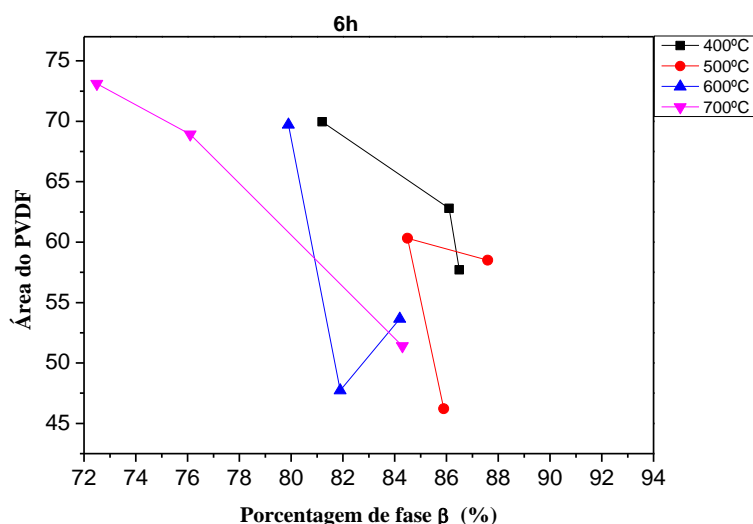
As micrografias com ampliação de 200 e 2000 vezes dos filmes de PVDF cristalizados à temperatura de 50°C, respectivamente apresentadas nas Figuras 19 e 20

revelam uma pequena porosidade dos filmes, onde menor porosidade obtém-se a formação de compósitos magnetoelétricos com maior interação entre o polímero e a ferrita de níquel, ao qual a formação da porosidade é característica dos filmes obtidos a partir da solução<sup>[109]</sup>.

Observou-se na Figura 19 a redução da porosidade com o aumento na concentração da  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , este decréscimo na porosidade obviamente ocorre em virtude do preenchimento dos poros pela ferrita, mas também é possível que a presença da ferrita na matriz polimérica contribua para uma redução extrínseca na porosidade.

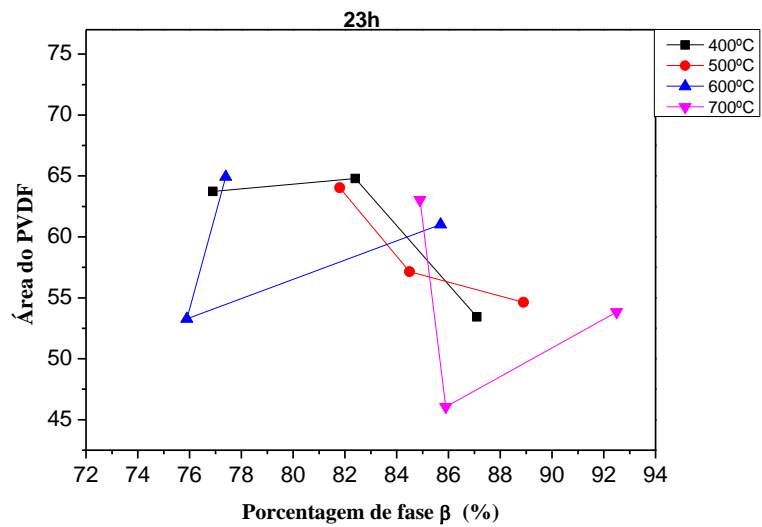
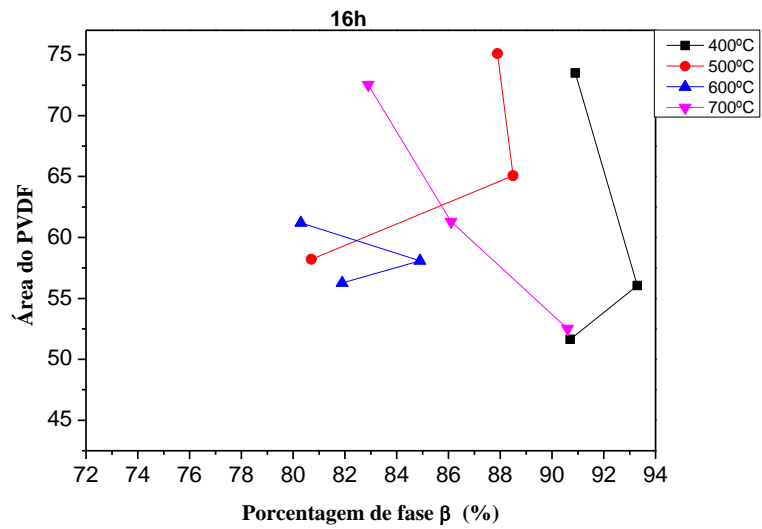
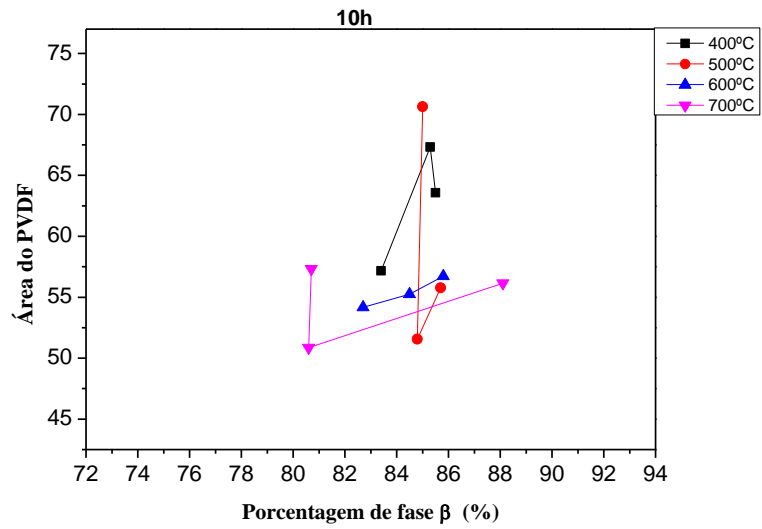
A visualização das imagens apresentadas na Figura 19 permite apenas uma avaliação qualitativa da porosidade dos filmes de PVDF cristalizados em diferentes concentrações de ferritas. Com auxílio do programa Image Pro Plus (versão 6.0), realizou-se uma estimativa da área correspondente ao polímero e a ferrita de níquel, nas imagens com magnificação de duas mil vezes. Nos compósitos, a incorporação da ferrita de níquel foi monitorada através dos valores da área relativa de polímero na superfície nos filmes.

A forma globular, típica da morfologia esferulítica, é visualizada apenas na microscopia ampliada 2000 vezes, (Figura 20) em virtude da cristalinidade do PVDF. A relação da área do PVDF com a porcentagem de fase  $\beta$ , e a Ferrita de Níquel em diferentes tratamentos térmicos, também em diferentes tempos de secagem dos compósitos pode ser vista no gráfico da Figura 21.



**Figura 21** – Gráfico da relação da área do PVDF com a porcentagem de fase  $\beta$ , e a Ferrita de Níquel em diferentes tratamentos térmicos, também em diferentes tempos de secagem dos compósitos: a) 6h.





**Figura 21** – Gráfico da relação da área do PVDF com a porcentagem de fase  $\beta$ , e a Ferrita de Níquel em diferentes tratamentos térmicos, também em diferentes tempos de secagem dos compósitos: **b)** 10h, **c)** 16h e **d)** 23h.

Acredita-se que as partículas da Ferrita de Níquel ocupam primeiramente os poros da matriz polimérica. Após o preenchimento dos poros estas partículas passam a ocupar regiões junto ao polímero, dificultando assim, a especiação entre polímero e a ferrita no compósito.

Com a Figura 21 é possível destacar a relação entre o tratamento térmico da ferrita e a fase  $\beta$  do polímero, pois as temperaturas menores de calcinação da ferrita (400°C e 500°C) obtém-se as maiores porcentagens de fase  $\beta$ , provavelmente devido ao tamanho das partículas, assim como sua incorporação na matriz polimérica. Já em relação ao tempo de secagem dos compósitos destaca-se assim como no FT-IR, 16h onde-se obtém as maiores porcentagens da fase desejada e uma uniformidade visível.

## 5. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi realizada a síntese e caracterização de compósitos magnetoelétricos de PVDF dopados com Ferrita de Níquel nanoparticulado.

Os resultados experimentais mostraram através do perfil de difração de raios X que foi possível obter um material ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) com alto valor de cristalinidade e tamanho estimado a partir da equação de Scherrer na ordem manométrica. Com as imagens de MEV observou a formação de aglomerados de partículas e que o aumento da temperatura influencia em seu tamanho médio de grãos. As bandas de absorção característica do PVDF foram confirmadas experimentalmente, já o FTIR da ferrita de níquel destacou-se as bandas características que ocorrem próxima de  $600\text{ cm}^{-1}$  e  $410\text{ cm}^{-1}$  ao qual são atribuídas as estruturas tetraédricas e octaédricas, características do espinélio inverso.

Nos compósitos, com a caracterização do FTIR foram destacados separadamente tanto as fases  $\alpha$  como também a  $\beta$ . Através da quantificação da fase  $\beta$  presente no composto observou-se que o tempo de secagem que favorece a formação majoritária da fase  $\beta$  encontra-se na faixa de 16h à temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . Em relação aos compósitos, verificou-se que quanto maior a concentração do dopante, maior será a formação da fase  $\beta$ , e que os dopantes tratados termicamente a  $400^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ , permitiram uma maior formação de fase  $\beta$ , isto provavelmente pode ter ocorrido devido ao tamanho das nanopartículas. Através das micrografias realizadas na Microscopia Óptica observou-se estruturas esferúliticas característica do PVDF, assim como uma avaliação qualitativa da porosidade dos filmes em diferentes concentrações de ferrita, onde tem-se uma redução da porosidade com o aumento na concentração da  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Destacando pela MO as menores temperaturas de calcinação das ferritas em  $400^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ , e a maior formação de fase  $\beta$ , assim como o melhor tempo de secagem dos compósitos, no caso 16h com alta porcentagem de fase  $\beta$ .

### Sugestões para Trabalhos Futuros

Realizar a caracterizações de MEV e Raio X dos compósitos, para relacionar com as propriedades dos materiais separados. Estudos sobre as influências que o tamanho de grão das cerâmicas pode exercer nas propriedades dos compósitos, tais como a máxima concentração para obtenção de filmes autossustentáveis, porosidade, cristalinidade da matriz polimérica.

## 6. REFERÊNCIAS

- 1- SANCHIS, M. R., et al. Characterization of the surface changes and the aging effects of low-pressure nitrogen plasma treatment in a polyurethane film. *Polymer Testing*, vol.27, pag. 75-83, 2008.
- 2- PADILHA, A.F. *Materiais de engenharia – microestrutura/propriedades*. Editora Hemus, cap.1, pag.13-21, 2000.
- 3- BHOWMIK, S., et al. Surface modification of PP under different electrodes of DC glow discharge and its physicochemical characteristics. *Surface and Coatings Technology*, vol.185, pag. 81-91, 2004.
- 4- LI, W.T., et al. Significant improvement of adhesion between gold thin films and a polymer. *Applied Surface Science*, vol.233, pag. 227-233, 2004.
- 5- FRIEDMAN, M., et al. High performance films: Review of new materials and trends. *Polymer Engineering & Science*, vol.42, pag. 1756-1788, 2002.
- 6- QUIRINO, W.G., et al. Fotodegradação de compostos orgânicos utilizados na fabricação de Oleds. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, vol. 25, pag. 1-4, 2006.
- 7- ITO, T., et al. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegles-type catalyst solution. *Journal of Polymer Science Parte A: Polymer* .Ed.12, pag. 11-20, 1974.
- 8- RUDIN, A. *The Elements of Polymer Science and Engineering – An Introductory text for Engineers and Chemists*. Academic Press, cap.1, pag. 1-7. London, 1982.
- 9- ELIAS, H. G. *Macromolecules: Structure and Propertie*. New York: Plenum Press. 2º edição, 1984.
- 10- AHMED, B., et al. 1.25mev Gamma Irradiated Induced Physical and Chemical Changes in Poly Vinylidene Fluoride (PVDF) Polymer. *Progress in Nanotechnology and Nanomaterials*, vol. 2, pag. 42-46, 2013.
- 11- KOBERLE, G. *Estudos Físicos e Biológicos em Tecido Ósseo*, Tese de Livre Docência apresentada a Faculdade de Medicina de Ribeirão, São Paulo, 1974.
- 12- MALMONGE, L. F. *Caracterização Estrutural e Elétrica do Polímero Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) Para Aplicação em Transdutores*, Dissertação Apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada, São Carlos, 1989.
- 13- NALWA, H. S. *Macromolecular Chemistry and Physics*. *Journal of Macromolecular Science-Reviews*. vol.13, pag. 341, 1991.
- 14- GLASS, A. M., et al. Pyroelectric properties of polyvinylidene fluorride and its use for infrared detection. *Journal of Applied Physics New York*, vol.42, n.2, pag.5219-5222, 1971.
- 15- LUDLOW, J. H., et al. Infra-red radiation detection by the pyroelectric effect. *Journal of Scientific Instruments*, New York, vol.44, n.1, pag.694-696, 1967.
- 16- HADNI, A. Applications of the pyroelectric effect. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. New York, vol.14, n.1, pag.1233-1240, 1981.

- 17-** LEMOS,G.T., SALVALÁGIO,T,C. Materiais piezelétricos – Eletrônica e instrumentação-EM5.pag. 3, Escola de engenharia de Lorena, USP.2009
- 18-** FREIRE, E. Estudo de misturas de poli(fluoreto de vinilideno)/poli(metacrilato de metila) processadas em condições de baixo e alto cisalhamento, Dissertação de Doutorado, PPGEM/UFRGS, Rio Grande do Sul, 2007.
- 19-** SILVA, A. B. Processamento, caracterização e determinação do perfil de polarização do Poli(fluoreto de vinilideno), Dissertação de Mestrado, UFSCar São Paulo, 2009.
- 20-** MARTINS, J. N. Preparação e caracterização de nanocompósitos de poli(fluoreto de vinilideno) e nanotubos de carbono, Dissertação de Mestrado, UFRGS Rio Grande do Sul, 2010.
- 21-** ZUCOLOTTO V., et al. Influência de Negro de Fumo Modificado com Polianilina na Estrutura de Compósitos com Poli(Fluoreto de Vinilideno). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, pag. 213-219, 2002.
- 22-** SIMIÃO D. F., et al. Análise térmica de nanocompósitos de PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Jornada Científica e Tecnológica da UFSCar no XVII Congresso de Iniciação Científica, São Carlos/SP. Anais de Eventos da UFSCar. São Carlos*, vol. 5. pag. 712, 2009.
- 23-** ABREU, F.G. Análise de polifluoreto de vinilideno (PVDF) sob carregamento cíclico. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ – Rio de Janeiro, 2012.
- 24-** DAVIES, G.T., et al. Electric-field-induced phase changes in poly(vinylidene fluoride). *Journal of Applied Physics*, vol. 40, pag. 4992, 1978.
- 25-** MAGALHÃES, R. M. S. Desenvolvimento de Poli(fluoreto de vinilideno) poroso na fase  $\beta$  para aplicações Biomédicas. Dissertação de mestrado em física, Portugal, 2009.
- 26-** BROADHURST, M. G., et al. Physical basis for piezoelectricity in PVDF. *Ferroelectris*, vol.60, pag. 3-13, 1984.
- 27-** LOVINGER, A. J. Poly( Vinylideno fluoride), *Developments in Crystalline Polymers*, (D. C. Basset, ed) Applied Science Publishers, London and New Jersey, pag. 195, 1982.
- 28-** GREGORIO, R. JR. CESTARI, M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride), *Journal of Materials Science: Part B: Polymer Physic*, vol. 32, pag.859, 1994.
- 29-** LOVINGER, A. J., et al. *Developments in crystalline polymers* London, Applied Science Publishers Ltd., pag.196-273, 1982.
- 30-** TASHIRO, T. Crystal Structure and Phase Transition of PVDF and related copolymers, in: *Ferroelectric polymers – Chemistry, Physics and Applications*, ed. Hari Singh Nalwa, Marcel Dekker, New York, 1995.
- 31-** KUPFERBERG, L. C. Orientation of crystallites in piezoelectric poly(vinylidene fluoride). *Journal of Applied Physics* , vol.5, pag. 64, 1988.
- 32-** UENO, E. M. GREGÓRIO Jr. R. Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly (vinylidene fluoride) (PVDF). *Journal of Materials Science*, vol.34, pag.4489-4500, 1999.
- 33-** ZHU, L., et al. Novel Ferroelectric Polymers for High Energy Density and Low Loss Dielectrics. *Macromolecules. ACS Publications*, vol.45, pag. 2937–2954, 2012.

- 34-** KEPLER, R.G., ANDERSON, R. A. Ferroelectric Polymers Advances in Physics, vol.41, pag.1-57,1992.
- 35-** GREGORIO JR, R., SOUZA, B. D. Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride). Polymer, vol.49, pag.4009-4016, 2008.
- 36-** SILVA, A. B. Processamento, caracterização e determinação do perfil de polarização do poli(fluoreto de vinilideno). Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos – UFSCar – São Paulo, 2009.
- 37-** GALDINO, V.B. Estudo dos acoplamentos magnéticos em nanopartículas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  / $\text{CoFe}_2$  com estrutura de núcleo-camada. Mossoró. Dissertação (Mestrado), Universidade do estado do Rio Grande do Norte, 2011.
- 38-** SONALI, L., et al. Nanostructured nickel ferrite: A liquid petroleum gas sensor. Ceramics International, vol.35, pag. 1793-1797, 2008.
- 39-** TEH, G.B., et al. Effect of annealing temperature on the structural, photoluminescence and magnetic properties of sol-gel derived Magnetoplumbite-type (M-type) hexagonal strontium ferrite. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol.323, pag.2318-2322, 2011.
- 40-** FIGUEIRO, S.D., et al. New ferrimagnetic biocomposite film based in collagen and Yttrium iron garnet. Express Polymer Letters, vol.4, pag.790-797, 2010.
- 41-** PECCHI, G., et al. Relation between defects and catalytic activity of calcium doped  $\text{LaFeO}_3$  perovskite. Solid State Ionics, vol.187, pag.27-32, 2011.
- 42-** VALENZUELA, R. Chemistry of Solid State Materials:Magnetic Ceramics. New York: Cambridge University Press, vol.4, 1994.
- 43-** PAULO, E.G. Síntese e Caracterização de Ferrita de Níquel e Zinco Nanocristalina por Combustão, para Aplicação em Compósito Elastomérico Absorvedor de Microondas. Rio de Janeiro. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.
- 44-** GODOI, R.H.M., et al. Partículas nanométricas de ferritas de Ítrio. Química Nova, vol. 22, pag. 783-786, 1999.
- 45-** CHAVES, H. P. Propriedades estruturais locais e magnéticas de nanopartículas a base de ferrita de níquel. Dissertação de mestrado em física. Brasília, 2011.
- 46-** MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. Electroceramics. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- 47-** KAVAS, H., et al. Characterization Of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles Synthesized By Various Methods, Chemical Papers, vol. 63, pag. 450-455, 2009.
- 48-** MELLO, R. R. Desenvolvimento de sensores de gases à base de ferritas do tipo  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M= Mn, Zn e Ni). Dissertação de mestrado em física. Maringá, 2008.
- 49-** CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to Magnetic Materia. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- 50-** AKTHER, H. A.K.M., et.al. Structural, electrical transport, and magnetic properties of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 312, pag. 210-219, 2007.
- 51-** NADEEM, K. Comparison of surface effects in  $\text{SiO}_2$  coated and uncoated Nickel ferrite nanoparticles. Applied Surface science, Disponível on-line 24 de outubro, 2013.

- 52-** SURYANARAYANA, V. Magnetolectric interaction phenomena in materials. *Bulletin of Materials Science*, vol. 17, pag. 1259 – 1270, 1994.
- 53-** GERMAN, R. M. *Sintering Theory And Practice*. 1. ed. New York: John Willy & Sons, INC, 1996.
- 54-** HAGE, E. *Introdução aos Materiais Compósitos*. São Carlos: EDUFSCar, 1991.
- 55-** NEWNHAM, R. E. *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*. 1. ed. New York: Oxford University Press, 2005.
- 56.** NEWNHAM, R. E., et al. Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composites. *Materials Research Bulletin*, vol. 13, n. 5, pag. 525-536, 1978.
- 57-** RAMESH, R., SPALSIN, N. A. Multiferroics: progress and prospects in thin films. *Nature materials*, vol. 6, pag. 21 – 29, 2007.
- 58-** 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.
- 59-** SENCADAS, V., et al. Influence of ferrite nanoparticle type and content on the crystallization kinetics and electroactive phase nucleation of poly(vinylidene fluoride). *Surfaces and colloids*, vol.27, pag. 7241-7249, 2011.
- 60-** WU, BO., et al. Thermal behaviour of poly(vinyl chloride) treated with montmorillonite-silica-3-triethoxysilyl-1-propanamine (KSi-MMT) nanocomposite. *Polymer Testing*, vol.29, pag.717-722, 2010.
- 61-** MANNA, S., et al. Preparation and characterization of silver-poly(vinylidene fluoride) nanocomposites: formation of piezoelectric polymorph of poly(vinylidene fluoride). *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pag.12318-26, 2006.
- 62-** BSI – British Standards. Publicly available specification, PAS 71:2005 – Vocabulary-Nanoparticles, 2005.
- 63-** ASTM International – American Society for Testing and Materials. ASTM E2456 - 06 - Standard Terminology Relating to Nanotechnology, disponível para download em: <http://www.astm.org/Standards/E2456.htm>, acesso em: 08/10/2013.
- 64-** SILVA, G. F. B. L. *Nanotecnologia: avaliação e análise dos possíveis impactos à saúde ocupacional e segurança do trabalhador no manuseio, síntese e incorporação de nanomateriais em compósitos refratários de matriz cerâmica*. Título de Especialista em Engenharia de Segurança do Trabalho, UFMG. Belo Horizonte, 2008.
- 65-** COSTA, A. C. F. M., et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. *Cerâmica*, vol.52, pag. 255-259, 2006.
- 66-** JULIANG, L., et al. Synthesis and magnetic properties of quase-single domain M-type barium hexaferrite powders via sol-gel auto-combustion: Effects of pH and the ratio of citric to metal ions (CA/M), *Journal of Alloys and Compounds*, vol.479, pag. 863-869, 2009.
- 67-** GALVÃO, S. B. *Obtenção de nanopartículas de hexaferrita de bário pelo método Pechini*. Tese de mestrado, programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais. Rio Grande Do Norte, 2010.
- 68-** LAZAREVIC, Z. Z., et al. The characterization of the barium titanate ceramic powders prepared by the Pechini type reaction route and mechanically assisted synthesis. *Stojanovic Journal of the European Ceramic Society*, vol.30, pag.623-628, 2009.

- 69-** LESSING, P. A. Mixed - cation oxide powders via polymeric precursors American ceramic society bulletin, vol. 68, pag. 1002-1007, 1989.
- 70-** CÂMARA, S. C. Síntese e caracterização a nível nanométrico da fase  $\text{Li}_2(\text{M})\text{Ti}_3\text{O}_8$ ,  $\text{M}=\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$  e  $\text{Ni}$  pelo método Pechini. Tese de Doutorado. São Carlos, 2004.
- 71-** Lazarevic, Z. Z., et al. The characterization of the barium titanate cerac powders prepared by the Pechini type reaction route and mechanically assisted synthesis, Stojanovic Journal of the European Ceramic Society vol.30, pag.623–628. 2009.
- 72-** SCHERRER, P. Bestimmung der Grösse und der innerem Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, vol. 26, pag. 98-100, 1918.
- 73-** LOVINGER, A.J. Ferroelectric polymers, Science, vol. 220, pag. 1115, 1983.
- 74-** CHAVES, H.P. Propriedades estruturais locais e magnéticas de nanopartículas a base de ferrita de níquel. Tese de mestrado, apresentado pela Universidade de Brasília, Grupo de Fluidos Complexos, Brasília, 2011.
- 75-** SALIMI, A. et al. Analysis Method: FTIR studies of  $\beta$ -phase crystal formation in stretched PVDF films. Polymer Testing, vol. 22, pág. 699-704, 2003.
- 76 -** FONTANIVE, V. C. P. Síntese, caracterização e análises in vitro e in vivo da toxicidade de nanopartículas de ferrita de cobalto para aplicações biomédicas. Tese de mestrado, apresentado pela Universidade estadual do Centro Oeste, Guarapuava, 2012.
- 77-** MEDINAS, L. M. C. Caracterização física de ferritas de níquel preparadas por sol-gel. Tese de mestrado, apresentada pela Universidade de Aveiro, 2009.
- 78-** AZ´AROFF, L.V., et al. The Powder Method in X-Ray Crystallography. McGraw-Hill Book Company, 1958.
- 79-** QI, S., et al. Effect of rare earth substitution on the composite prepared by nickel ferrite with graphite nanosheet. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol.329, pag. 77–83, 2013.
- 80-** ALEXANDER, L., KLUG, H. P. Determination of Crystallite size with the X-Ray Spectrometer. Journal of Applied Physics , vol.21, pag. 137, 1950.
- 81-** SKOOG, D.A., et. al. Princípios de Análise Instrumental, 5.ed., Porto Alegre: Bookman, 2008.
- 82-** SILVERSTEIN, R. M., Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos, 6.ed., John Wiley & SonsLtd, 2000.
- 83-** DOURADO, E, R. Preparação e caracterização de hidroxiapatita nanoestruturada dopada com estrôncio. Tese de mestrado, apresentado pelo Centro Brasileiro de pesquisas físicas, Rio de Janeiro, 2006.
- 84-** XANTOS, M., et.al. Thermoplastic Composites From Maleic Anhydride Modified Post-Consumer Plastics. Polymer Composites, vol. 16, pag. 204-214, 1995.
- 85-** KAVC, T., KERN, W. Surface Modification of Polyethylene by Photochemical Introduction of Sulfonic Acid Groups. Chemical of Materials, vol.12, pag. 1053-1059, 2000.
- 86-** COSTA, R. A., et.al. Polyethylene Adhesion: Pretreatment with Potassium Permanganate. Journal of Applied Polymer Science, vol.37 pag. 3105-3117, 1989.



- 87-** PERKINS, W. D. Fourier Transform – Infrared Spectroscopy- Part II: Advantages of FT-IR. *Journal of Chemical Education*, vol.64, pag. 269-271, 1987.
- 88-** ORÉFICE, R.L., et.al. *Biomateriais: Fundamentos e Aplicações*, 1 ed. Rio de Janeiro, Cultura Médica, 2006.
- 89-** CAMPOS, D.M. *Produção e Caracterização de Colágeno tipo I e de Compósitos hidroxiapatita-Colágeno para Regeneração Óssea* Dissertação de Mestrado em Ciências da Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- 90-** NAGATANI, T., et.al. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. *Scanning Microscopy*. vol.11, pag. 901-909, 1987.
- 91-** GUNJAKAR, J.L., et al, Chemical synthesis of spinel nickel ferrite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nano-sheets. *Applied Surface Science*, vol. 254, pag. 5844-5848, 2008.
- 92-** LI , X., et al. X-ray diffraction and Raman scattering studies of  $\text{Li}^{+}/\text{e}^{-}$  extracted inverse spinel  $\text{LiNiVO}_4$ . *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 471, pag. 26-28, 2009.
- 93-** SANKARANARAYANAN, V.K.; et al. Precursor synthesis and microwave processing of nickel ferrite nanoparticles. *Current Applied Physic*, vol.3, p. 205–208, 2003.
- 94-** ISHAQUEA, M., et.al. Structural, electrical and dielectric properties of yttrium substituted nickel ferrites. *Physica B*, vol.405, pag. 1532–1540, 2010.
- 95-** SRIVASTAVA, M., et al. Investigation on size dependent structural and magnetic behavior of nickel ferrite nanoparticles prepared by sol–gel and hydrothermal methods. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 118 pag.174–180, 2009.
- 96-** SHIGEYOSHI, O. et al. Electrical properties of form III poly(vinylidene fluorede). *Ferroeletrics*, vol. 32, pag. 1-11, 1981.
- 97-** IMAMURA, R. et al.  $\gamma \rightarrow \beta$  Phase transformation induced in poly(vinylidene fluoride) by stretching. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 110, pag. 3242-3246, 2008.
- 98-** CHINAGLIA, D. L., et al. Influence of the Solvent Evaporation Rate on the Crystalline Phases of Solution-Cast Poly(Vinylidene Fluoride) Films. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 116, pag. 785-791, 2010.
- 99-** SILVA, A.B., et al. Effect of drawing on the dielectric properties and polarization of pressed solution cast b-PVDF films. *Journal of Materials Science*, vol.45, pag. 4206-4215, 2010.
- 100-** WANG, Q., et al. Microstructure and morphology in the PVDF films doped with  $\text{BiCl}_3$ . *Polymer Bulletin*, vol. 66, pag 821-830, 2011.
- 101-** MOHAMMADI, B., et al. Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films. *Polymer Testing* , vol.26, pag. 42-50, 2007.
- 102-** PENG, Y., WU, P. A two dimensional infrared correlation spectroscopic study on the structure changes of PVDF during the melting process. *Polymer*, vol. 45, pag. 5295–5299, 2004.
- 103-** KIM K. J., et al. Factors determining the formation of the  $\beta$  crystalline phase of poly(vinylidene fluoride) in poly(vinylidene fluoride)-poly(methyl methacrylate) blends. *Vibrational Spectroscopy*, vol. 9, pag. 147-159, 1995.

- 104-** GOMES, J., et al. Influence of the  $\beta$ -phase content and degree of crystallinity on the piezo- and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride). *Smart Materials and Structures*, vol.19, 2010.
- 105-** SIMOES, R.D., et al. Thermomechanical characterization of PVDF and P(VDF-TrFE) blends containing corn starch and natural rubber. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 99, pag. 621–629, 2010.
- 106-** LATOUR, M. Infra-red analysis of poly(vinylidene fluoride) thermoelectrets. *Polymer*, vol.18, pag. 278-280, 1977.
- 107-** SAKIEWCZ, P., et al. Phase transitions during stretching of poly(vinylidene fluoride). *European Polymer Journal*, vol.35, pag. 423-429, 1999.
- 108-** TASHIRO, T. Crystal Structure and Phase Transition of PVDF and related copolymers, in: *Ferroelectric polymers – Chemistry. Physics and Applications*, ed. Hari Singh Nalwa, Marcel Dekker, New York, 1995.
- 109-** KESTENBACH, H. J. et al. Resolução Lamelar num Novo Microscópio Eletrônico de Varredura. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 1, pag. 58-66, 1997.