

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

**Desenvolvimento de compósito ternário como atuador  
magneto-eletro-mecânico para aplicações biomédicas**

**Celso Antônio da Silveira**

NOVEMBRO DE 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

# **Desenvolvimento de compósito ternário como atuador magneto-eletro-mecânico para aplicações biomédicas**

**Celso Antônio da Silveira**

**Orientador: Prof. Dr. Rossano Gimenes**

**Co-orientadora: Profa. Dra. Milady Renata Apolinário Silva**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação  
em Materiais para Engenharia como parte dos requisi-  
tos necessários para obtenção do Título de Mestre  
em Ciências em Materiais para Engenharia

ITAJUBÁ – MG

11 DE NOVEMBRO DE 2010

*Ao meu pai Antônio (in memoria)  
e à minha mãe Hilda.*

# Agradecimentos

A Deus;

Aos Professores Dr. Rossano e Dra. Milady, pela orientação, paciência, amizade, por me ajudarem na construção de um novo conhecimento, por serem mais que orientadores, amigos que eu levo pra sempre comigo;

Ao Professor Dr. Demétrio, por tanto me ajudar, me ensinar e me fazer encher um novo poder do conhecimento;

À Professora Zaghete pelo apoio e compartilhamento do laboratório nos experimentos realizados;

À minha família pelo apoio durante esta caminhada;

Aos meus amigos e colegas de mestrado pelas conversas e conselhos;

Aos meus amigos (família) João Paulo e Nelson, pelo apoio, pelas conversas, pela confiança e honestidade;

Aos amigos dos laboratórios da universidade;

A todos que de uma forma ou de outra contribuíram por mais um degrau em minha vida;

Muito obrigado!

Nunca houve noites que pudessem impedir  
o nascer do sol e a esperança!

# Resumo

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a possibilidade do emprego de compósitos P(VDF-TrFE)/BaTiO<sub>3</sub>/Mn<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> na confecção de cápsulas para transporte, orientação, e entrega controlada de drogas, dado a possibilidade de acoplamento magneto-eléctrico das fases que compõe este material. A orientação das cápsulas é dependente da presença de fase de um material magnético mole o qual pode orientar-se magneticamente na presença de um campo eléctrico externo e assim guiar e localizar as cápsulas pelo deslocamento do campo externo. O mecanismo de liberação de drogas foi baseado na possibilidade de acoplamento eléctrico entre material magnético (Mn<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) com material piezoeléctrico P(VDF-TrFE) e BaTiO<sub>3</sub> gerando vibração/deformação na membrana da cápsula permitindo a liberação da droga. Pós da cerâmica titanato de bário - titanato de bismuto e potássio foram sintetizados por síntese mecanoquímica, e o titanato de bário (aldrich) foi tratado termicamente. Ambos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) (Rigaku, Rint 2000). Pós da ferrita (Mn<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (x=0,2; 0,35; 0,5; 0,65; 0,8) foram sintetizados pelo método do citrato precursor, caracterizados por DRX e histerese magnética (LakeShore VSM). Compósitos P(VDF-TrFE)/BaTiO<sub>3</sub>/Mn<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, fração volumétrica 87/03/10% foram preparados pela homogeneização dos pós cerâmicos em solução de PVDF-TrFE/DMA. Membranas do compósito obtidas por prensagem a quente foram caracterizados quanto às propriedades magnéticas em magnetómetro de amostra vibrante, quanto às propriedades dieléctricas em medidor LCR (Agilent 4284). Cápsulas deste compósito obtidas por precipitação em meio aquoso foram carregadas em solução de azul de metileno (AMT) e submetido a ensaio de liberação de AMT sob ação de campo magnético contínuo (AMF). Os resultados de DRX da ferrita de Mn-Zn mostrou que são materiais de estrutura cúbica do tipo espinélio quando calcinadas em atmosfera inerte, e apresentando a fase alfa-hematita como contaminante quando calcinadas em atmosfera oxidante. As curvas de histerese magnética mostraram que são materiais magnéticos moles, sendo os melhores valores de  $M_s$ ,  $M_r$ ,  $H_c$  obtidos para ferrita Mn<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,

sendo  $56,23 \text{ emu.g}^{-1}$ ,  $7,08 \text{ emu.g}^{-1}$  e  $0,0072 \text{ G}$  respectivamente. A constante dielétrica dos compósitos é influenciada pela frequência e demonstraram haver acoplamento elétrico entre as fases em frequência até  $1\text{kH}_z$ . A microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das cápsulas revelou um material poroso de estrutura lamelar. Ensaio de liberação controlada em campo magnético demonstrou que as cápsulas liberam  $1,7 \text{ ppm.min}^{-1}$  de AMT em meio aquoso. O compósito apresentou  $M_s = 7,5 \text{ emu.g}^{-1}$  o que permite o uso do mesmo no monitoramento/orientação de fármacos por ação de campo externo. Desta forma concluímos que o compósito  $\text{P(VDF-TrFE)/BaTiO}_3/\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  é um material promissor para integrar sistemas para entrega de drogas controlada.

### **Palavras-chave**

Compósito, sistemas de liberação controlada de drogas, materiais magneto-eleto-mecânicos.

# Abstract

The aim of the present work was evaluated the use of P(VDF-TrFE)/ $BaTiO_3$ / $Mn_{0,8}Zn_{0,2}-Fe_2O_4$  composites on transport, guidance and controlled release of drugs, considering the magneto-electrostrictive properties of these composite. The guidance of composite capsule is result of interaction between soft magnetic materials with magnetic external field. The drug release mechanism is based on electric coupling of magnetic material ( $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ) with piezoelectric P(VDF-TrFE) matrix and  $BaTiO_3$  ceramics. Mechanical deformation or vibration of composite can trigger drug on the physiological ambient. Barium titanate-bismuth and potassium titanate ceramic powder was synthesized by mechano-synthesis method, and barium titanate (Aldrich) was thermal treated. Both was characterized by X-Ray pattern diffraction (XRD) (Rigaku, Rint 2000). Ferrite powders of ( $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ) (x=0,2; 0,35; 0,5; 0,65; 0,8) was synthesized by citrate precursor method, and calcined on  $N_2$  and under low  $O_2$  partial pressure atmospheres. Ferrites powders were characterized by DRX and magnetic hysteresis loop (LakeShore VSM). Composites of P(VDF-TrFE)/ $BaTiO_3$ / $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ , 87/03/10% volume fraction were obtained by ultra sonic stimulate homogenization of ceramics powders and P(VDF-TrFE)/DMA solution. Composites membranes obtained by hot pressing moulding were characterized on vibrant sample magnetometer (VSM) and dielectric LCR meter (Agilent 4284). Composites capsules were obtained by precipitation on distilled water, and charged with methylene blue solution, and submitted to trigger on static magnetic field (SMF). XRD diffraction patterns of Mn-Zn ferrites shows cubic spinel structure for samples calcined on inert  $N_2$  atmosphere, and for samples calcined on reduced  $PO_2$  was find  $\alpha$ -hematite. Hysteresis magnetic loops reveals that all Mn-Zn ferrites are soft magnetic materials, and the best values of  $M_s$ ,  $M_r$  and  $H_c$  was  $56,23 \text{ emu.g}^{-1}$ ,  $7,08 \text{ emu.g}^{-1}$  e  $0,0072 \text{ G}$  respectively for  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  powders calcined on  $N_2$  atmosphere. A dielectric property of composite depends on frequency, and dielectric coupling was evidenced on frequencies from 100 to 1kHz. Electron scattering microscopy (SEM) of capsule surface shows



porosities and lamellar structure. Methylene Blue was release at rate of 1,7 ppm/min under static magnetic field of 1,3kG . The magnetization of saturation value of composite is 7,5  $emu.g^{-1}$ . These results pointed out that the P(VDF-TrFE)/BaTiO<sub>3</sub>/Mn<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites can be used on monitoring, guidance and drug release systems.

**Keywords**

Composites, drug release systems, materials magnetoelectricmechanicall

# Conteúdo

|   |          |
|---|----------|
| Agradecimentos  | ii       |
| Resumo  | iv       |
| Abstract  | vi       |
| Índice  | viii     |
| Lista de Figuras                                      | x        |
| Lista de Tabelas                                      | xiii     |
| <b>1 Introdução</b>                                   | <b>1</b> |
| 1.1 Considerações iniciais . . . . .                  | 1        |
| 1.2 Objetivos . . . . .                               | 2        |
| 1.3 Objetivos específicos . . . . .                   | 2        |
| <b>2 Revisão bibliográfica</b>                        | <b>3</b> |
| 2.1 Materiais magnéticos . . . . .                    | 3        |
| 2.1.1 Origens dos momentos magnéticos . . . . .       | 4        |
| 2.1.2 Diamagnetismo e paramagnetismo . . . . .        | 5        |
| 2.1.3 Ferromagnetismo . . . . .                       | 6        |
| 2.1.4 Antiferromagnetismo e ferrimagnetismo . . . . . | 8        |
| 2.1.5 Materiais magnéticos duros . . . . .            | 10       |
| 2.1.6 Materiais magnéticos macios . . . . .           | 11       |
| 2.1.7 Ferritas de manganês e zinco . . . . .          | 13       |
| 2.2 O copolímero P(VDF-TrFE) . . . . .                | 15       |
| 2.3 Cerâmica titanato de bário . . . . .              | 19       |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 2.4      | Compósitos . . . . .   | 21        |
| <b>3</b> | <b>Materiais e métodos</b>   | <b>25</b> |
| 3.1      | Preparo dos pós de titanato de bário . . . . .                               | 25        |
| 3.2      | Preparo das ferritas de manganês e zinco . . . . .                           | 26        |
| 3.3      | Preparo do compósito . . . . .   | 30        |
| 3.4      | Difração de raios-X . . . . .  | 31        |
| 3.5      | Análise térmica (TG) e (DTA) . . . . .                                       | 32        |
| 3.6      | Caracterização magnética . . . . .   | 33        |
| 3.7      | Microscopia eletrônica de varredura . . . . .                                | 34        |
| 3.8      | Caracterização dielétrica . . . . .  | 34        |
| <b>4</b> | <b>Resultados e discussão</b>  | <b>36</b> |
| 4.1      | Análise estrutural por difração de raios-X do titanato de bário. . . . .     | 36        |
| 4.2      | Análise estrutural por difração de raios-X das ferritas. . . . .             | 39        |
| 4.3      | Caracterização por microscopia eletrônica de varredura das ferritas. . . . . | 47        |
| 4.4      | Caracterização por termogravimetria e análise térmica diferencial. . . . .   | 48        |
| 4.5      | Caracterização magnética de pós de ferritas Mn-Zn. . . . .                   | 52        |
| 4.6      | Caracterização dielétrica do compósito 70/30 polí-mero/cerâmica. . . . .     | 58        |
| 4.7      | Caracterização magnética do compósito 70/30% polímero/cerâmica. . . . .      | 65        |
| 4.8      | Ensaio de liberação controlada de azul de metileno. . . . .                  | 69        |
|          | <b>Bibliografia</b>  | <b>75</b> |

# Lista de Figuras

|      |  |    |
|------|--|----|
| 2.1  | Bússola chinesa antiga . . . . .   | 3  |
| 2.2  | Ilustração do alinhamento mútuo de dipolos atômicos para um material ferromagnético . . . . .  | 7  |
| 2.3  | Esquema do processo de alinhamento dos dipolos atômicos em direção ao campo externo aplicado . . . . .   | 8  |
| 2.4  | Representação do alinhamento antiparalelo de momentos magnéticos de spin para o óxido de manganês antiferromagnético. . . . .                              | 9  |
| 2.5  | Representação dos sitios tetraédricos e octaédricos das ferritas cúbicas . . .   | 10 |
| 2.6  | Curva de histerese para material magnético duro . . . . .  | 11 |
| 2.7  | Curva de histerese para material magnético macio e duro . . . . .  | 12 |
| 2.8  | Representação esquemática de paredes de domínio, ausência de campo magnético (A), com a presença de campo magnético (B). . . . .                           | 13 |
| 2.9  | Estrutura molecular do monômero fluoreto de vinilideno e seu polímero PVDF. . . . .  | 16 |
| 2.10 | Estrutura molecular do P(VDF) e seu copolímero. Estrutura da conformação trans mostrando o plano do carbono(a), estrutura cristalina da fase $\beta$ (b) . | 17 |
| 2.11 | Representação esquemática do efeito direto e inverso em materiais piezoelétricos. . . . .  | 18 |
| 2.12 | Representação esquemática da célula unitária do titanato de bário . . . . .  | 20 |
| 2.13 | Representação esquemática dos 10 diferentes tipos de conectividade em compósitos com duas fases . . . . .  | 23 |
| 3.1  | Fluxograma do método mecanoquímica . . . . .   | 25 |
| 3.2  | Fluxograma preparo da ferrita de manganês e zinco . . . . .  | 27 |
| 3.3  | Esquema das principais reações envolvidas no método Pechini . . . . .  | 27 |
| 3.4  | Fluxograma do método Pechini . . . . .   | 29 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 3.5  | Fluxograma de preparo composito . . . . .  | 31 |
| 4.1  | Raios-X titanato de bário . . . . .  | 37 |
| 4.2  | Raios-X titanato de bário BKBT5 . . . . .  | 38 |
| 4.3  | Raios-X titanato de bário BKBT3 . . . . .  | 39 |
| 4.4  | Raios-X ferritas pelo método de mistura de óxidos . . . . .  | 40 |
| 4.5  | Difração de raios-X das ferritas calcinadas em atmosfera rarefeita . . . . .   | 43 |
| 4.6  | Difração de raios-X das ferritas calcinadas em atmosfera de $N_2$ . . . . .  | 46 |
| 4.7  | Microscopia eletrônica de varredura da ferrita $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ . . . . .   | 48 |
| 4.8  | TG/DTA da ferrita $Mn_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$ . . . . .  | 49 |
| 4.9  | TG/DTA da ferrita $Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$ . . . . .  | 50 |
| 4.10 | TG/DTA da ferrita $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ . . . . .  | 50 |
| 4.11 | TG/DTA da ferrita $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ . . . . .  | 51 |
| 4.12 | TG/DTA da ferrita $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ . . . . .  | 52 |
| 4.13 | Curva de histerese da ferrita calcinada em atmosfera rarefeita . . . . .   | 53 |
| 4.14 | Curva de histerese da ferrita calcinada em atmosfera de $N_2$ . . . . .  | 54 |
| 4.15 | Discos de compósito polímero/cerâmica utilizados para caracterização dielétrica. . . . .   | 59 |
| 4.16 | Variação da capacitância com a frequência do campo elétrico para compósitos $PVDF - TrFE/Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4/BaTiO_3$ a temperatura ambiente. . . . .        | 59 |
| 4.17 | Variação da resistência com a frequência do campo elétrico para compósitos $PVDF - TrFE/Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4/BaTiO_3$ a temperatura ambiente. . . . .         | 61 |
| 4.18 | Variação da constante dielétrica com a frequência para compósitos $PVDF - TrFE/BaTiO_3$ a temperatura ambiente. $\phi$ - fração volumétrica de cerâmica. . . . . | 62 |
| 4.19 | Variação da constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência, do compósito polímero/cerâmica 70/30%. . . . .                                      | 62 |
| 4.20 | Variação da perda dielétrica em função da constante dielétrica do compósito polímero/cerâmica 70/30%. . . . .  | 63 |
| 4.21 | Partículas de polímero cerâmica. . . . .   | 65 |
| 4.22 | Curva de histerese do compósito . . . . .  | 66 |
| 4.23 | Simulação da orientação das partículas de compósito com campo magnético . . . . .  | 69 |
| 4.24 | Representação da deformação na estrutura lamelar do copolímero em função da vibração/deformação de partículas cerâmicas . . . . .                                | 70 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 4.25 | Microscopia eletrônica de varredura da superfície da cápsula de compósito polímero/cerâmica . . . . .  | 71 |
| 4.26 | Curva de liberação cumulativa de azul de metileno pelas partículas de compósito submetidas a campo magnético externo permanente . . . . .      | 71 |
| 4.27 | Tubos contendo cápsulas de ferrita carregadas com azul metileno após campo magético estático de 1,3 T. (A) após 5 minutos. (B) após 45 minutos | 72 |

# Lista de Tabelas

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 2.1 | Susceptibilidade magnética para alguns materiais diamagnéticos e paramagnéticos . . . . .   | 6  |
| 2.2 | Momentos magnéticos líquidos para alguns cátions . . . . .  | 7  |
| 3.1 | <i>Composições de <math>(1-x)BaTiO_3-x(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3</math> sintetizadas por moagem de alta energia.</i> . . . . .  | 26 |
| 3.2 | <i>Reagentes utilizados para o preparo da ferrita de manganês e zinco pelo método Pechini.</i> . . . . .  | 28 |
| 3.3 | <i>Diferentes composições de sistemas de ferritas preparados por método químico Pechini.</i> . . . . .  | 29 |
| 4.1 | <i>Composições de <math>(1-x)BaTiO_3-x(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3</math> sintetizadas por moagem de alta energia de titanato de bário, óxido de bismuto, óxido de potássio e dióxido de titânio.</i> . . . . .                 | 37 |
| 4.2 | <i>Parâmetro de rede, sistema e grupo espacial de alguns óxidos cristalinos . .</i>   | 41 |
| 4.3 | <i>Cálculo do tamanho de cristalito usando a largura à meia altura do pico referente a deflexão do plano (311) das ferritas calcinadas em atmosfera oxidante (ar) e de nitrogênio pela fórmula de Scherrer.</i> . . . . . | 45 |
| 4.4 | <i>Análise térmica da resina precursora das ferritas de Mn e Zn por método Pechini.</i> . . . . .   | 49 |
| 4.5 | <i>Ferritas calcinadas a 950° C durante 2 horas e 30 minutos em atmosfera rarefeita.</i> . . . . .  | 55 |
| 4.6 | <i>Ferritas calcinadas a 950° C durante 2 horas e trinta minutos em atmosfera N<sub>2</sub>.</i> . . . . .  | 56 |
| 4.7 | <i>Cálculo do magnéton de Bohr das ferritas calcinadas em atmosfera de N<sub>2</sub> e atmosfera oxidante (ar).</i> . . . . .   | 56 |

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 4.8 | <i>Coletânea de dados de magnetização e distribuição de cátions em ferritas tipo espinélio. . . . .</i> | 57 |
|-----|---|----|



# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Considerações iniciais

A administração de substâncias farmacologicamente ativas é muito comum por ingestão via oral, devido principalmente à facilidade de administração e a aceitação geral pelos pacientes, além disso o suco gastrointestinal é o local natural para a captação de todas as substâncias essenciais ao organismo, com excessão do oxigênio.

A via oral possibilita a administração de produtos secos sem a necessidade de usar uma dissolução primária, e sem sérios aspectos de segurança em termos de tamanho de partículas, como é o caso dos injetáveis, porém estudos mais avançados relatam uma grande preocupação a edemas que possam vir a formar com a ingestão de substâncias ativas em locais indesejados, e a dificuldade do transporte de fármacos para locais desejados [1].

Diante destas preocupações, muitos pesquisadores têm priorizado seus estudos em função de materiais inteligentes, que possam controlar e direcionar substâncias ativas em locais desejáveis no organismo. Os materiais inteligentes são materiais que promovem mudanças na estrutura do material podendo se adaptar, ou receber estímulos, de acordo com o ambiente circundante, mudanças de temperatura, composição química, ou força mecânica aplicada, irradiação com luz ou exposição a um campo elétrico e ou magnético [2].

Estas mudanças na estrutura dos materiais inteligentes, promovem a liberação de forma controlada, de substâncias adsorvidas, e ou ligadas à sua estrutura, por isso são chamados de sistemas de liberação de drogas. Os materiais inteligentes mais comuns são os compósitos, os quais são materiais com fases distintas, geralmente uma fase cerâmica embebida em fase polimérica [3].

Os materiais compósitos em geral quando submetidos a diferentes ambientes circundantes são capazes de receber estímulos químicos, bioquímicos, magnéticos e elétricos e convertê-los em sinais ópticos, elétricos, térmicos, mecânicos e vice-versa [4].

Os materiais compósitos são preparados por métodos convencionais, através de dissolução do material polimérico em solvente específico e a adição de partículas cerâmicas ao líquido polimérico. Neste trabalho foi utilizado uma matriz polimérica de poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno) P(VDF-TrFe), embebida com uma cerâmica magnética, ferrita de manganês e zinco ( $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ) e uma cerâmica piezoelétrica de titanato de bário ( $BaTiO_3$ ), visando o desenvolvimento de um material capaz de liberar drogas quando estimulado por um campo eletro-magnético.

## 1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é desenvolver um material compósito, a base de polímero e cerâmica, capaz de adsorver substâncias com efeito biomédico, e que respondam a estímulos externos como campo magnético, campo elétrico, pH entre outros, liberando de forma controlada tais substâncias.

## 1.3 Objetivos específicos

- \* Preparar uma cerâmica magnética de manganês e zinco e avaliar suas propriedades magnéticas.
- \* Preparar uma cerâmica piezoelétrica de titanato de bário dopado com bismuto e potássio.
- \* Preparar um compósito ternário de matriz polimérica poli(fluoreto de vinilideno - trifluoretileno) com cerâmica magnética e piezoelétrica adsorvidas na matriz polimérica.
- \* Avaliar as propriedades magnéticas e elétricas do compósito ternário desenvolvido.
- \* Verificar a liberação de substâncias adsorvidas no compósito preparado.

# Capítulo 2

## Revisão bibliográfica

### 2.1 Materiais magnéticos

Os materiais magnéticos desempenham um papel muito importante e vital na história das civilizações. Desde tempos remotos há mais de 3500 anos na região da Magnésia, Ásia Menor, as pedras chamadas de *magnes lapis*, materiais magnéticos naturais, que significa Pedra da Magnésia, hoje conhecida como magnetita, ( $Fe_3O_4$ ), já faziam parte da vida humana [5].

A interação entre o ferro e a magnetita foi conhecida desde 600 anos a.C. por Thales de Mileto na Grécia Antiga, desde então o uso dessas pedras moldadas em uma forma ornamental de colher foi evidenciado por antigos chineses, esses instrumentos moldados quando colocados sobre superfícies planas, poderiam ser usados para indicar direções, ou seja, as primeiras bússolas Figura 2.1 [5],[6].

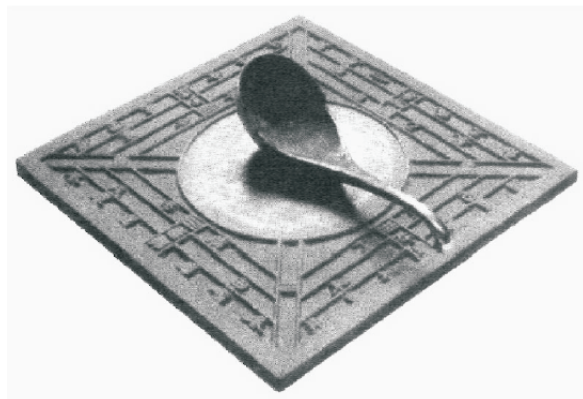


Figura 2.1: Bússola chinesa antiga [5].

Certos materiais, como por exemplo os metais Fe, Co e Ni, ao se aproximarem uns dos

outros exercem uma força ou influência, seja atrativa ou repulsiva, uns sobre os outros, esta força ou influência é denominada de magnetismo. O movimento de partículas carregadas eletricamente gera as forças magnéticas, o que torna-se conveniente pensar em termos de campos [6].

Os dipolos magnéticos, que podem ser tomados como pequenos ímãs de barra, composto por pólos, norte e sul, encontrados nos materiais, possuem algumas semelhanças com os dipolos elétricos, e para orientar tais dipolos em relação ao campo, a força do próprio campo exerce um torque no interior de um campo magnético.

A lei de Ampère é uma das equações fundamentais do eletromagnetismo e estabelece que uma corrente elétrica ( $i$ ) produz no espaço a sua volta um campo magnetizante ( $\vec{H}$ ) tal que:

$$\oint \vec{H} d\vec{l} = i \quad (2.1)$$

onde " $d\vec{l}$ " é um elemento de linha (fechada) e " $i$ " a corrente elétrica total envolvida pela linha em questão. O campo magnético aplicado externamente, chamado de força do campo magnético, é designado por  $\vec{H}$ . Se o campo magnético for gerado através de um solenóide, que consiste em  $N$  voltas com pequeno espaçamento, de comprimento  $l$ , e que carregam uma corrente com magnitude  $I$ , então:

$$\vec{H} = NI/l \quad (2.2)$$

A indução magnética, ou densidade do fluxo magnético, é indicada por  $\vec{B}$ , e representa a magnitude da força do campo interno no interior de uma substância que é submetida a um campo  $\vec{H}$ . A relação entre o campo magnético e a densidade de fluxo é dada por:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (2.3)$$

sendo  $\mu_0$  uma constante denominada permeabilidade do vácuo cujo valor MKS é  $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} kg.m.c^{-2}$  [6],[7].

### 2.1.1 Origens dos momentos magnéticos

As propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais são uma consequência dos momentos magnéticos dos elétrons individuais. A origem dos momentos magnéticos está

relacionada ao seu movimento orbital ao redor do núcleo e do seu próprio eixo.

Esse movimento que o elétron faz, pode ser considerado um pequeno circuito de corrente que gera um campo magnético. O momento magnético mais fundamental é o magnéton de Bohr,  $\mu_B$ , que possui uma magnitude de  $9,27 \times 10^{-24} A.m^2$ , e para cada elétron em um átomo, o momento magnético de spin é de  $\pm \mu_B$  [6],[7].

O magnetismo pode aparecer de várias formas sendo elas: o diamagnetismo, o paramagnetismo e o ferromagnetismo, além destas o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo são considerados subclasses do ferromagnetismo. O magnetismo pode ser observado em todas as substâncias sejam elas, sólidas, líquidas e ou gasosas e em todas as temperaturas, assim os materiais podem ser classificados quanto a sua forma magnética de acordo com a resposta dos mesmos a um campo magnético aplicado, este comportamento é dependente da resposta do elétron e dos dipolos magnéticos atômicos dos materiais.

### 2.1.2 Diamagnetismo e paramagnetismo

O diamagnetismo é uma propriedade de alguns materiais que reagem ao campo externo criando um momento magnético oposto ao campo aplicado.

Para os materiais diamagnéticos, na ausência de um campo magnético externo, não existem dipolos magnéticos, isso ocorre devido ao cancelamento completo dos momentos magnéticos dos átomos com orbitais totalmente preenchidos, mas na presença de um campo magnético externo, são induzidos dipolos magnéticos com direção e magnitude inversa ao campo magnético aplicado, e extremamente pequena, sendo assim a magnitude do campo  $\vec{B}$  no vácuo, é maior do que no interior de um sólido diamagnético.

O paramagnetismo acontece em materiais cujos orbitais estão semi-preenchidos e ou vazios, não hávendo o cancelamento completo dos momentos magnéticos do spin do elétron e ou orbital, portanto cada átomo possui um momento dipolo permanente. Na ausência de um campo externo esses momentos magnéticos são aleatórios, desse modo os materiais não possuem magnetização líquida ou global.

Porém os dipolos atômicos estão livres para girar, e se alinham preferencialmente, através de rotação no sentido e direção do campo magnético externo, e não tem nenhuma interação com os dipolos adjacentes. Quando o campo magnético externo é aplicado a esses materiais, os momentos magnéticos se alinham com o campo aplicado aumentando-o, dando origem à permeabilidade relativa ( $\mu_r$ ), que é maior do que a unidade, além de uma

susceptibilidade magnética, relação entre o campo magnetizante aplicado com a magnetização decorrente dessa aplicação, que apesar de pequena, é positiva. As susceptibilidade magnética para os materiais paramagnéticos variam entre aproximadamente  $10^{-5}$  e  $10^{-2}$ . A Tabela 2.1 apresenta a susceptibilidade magnética de alguns materiais diamagnéticos e paramagnéticos.

Tabela 2.1: *Susceptibilidades magnéticas à temperatura ambiente para materiais diamagnéticos e paramagnéticos [6].*

| Material<br>diamagnético | Susceptibilidade<br>$X_m$ (volumétrica)<br>(unidade SI) | Material<br>paramagnético | Susceptibilidade<br>$X_m$ (volumétrica)<br>(unidade SI) |
|--------------------------|---|---------------------------|---|
| Cloreto de sódio         | $-1,41 \cdot 10^{-5}$                                   | Alumínio                  | $2,07 \cdot 10^{-5}$                                    |
| Cobre                    | $-0,96 \cdot 10^{-5}$                                   | Cloreto de cromo          | $1,51 \cdot 10^{-5}$                                    |
| Mercúrio                 | $-2,85 \cdot 10^{-5}$                                   | Cromo                     | $3,13 \cdot 10^{-5}$                                    |
| Ouro                     | $-3,44 \cdot 10^{-5}$                                   | Molibdênio                | $1,19 \cdot 10^{-5}$                                    |
| Óxido de alumínio        | $-1,81 \cdot 10^{-5}$                                   | Sódio                     | $8,48 \cdot 10^{-5}$                                    |
| Prata                    | $-2,38 \cdot 10^{-5}$                                   | Sulfato de manganês       | $3,70 \cdot 10^{-5}$                                    |
| Silício                  | $-0,41 \cdot 10^{-5}$                                   | Titânio                   | $1,81 \cdot 10^{-5}$                                    |
| Zinco                    | $-1,56 \cdot 10^{-5}$                                   | Zircônio                  | $1,09 \cdot 10^{-5}$                                    |

Esses materiais diamagnéticos e paramagnéticos são considerados não-magnéticos, porque eles exibem magnetização unicamente quando na presença de um campo magnético externo. O diamagnetismo é encontrado em todos os materiais, contudo uma vez que o diamagnetismo tem intensidade muito pequena, é observado apenas quando outros tipos de magnetismo estão totalmente ausentes. Essa forma de magnetismo não apresenta qualquer importância prática [6].

### 2.1.3 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos (materiais metálicos) possuem característica marcante, que é o momento magnético permanente, mesmo na ausência de campo magnético externo. Esses materiais exibem magnetização bastante alta, o que chamamos de ferromagnetismo. A Tabela 2.2 apresenta os momentos magnéticos líquidos para alguns cátions metálicos.

Essa propriedade é exibida pelos metais de transição Fe, Co, Ni, e alguns dos metais

Tabela 2.2: *Momentos magnéticos líquidos para alguns cátions [6].*

| Cátion    | Momento magnético de spin líquido ( $\mu_B$ ) |
|-----------|---|
| $Fe^{3+}$ | 5   |
| $Fe^{2+}$ | 4   |
| $Mn^{2+}$ | 5   |
| $Co^{2+}$ | 3   |
| $Ni^{2+}$ | 2   |
| $Cu^{2+}$ | 1   |

terras-raras como o Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm, em temperaturas da ordem de  $20^\circ C$ . Esses materiais exibem também alta susceptibilidade magnética, da ordem de  $10^{-6}$ .

A permanência dos momentos magnéticos nos materiais ferromagnéticos é resultado dos momentos magnéticos atômicos, devido aos spins dos elétrons (spins de elétrons não cancelados como consequência da estrutura eletrônica), com uma pequena contribuição do momento magnético orbital. A Figura 2.2 mostra a orientação dos dipolos magnéticos atômicos de materiais na ausência de campo magnético externo [6],[5].

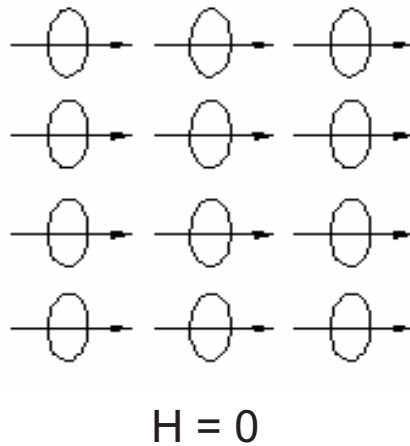


Figura 2.2: Ilustração do alinhamento mútuo de dipolos atômicos para um material ferromagnético, existente mesmo na ausência de um campo magnético externo ( $H$  campo magnético externo).

Quando é aplicado um campo magnético externo a esses materiais todos os dipolos magnéticos alinham-se na mesma direção e sentido do campo aplicado, ocorrendo o que chamamos de máxima magnetização, ou magnetização de saturação ( $M_s$ ). A Figura 2.3

apresenta o processo de orientação dos dipolos magnéticos com a aplicação de um campo magnético externo.

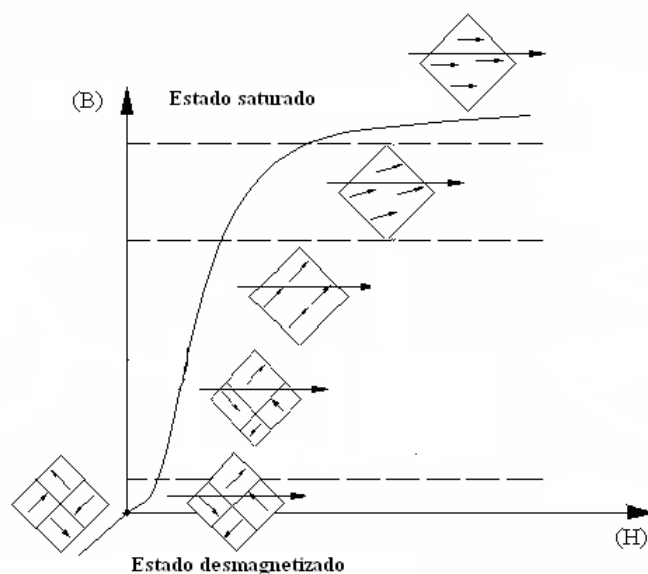


Figura 2.3: Esquema do processo de alinhamento dos dipolos atômicos em direção ao campo externo aplicado, adaptado da referência [8].

A magnetização de saturação é igual ao produto do momento magnético líquido para cada átomo pelo número de átomos presentes. Para o ferro, o cobalto e o níquel, os momentos magnéticos líquidos são de 2,22; 1,72 e 0,62 magnétons de Bohr, respectivamente [6].

#### 2.1.4 Antiferromagnetismo e ferrimagnetismo

O fenômeno de pareamento do momento magnético entre átomos ou íons adjacentes ocorre em materiais que não são ferromagnéticos. Quando o pareamento dos momentos magnéticos de spin de átomos ou íons adjacentes ocorre na mesma direção e em sentidos opostos é chamado de antiferromagnetismo. A Figura 2.4 apresenta uma ilustração do pareamento do momento magnético para o MnO.

O óxido de manganês, material cerâmico de natureza iônica, exhibe o comportamento de antiferromagnetismo uma vez que existem tantos íons  $Mn^{2+}$  como íons  $O^{2-}$  na estrutura. Os íons  $O^{2-}$  são magneticamente neutros, e os íons  $Mn^{2+}$  estão arranjados na estrutura cristalina de modo que os íons adjacentes são antiparalelos, resultando em um cancelamento total do momento de spin como do momento orbital.



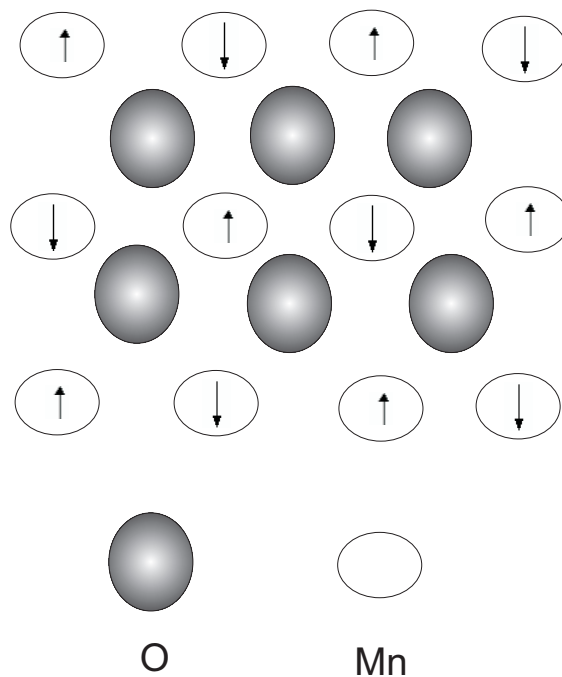


Figura 2.4: Representação do alinhamento antiparalelo de momentos magnéticos de spin para o óxido de manganês antiferromagnético.

O fenômeno de ferrimagnetismo, magnetização permanente, é exibido por algumas cerâmicas, tais como as ferritas cúbicas, esses materiais iônicos podem ser representados pela fórmula química  $MFe_2O_4$ , onde M representa qualquer um dos elementos metálicos divalentes .

As ferritas cúbicas podem apresentar estruturas diferentes do tipo espinélio normal e inverso. No espinélio normal os cátions divalentes ocupam os sítios tetraédricos da rede cristalina e os cátions trivalentes ocupam normalmente os sítios octaédricos. No espinélio inverso os cátions trivalentes estão distribuídos entre os dois sítios da rede cristalina, a magnetita mineral possui a estrutura espinélio inverso( $AB_2O_4$ ), onde os cátions metálicos divalentes  $A^{2+}$ , ocupam normalmente as posições tetraédrica, e os cátions  $B^{3+}$ , ocupam as posições tetraédricas e octaédricas dos cristais de estrutura cúbica.

Na magnetita mineral os íons Fe existem nos estados de valência +2 e +3 na razão de 1:2. Existe um momento magnético de spin líquido para cada íon  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , os quais correspondem a 4 e 5 magnétons de Bohr respectivamente, e quanto aos íons  $O^{2-}$  são magneticamente neutros. Em semelhança ao antiferromagnetismo existem interações de pareamento de spin antiparalelos entre os íons Fe, porém o momento ferrimagnético líquido tem sua origem no cancelamento incompleto dos momentos de spin.

Um exemplo importante do ferrimagnetismo são as ferritas cúbicas com estrutura apre-

sentada na Figura 2.5.

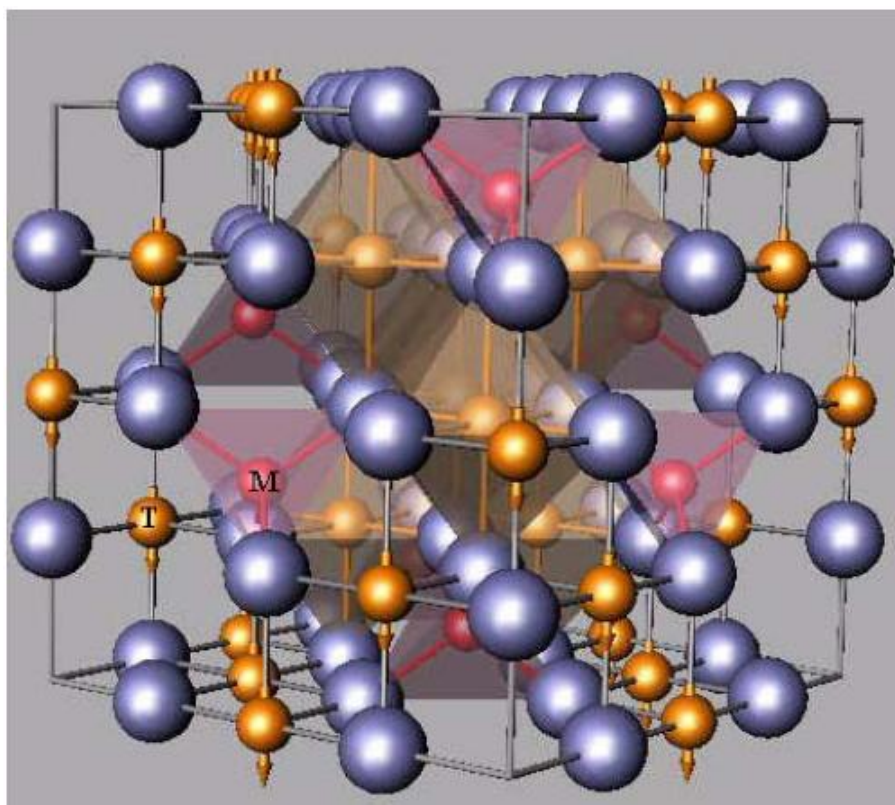


Figura 2.5: Sítios tetraédricos(M), e octaédricos(T), as setas indicam o sentido do momento magnético dos átomos de ferro [9].

Para a posição tetraédrica o número de coordenação é 4, isto é, cada átomo de Fe está envolvido por quatro átomos de oxigênio mais próximos. Para a posição octaédrica o número de coordenação é 6. Nas ferritas cúbicas metade dos íons  $Fe^{3+}$  ocupam as posições tetraédrica e a outra metade ocupam as posições octaédrica, dessa forma o momento magnético das ferritas cúbicas com estrutura inversa do espinélio, é resultante dos íons  $Fe^{2+}$ .

### 2.1.5 Materiais magnéticos duros

A magnetização espontânea, que é a presença de magnetização mesmo na ausência de um campo magnético, é a característica principal dos materiais magnéticos duros.

Conhecidos também como ímãs permanentes os materiais magnéticos duros apresentam remanência, coercibilidade e fluxo de densidade de saturação elevados, grandes perdas de energia por histerese e baixa permeabilidade inicial. A Figura 2.6 apresenta um ciclo de histerese para um material magnético permanente(duro).

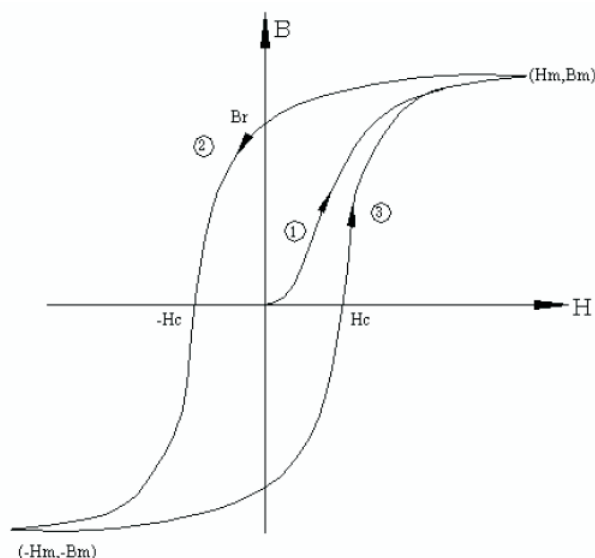


Figura 2.6: Curva de histerese para material magnético duro, início do ciclo(1), inversão do campo aplicado(2), final do ciclo de magnetização(3) adaptado da referência [8].

O produto  $\vec{B} \times \vec{H}$  é designado por, produto da energia,  $(BH)_{max}$ . Esse produto pode ser obtido no 2º quadrante da curva de histerese Figura 2.6. Quanto maior o valor  $(BH)_{max}$ , maior será a dureza do material em relação às suas características magnéticas, ou seja, mais difícil será a desmagnetização do material. Essas características estão inter-relacionadas à micro-estrutura do material, como por exemplo elétrons desemparelhados geralmente encontrados nos metais de transição e terras raras.

Os materiais magnéticos duros se dividem em dois grupos: materiais magnéticos duros convencionais e de alta energia que se diferem nos valores de  $(BH)_{max}$ . Os materiais magnéticos convencionais possuem  $(BH)_{max}$  entre  $2$  e  $80 kJ.m^{-3}$  incluindo os materiais ferromagnéticos aços ímãs, ligas cunife (Cu, Ni, Fe), ligas alnico (Al, Ni, Co) e as ferritas hexagonais ( $BaO - 6Fe_2O_3$ ) [6].

Os materiais magnéticos duros de alta energia possuem valor de  $(BH)_{max}$  acima de  $80 kJ/m^3$ . Esses materiais são compostos intermetálicos, possuindo uma variedade de composições, contudo poucos apresentam valor comercial como, por exemplo, os ímãs de  $SmCo_5$  e  $Nd_2Fe_{14}B$  [6].

### 2.1.6 Materiais magnéticos macios

As ferritas cúbicas de Ni, Zn, Mg, Mn, entre outras, pertencem ao grupo dos materiais magnéticos macios ou moles, estas cerâmicas ferrimagnéticas possuem estruturas cúbica do

tipo espinélio, os cátions  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$ , onde M é um metal qualquer, ocupam normalmente os sítios tetraédricos com coordenação IV ( $A$ ), e os sítios octaédricos com coordenação VI ( $B$ ), na rede cristalina do espinélio. Estas ferritas pertencem ao grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ , em que os íons oxigênio formam uma rede cúbica de face centrada.

A Figura 2.7 ilustra o ciclo de magnetização/desmagnetização de um material macio(ciclo interno) e duro(ciclo externo). De acordo com as características de histerese magnética os materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos são classificados como macios ou duros. O que define um material magnético macio ou duro é o tamanho e a forma da curva de histerese.

Para um material magnético duro o ciclo de magnetização e desmagnetização abre um laço de histerese, ou seja, quando o campo magnético é invertido não há uma desmagnetização completa do material, surgindo então um campo coercitivo, mesmo com a inversão(retirada do campo magnético), o material ainda permanece magnetizado. Para um material magnético macio a inversão do campo magnético provoca uma abertura no laço de histerese muito pequena ou até mesmo não tendo abertura, sendo assim o campo coercitivo é muito próximo ou igual a zero, ponto de origem do plano cartesiano, com a inversão do campo magnético o material encontra-se praticamente desmagnetizado.

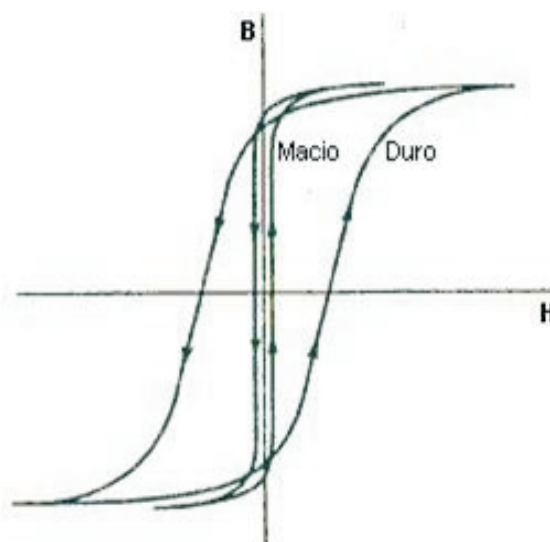


Figura 2.7: Curva de histerese material magnético macio e duro.

A estrutura magnética(forma com que a magnetização está distribuída pelo volume do material), do material define os processos de magnetização(resposta de um campo magnético aplicado) [5].

Uma explicação para tal fato é que qualquer material ferromagnético ou ferrimagnético

que está a uma temperatura abaixo da temperatura de Curie ( $T_c$ ), temperatura em que todos os dipolos estão alinhados na mesma direção, contém regiões microscópicas chamadas de domínios, representados pela Figura 2.8, onde existe o alinhamento dos dipolos magnéticos na mesma direção, e separados por paredes de domínio, e cada grão do material pode conter vários domínios com direções diferentes [6].

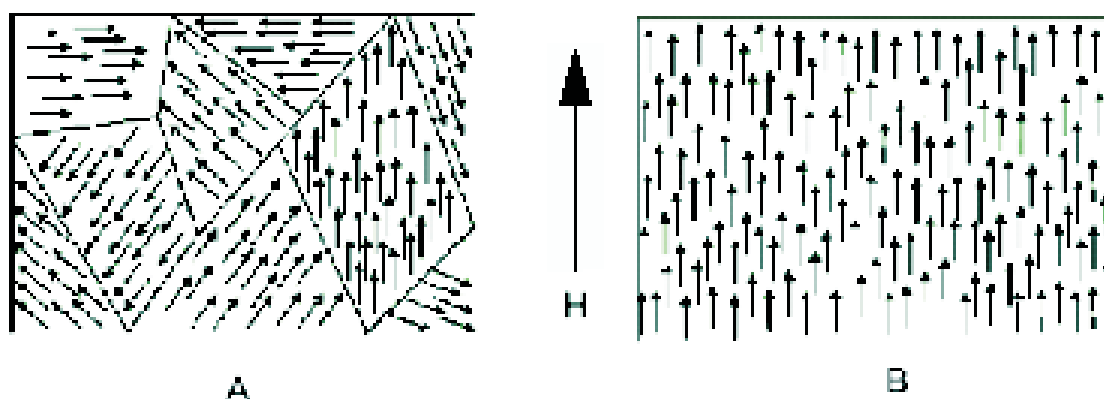


Figura 2.8: Representação esquemática de paredes de domínio, ausência de campo magnético (A), com a presença de campo magnético (B).

O estudo do comportamento magnético de materiais é importante devido a grande variedade de aplicações. Para aplicações biomédicas, como controle e liberação de drogas, é necessário obter um material que tenha facilidade de se magnetizar e desmagnetizar quando um campo magnético externo (magnético macio) é aplicado.

Com isso em mente, serão estudadas neste trabalho as ferritas de manganês e zinco, as quais se comportam como materiais magnéticos macios.

### 2.1.7 Ferritas de manganês e zinco

Os materiais magnéticos macios em especial as ferritas cúbicas de manganês e zinco, possuem uma ampla aplicação. As ferritas de manganês e zinco que em geral possuem alta magnetização são usadas em fluidos magnéticos no campo de transferência de calor, por exemplo, sistemas solares e refrigerador de fontes de calor mecânico ou elétrico [10].

As ferritas de manganês e zinco destacam-se também na indústria eletrônica como dispositivo magnético de alta resistividade, alta permeabilidade inicial, baixos valores de perdas por histerese e correntes parasitas, altas densidades de fluxo de saturação, baixa coercitividade e boa absorção de radiação eletromagnética, podendo ser usadas em núcleos de

transformadores, e indutores de alta frequência de equipamentos eletrônicos, dispositivos de microondas empregados em telecomunicações e em radar como isoladores, circuladores e absorvedores de radiação na faixa de microondas, barras para antenas, cabeças de leitura e gravação magnética de alta velocidade [11].

As ferritas de manganês e zinco podem ser usados também como marcadores para imagem de ressonância magnética, aplicados no campo da biomedicina e bioengenharia, formando compósitos com matrizes poliméricas, podendo assim encapsular e ou adsorver substâncias ativas para tratamentos específicos localizados [12].

Estas ferritas cúbicas podem ser produzidas usando uma mistura de dois cátions divalentes, por exemplo as ferritas de manganês e zinco  $(Mn, Zn)Fe_2O_4$  e manganês e magnésio  $(Mn, Mg)Fe_2O_4$ , são chamadas de ferritas mistas.

Um dos métodos utilizados para preparação das ferritas é o método cerâmico convencional, por meio de reação no estado sólido de óxidos e carbonatos. Estes compostos são misturados estequiometricamente, calcinados em atmosfera ambiente ou de oxigênio a temperaturas elevadas e por longo período de tempo. Para obtenção de partículas pequenas é necessário que se faça uma moagem intermediária. Embora simples, o método consome muito tempo e energia, além de possibilitar introdução de impurezas e alteração na estequiometria, condições estas que são desfavoráveis para a produção de ferritas puras [13].

Há também uma variedade de métodos químicos por via úmida reportados na literatura como alternativa para a geração de pós cerâmicos ultra-finos e homogêneos como as ferritas, como por exemplo: sol-gel [14], método hidrotérmico [15], método usando micelas reversa [16], entre outros, mas estes apresentam algumas etapas do processo de preparação bastante complexas e um rendimento de reação baixo em relação ao custo e tempo de preparo.

Entretanto, um método químico que vem ganhando destaque nos últimos anos é o chamado de método do citrato precursor, neste método os metais presentes em solução são quelados por ácidos fracos do tipo alfa-carboxílicos formando uma solução e por esterificação com poli-álcoois forma uma resina, e então a resina é submetida à calcinação. Este método têm ganhado bastante atenção por produzir ferritas em tamanhos nanométricos, homogêneas e de alta pureza [17],[18],[19].

O método apresenta ainda características interessantes como simplicidade (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), custo relativamente baixo, e normalmente leva a

produtos com estrutura e composição desejadas, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água ou solventes orgânicos. Além destas vantagens o método do citrato precursor não necessita de altas temperaturas para a produção de ferritas [17].

A escolha pela ferrita de manganês e zinco se deu porque inicialmente estava sendo desenvolvido um projeto de pesquisa que visava a obtenção de ferritas de manganês e zinco a partir de reciclagem de pilhas. Conhecendo-se então as propriedades das ferritas de manganês e zinco, resolveu-se testar a aplicação destas em materiais que seriam capazes de liberar substâncias ativas quando na aplicação de campo magnético externo.

Tinha-se em mente o desejo de utilizar o material proveniente da reciclagem de pilhas. No entanto, julgou-se que para as aplicações biomédicas esta não seria uma ação eticamente correta, já que trata-se de um resíduo. Porém, resolveu-se manter como cerâmica magnética, a ferrita de manganês e zinco, sintetizada pelo método Pechini, utilizando-se reagentes P.A.

Diante da variedade de características, magnéticas, magnetoestrictiva entre outras e a variedade de aplicações destes materiais a ferritas de manganês e zinco será dispersada em uma matriz copolimérica de poli(fluoreto de vinilideno - trifluoretileno) a fim de preparar um compósito que responda a campo magnético externo.

## 2.2 O copolímero P(VDF-TrFE)

O grande interesse nas últimas décadas pelo estudo dos copolímeros aleatórios de fluoreto de vinilideno (VDF) com o trifluoretileno (TrFE) é que esse copolímero quando em conveniente relação molar de VDF e TrFE, cristaliza a partir da fusão ou por solução, diretamente em uma fase polar e ferroelétrica, constituída por cadeias transplanares (TT) semelhantes a fase  $\beta$  do PVDF. Nestas condições este copolímero apresenta propriedade piezoelétrica e piezoelétrica bastante desejável para aplicações do tipo células solares, sensores de temperatura entre outras [20],[21].

O primeiro efeito piezoelétrico, capacidade de certos materiais desenvolverem carga elétrica proporcional ao stress mecânico, encontrado em polímero foi no (PVDF), em 1969 [22]. O efeito piezoelétrico, fenômeno onde o sólido exibe uma dependência da sua polarização espontânea em função da temperatura, fazendo com que o sólido exiba cargas elétricas em sua superfície em função da temperatura, foi descoberto dois anos mais tarde

[23].

O PVDF é um polímero semicristalino e sua cadeia polimérica possui em média 2000 unidades repetidas do monômero fluoreto de vinilideno, de fórmula química  $(CH_2-CF_2)_n$ . A Figura 2.9 mostra a estrutura molecular do fluoreto de vinilideno e sua polimerização.



Figura 2.9: Estrutura molecular do monômero fluoreto de vinilideno e seu polímero PVDF.

O PVDF apresenta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em torno de  $-34^\circ\text{C}$  e temperatura de fusão na faixa de  $165$  a  $189^\circ\text{C}$ , pois depende da fase cristalina presente. O PVDF pode cristalizar-se em pelo menos 4 estruturas cristalinas diferente, dependendo das condições de preparo do filme. Essas estruturas são normalmente denominadas de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  e transições estruturais entre as várias fases ocorrem dependendo dos métodos de manufatura, de tratamento térmico e mecânico, pressão e polarização [24].

A Figura 2.10 mostra a estrutura molecular do PVDF e do seu copolímero. A unidade molecular da cadeia polimérica, tem uma rede de pontos de momento de dipolo eletronegativo do flúor e eletropositivo do hidrogênio Fig.2.10(a). Estas cadeias podem cristalizar em fileiras paralelas Fig.2.10(b) e no estado ferroelétrico, os dipolos de todas as cadeias são alinhados ao longo de um eixo central cristalino duplo resultando em uma polarização macroscópica como mostra a Figura 2.10(b) [25].

Dentre as fases cristalinas, as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , são as mais comuns e as mais desejadas devido às excelentes propriedades piezoelétrica e piroelétrica. A fase  $\alpha$  é apolar normalmente obtida pelo resfriamento a partir do fundido, por cristalização em solução com dimetilformamida(DMF) ou dimetilacetamida(DMA) em temperaturas entre  $80$  e  $120^\circ\text{C}$  também produzem esta fase, ou por estiramento à temperaturas superiores a  $120^\circ\text{C}$ .

Na fase  $\alpha$ , as cadeias dispõem-se em uma estrutura conformacional do tipo trans-gauche (TG TG), com as moléculas na forma helicoidal, permitindo um maior distanciamento entre os átomos de flúor dispostos ao longo da cadeia, assim apresentando a menor energia potencial em relação as outras formas cristalinas. Esta fase é apolar devido ao empaco-



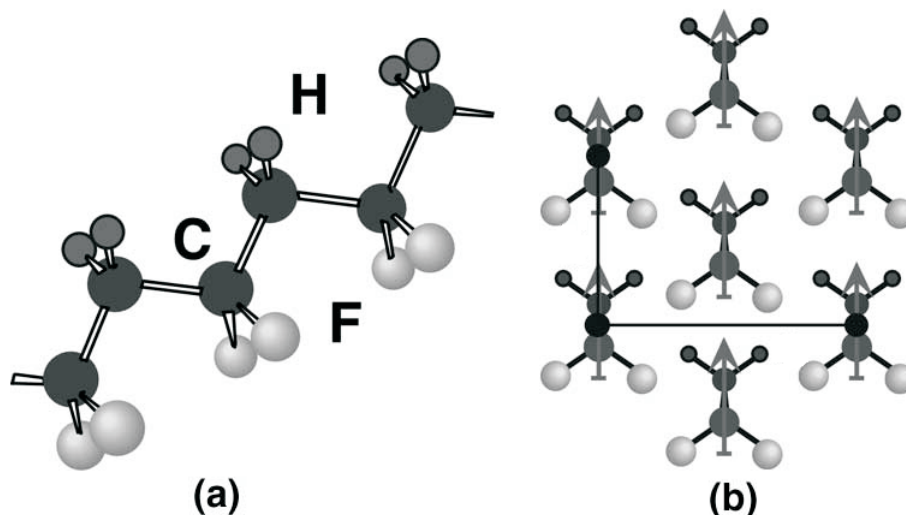


Figura 2.10: Estrutura molecular do P(VDF) e seu copolímero. Estrutura da conformação trans mostrando o plano do carbono(a), estrutura cristalina da fase  $\beta$ (b) [25].

tamento das cadeias que resulta em momentos dipolares dispostos paralelamente porém opostos.

A fase  $\beta$  é normalmente obtida por três formas: pelo estiramento mecânico da fase  $\alpha$  em temperaturas inferiores a  $90^{\circ}\text{C}$ ; por cristalização a partir do fundido a uma alta taxa de resfriamento, e a partir da solução de DMA ou DMF em temperaturas inferiores a  $70^{\circ}\text{C}$ . Amostras originalmente na fase  $\beta$ , quando estiradas, resultam sempre nesta fase orientada para quaisquer temperaturas de estiramento. Nesta fase as cadeias seguem uma conformação zig-zag planar (TT), com um pequeno desvio da planaridade causado por uma deflexão de alguns graus entre as ligações carbono-flúor adjacente. A fase polar  $\beta$  por fornecer ao material melhores propriedades piezoelétrica e piroelétrica é a mais desejável para aplicações em sensores e transdutores [26],[27],[28].

Há uma forte dependência das propriedades piroelétrica e piezoelétrica em relação à orientação, estrutura cristalina e estado de polarização [27]. A resposta piezoelétrica pode ser direta ou inversa, no efeito direto a carga elétrica gerada é proporcional ao stress aplicado ao material e o efeito inverso é onde o campo elétrico aplicado produz uma tensão no material. A Figura 2.11 apresenta um esquema do efeito direto e o efeito inverso ocorrido em materiais piezoelétricos.

Piezopolímeros como o polímero PVDF, é uma alternativa para piezocerâmicas, embora sejam flexíveis, conformáveis em alguma forma, e fáceis de produção em grande escala. Estes polímeros tem altas perdas elétricas, são difíceis de polarizar, e suas propriedades

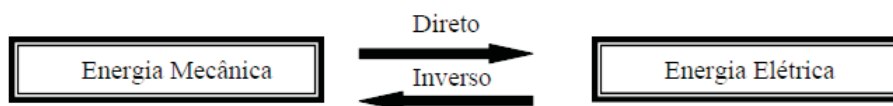


Figura 2.11: Representação esquemática do efeito direto e inverso em materiais piezoelétricos.

são sensíveis à variação de temperatura [29].

Recentemente, polímeros ferroelétricos ganharam interesse significativo como portas dielétrica em efeitos de campo em transistores orgânicos. Os cristais ferroelétricos mantêm uma polarização elétrica permanente que pode ser repetidamente interrompida entre dois estados estáveis por um campo elétrico externo, assim exibindo uma curva de histerese de um campo elétrico polarizado, análogo à curva de histerese magnética exibida por cristais ferromagnéticos. Além disso, como os materiais magnéticos, os cristais ferroelétricos podem formar domínios, cada um com um único eixo de polarização.

A curva de histerese do PVDF é caracterizada pela magnitude de polarização remanente do campo zero depois da saturação com um campo elétrico, e pela magnitude do campo coercivo, o valor mínimo do campo elétrico necessário para reverter ou interromper, o estado de polarização.

Uma das classes de materiais que possui boa polarização elétrica em resposta ao campo elétrico externo e promissores para o uso em memórias não-voláteis é o polímero ferroelétrico fluoreto de vinilideno (VDF), tais como o poli(fluoreto de vinilideno), e seu copolímero com trifluoretileno (TrFE),  $[(C_2H_2F_2)_x(C_2HF_3)_{1-x}]_n$  ou com outros monômeros. Os copolímeros de VDF tem uma grande polarização espontânea e alta resistividade [30]. A ferroeletricidade natural tem sido empregada em memórias de efeito de campo em ferroelétricos não-voláteis onde os dois estados estáveis da polarização remanente são usados para armazenar os operadores binários zero e um.

Os polímeros fluorados também expõem uma constante dielétrica alta em temperatura ambiente, exibindo fatores típicos de ferroeletricidade devido a introdução de defeitos na estrutura. A alta constante dielétrica dos polímeros fluorados da família do polivinilideno é devido a ambas as fases ferroelétrica e não ferroelétrica e podem conseqüentemente ser usado praticamente em transistor de efeito de campo elevados, livres da mobilidade da histerese [25].

O P(VDF-TrFE) tem uma boa resposta eletromecânica, e isto é interessante por causa

de sua piezoelectricidade relativamente alta, resposta térmica e estabilidade química. Recentemente tem sido observado que com um tratamento apropriado, irradiação com elétron de alta energia, o copolímero em composição próxima de 65/35% mol de VDF/TrFE, exibe uma alta tensão de eletrostrictividade e melhora o fator de acoplamento eletromecânico (eficiência em conversão eletromecânica) [31],[32].

Os copolímeros os quais deformam com um campo elétrico aplicado, como por exemplo o P(VDF-TrFE), podem ser chamados de polímeros eletroativos (EAP), e podem ser usados em muitas áreas tais como: músculos artificiais e órgãos, materiais para vibração e controle de ruídos, atuadores eletromecânicos e sensores de robôs, transdutores acústico usados para navegação subaquática, imagens médicas, válvulas e bombas de fluidos [33],[34]. A função do EAP nestas aplicações é executar conversão de energia entre as formas elétricas e mecânicas. Comparados aos materiais atuadores como piezocerâmicas e magnetostrictivos, os polímeros têm muitas vantagens, tais como flexibilidade, fácil processamento, baixo peso e custo.

Materiais poliméricos podem também ter uma alta mudança dimensional sem ocorrer fadiga e são completamente robustos. Por outro lado, a tradicional piezoelectricidade dos EAPs sofre baixa tensão, baixa densidade de energia elástica e baixa eficiência de conversão eletromecânica, o que limita suas aplicações em comparação com as cerâmicas piezoelétrica.

Devido às boas propriedades piezoelétrica e piroelétrica do co-polímero e também o bom fator de conversão eletromecânica, usaremos o copolímero como matriz copolimérica para obtenção de um compósito ternário. Com o intuito de obter um compósito ternário com propriedades magnéticas a ferrita magnética de manganês e zinco descrita na Seção 2.1.7 será adsorvida na matriz copolimérica P(PVDF-TrFE), e em seguida obtendo o compósito ternário será adsorvida uma cerâmica piezoelétrica ( $BaTiO_3$ ) dopada com bismuto e potássio no compósito objetivando um compósito com múltiplas funções, magnéticas e elétricas.

## 2.3 Cerâmica titanato de bário

O material cerâmico titanato de bário ( $BaTiO_3$ ), tem estrutura cristalina cúbica do tipo perovskita. Como mostra a Figura 2.12, os cátions divalentes ( $Ba^{2+}$ ) ocupam os vértices do cubo, os íons oxigênio ( $O^{2-}$ ) ocupam os centros das faces, e o cátion tetravalente

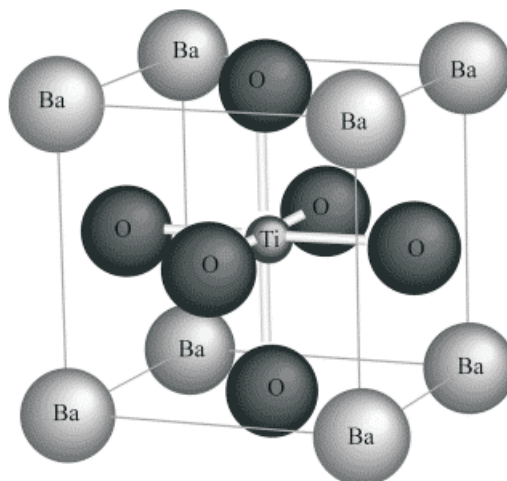


Figura 2.12: Representação esquemática da célula unitária do titanato de bário. Adaptado da referência [36].

( $Ti^{4+}$ ) ocupa o centro do cubo. Apesar de não apresentar nenhuma relação com o ferro, é uma cerâmica ferroelétrica pois exibe polarização espontânea apresentando domínios ferroelétricos e histerese, mesmo na ausência de um campo elétrico externo [35].

Um dos principais avanços ocorridos no desenvolvimento de materiais ferroelétricos foi a descoberta da ferroeletricidade na cerâmica titanato de bário, devido a sua elevada constante dielétrica, esses materiais sofrem transição de fase característica em uma dada temperatura, chamada temperatura de Curie ( $T_c$ ), a partir da qual estes materiais passam da fase ferroelétrica (polar), para a fase paraelétrica (fase não polar). Na fase ferroelétrica devido a sua histerese o material é capaz de exibir um efeito de memória, o qual não é perceptível na fase paraelétrica.

A dopagem da cerâmica  $BaTiO_3$  com pequenas porcentagens de doadores trivalentes (que substituem o  $Ba^{2+}$ ) ou pentavalentes (que substituem o  $Ti^{4+}$ ), para introdução de semicondutividade do tipo ( $n$ ) no titanato de bário, que em seu estado puro é altamente resistivo (resistividade  $>$  que  $10^{10} \text{ohm}\cdot\text{cm}$ ), gera os chamados resistores não-lineares (termistores PTC), que refere-se a resistores cuja resistividade é sensível à temperatura.

Uma das cerâmicas piezoelétrica mais utilizadas como atuadores piezoelétricos, transdutores e sensores, é a cerâmica titanato zirconato de chumbo (PZT), mas devido a sinterização a altas temperaturas, este material provoca a poluição ambiental, liberando óxido de chumbo. Diante disto, há um grande interesse em materiais piezoelétricos livres de chumbo tais como: titanato de bismuto e sódio  $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ - $BaTiO_3$ , titanato de bis-

mutu e potássio  $Bi_{0,5}K_{0,5}TiO_3$ - $BaTiO_3$  entre outros, os quais apresentam propriedades piezoelétrica e dielétrica proeminentes [37].

Os aditivos funcionam como aceitadores de elétrons e podem ser elementos como o Fe, Cu, Mn, V, Ru, adicionados a fim de obter um aumento do efeito e os valores da resistência elétrica aumentam em torno da temperatura de Curie, o que corresponde a transição de fase ferroelétrica/paraelétrica [38].

Estas cerâmicas podem ser empregadas em diversas áreas atuando como sensores de temperatura, circuitos desmagnetizadores de tubos de televisores, secadores de cabelo, fornos de microondas, motores de partida entre outros aceptores [38].

As cerâmicas podem ser preparadas por vários métodos por exemplo, método complexo de polimerização [39], método cerâmico convencional [40], método Pechini [41] entre outros.

Neste trabalho a cerâmica titanato de bário dopada com bismuto e potássio, será dispersada com aparelho ultrassom juntamente com a cerâmica magnética de manganês e zinco em matriz polimérica de P(VDF-TrFE) para a preparação de um compósito, com o intuito de obter um material capaz de receber múltiplos estímulos, de acordo com o meio em que for submetido.

## 2.4 Compósitos

Hoje em dia, os materiais necessários à indústria aeroespacial, subaquática, transporte, entre outras, exigem propriedades incomuns daquelas existentes em ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos. Esses materiais devem possuir baixa densidade, serem resistentes, rígidos e apresentar resistência a abrasão e ao impacto, e que ao mesmo tempo não sejam facilmente corroídos.

Para a obtenção de um material com as referidas característica é necessário a junção de dois ou mais componentes, o que chamamos de compósito. Muitos dos materiais compósitos são compostos por apenas duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa.

Os compósitos em geral apresentam uma fase constituída por uma carga ativa(fase dispersa), usualmente designada como reforço, que é introduzida para melhorar as propriedades mecânicas dos mesmos e com a finalidade de reduzir custos e facilitar a moldagem. As cargas de reforço são usualmente empregadas na forma de fibras longas, geralmente distribuídas de forma organizada na matriz, ou como partículas, lâminas, ou fibras des-

contínuas que geralmente são distribuídas em forma randômica na matriz.

As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes e são determinadas pelo número de fases, pela fração volumétrica, pelas propriedades das fases individuais, e pelo padrão de conectividade, maneira em que diferentes fases estão interconectadas entre si [6],[42].

Embora hajam relatos de que a microgeometria da inclusão e a interface entre o enchimento e a matriz polimérica possam ser importantes, a regra de mistura de propriedades é controlada pela conectividade da fase individual. A resposta particular de um compósito a um campo externo (elétrico, stress, temperatura, entre outros), pode depender tanto da resposta correspondente à fase individual, ou pode resultar em uma propriedade não existente anteriormente nas fases que compõem o material [42].

A conectividade é o fator mais importante no desenvolvimento de propriedades em sólidos multifásicos desde as propriedades físicas que podem aumentar por várias ordens de magnitude, dependendo da maneira em que são feitas as conexões. Cada fase em um compósito pode ser auto-conectada em zero, uma, duas ou três dimensões. Em compósitos bifásicos existem dez diferentes tipos de conectividade: 0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 1-1, 1-2, 1-3, 2-2, 2-3 e 3-3. A Figura 2.13 ilustra os 10 diferentes tipos de conectividade em compósitos bifásicos [43].

O compósito mais simples cerâmica/polímero consiste de partículas cerâmicas dispersas na matriz polimérica, conectividade (0-3). Polímeros carregados com cerâmicas podem ser facilmente preparados na forma de folhas flexíveis e em uma variedade de formas. Eles exibem baixa impedância acústica, alto coeficiente de voltagem piezoelétrica, mas um baixíssimo fator de acoplamento eletromecânico e permissividade em comparação com outras cerâmicas [42].

Compósitos flexíveis de cerâmicas eletroativas e polímeros ferroelétricos são muito importantes para uma grande escala de aplicações, são materiais promissores como materiais potenciais para capacitores com alto estoque de carga, músculos artificiais eletrostrictivos, sistemas microfluidos para sistemas de liberação de drogas, além disso suas propriedades podem ser aperfeiçoadas para várias outras exigências [45].

Um dos grandes interesses da biotecnologia em materiais inteligentes é devido a múltiplas funções e a grande possibilidade de aplicações como agentes transportadores, plataformas de separação e sensores ambientais. Materiais compósitos podem ser susceptíveis à mudanças de temperatura, pH, glicose, tração e ou compressão. Algumas combinações

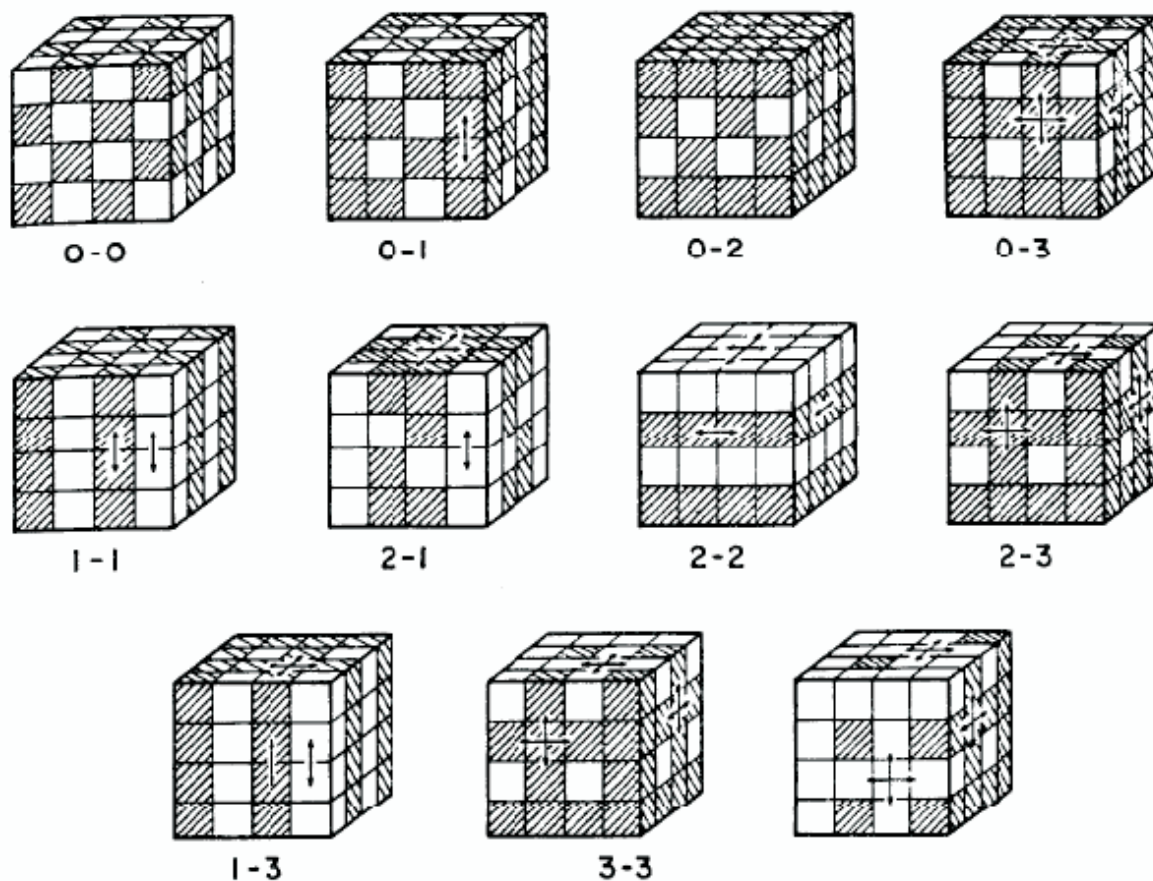


Figura 2.13: Representação esquemática dos 10 diferentes tipos de conectividade em compósitos com duas fases [44].

como por exemplo, campos eletromagnéticos com estímulos térmicos, criam um sistema de resposta de multi-estímulo [46].

Recentemente muitas pesquisas estão sendo realizadas na obtenção de compósitos com o objetivo de produzir materiais inteligentes, visando o controle e liberação de drogas no organismo [47]. Um sistema ideal para controle e liberação de drogas no organismo é aquele que serve para marcar a droga ou liberá-la em regiões específicas reduzindo entretanto a toxicidade da droga e aumentando a eficiência do tratamento.

Compósitos preparados com polímeros biocompatíveis e cerâmicas magnéticas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram investigados para aplicações médicas como agentes de contraste para ressonância magnética nuclear, marcadores de liberação de drogas, tratamento de câncer, entre outros [48],[49]. Outros tipos de compósitos também utilizados como sistemas de liberação de drogas são as nanoemulsões e ou microemulsões preparadas com partículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e polímeros [50],[51]. Preparações de compósitos com  $\epsilon$ -caprolactona e partículas magnéticas também estão sendo pesquisadas como agentes de liberação de drogas [52].

Estes sistemas de liberação de drogas tem como objetivo o direcionamento do agente de liberação no organismo aumentando a eficiência do fármaco, prevenir e reduzir o abuso indiscriminado de fármacos diminuindo assim a toxicidade e efeitos colaterais indesejáveis. As vantagens destes agentes de liberação de fármacos é a simplificação do esquema posológico, a manutenção do nível terapêutico, redução de picos plasmáticos e também a proteção do fármaco. Como desvantagem os agentes possuem um custo inicial do tratamento mais alto, não permite a terminação imediata da terapia e podendo também ocorrer um risco de alteração do sistema de liberação.

Assim neste trabalho pretende-se desenvolver um compósito utilizando matriz polimérica de P(VDF-TrFE) uma cerâmica magnética, ferrita de Mn e Zn, e cerâmica piezoelétrica, titanato de bário dopado com bismuto e potássio, com o objetivo de obter um compósito capaz de responder a estímulos externos como, por exemplo, campo elétrico e magnético visando o uso e aplicações no campo da biomedicina e bioengenharia como sistemas de liberação de drogas.



# Capítulo 3

## Materiais e métodos

### 3.1 Preparo dos pós de titanato de bário

Os pós da solução sólida de titanato de bário e titanato de bismuto e potássio ( $(1 - x)BaTiO_3 - x(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$  ( $x = 0, 1; 0, 3; 0, 5; 0, 8$ ) foram sintetizados via método de mistura de óxidos. Para tanto foram misturados óxidos de titânio ( $TiO_2$ ), bismuto ( $BiO_2$ ) e potássio ( $K_2O$ ). A Figura 3.1 mostra o fluxograma de preparo dos pós de titanato de bário bismuto e potássio por mistura de óxidos.

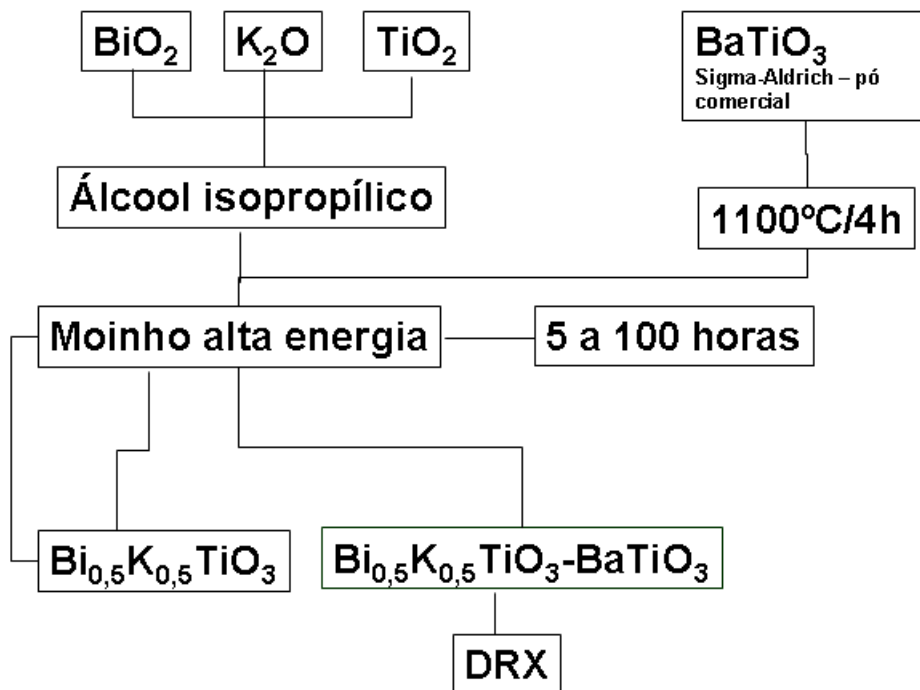


Figura 3.1: Fluxograma do processo de obtenção de pós de cerâmica via método de mistura de óxidos.

Os óxidos foram umidecidos com álcool isopropílico e moídos num intervalo de tempo entre 5 a 100 horas obtendo-se então a fase  $(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$ . Os pós de titanato de bismuto e potássio foram novamente colocados em moinho de alta energia juntamente com o pó de titanato de bário  $BaTiO_3$ , obtendo-se então uma solução sólida de  $(1-x)BaTiO_3 - x(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$ . Os pós da solução sólida de titanato de bário bismuto e potássio foram preparados em diferentes proporções mostradas na Tabela 3.1 e caracterizados por difração de raios-X.

Tabela 3.1: *Composições de  $(1-x)BaTiO_3 - x(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$  sintetizadas por moagem de alta energia.*

| Composição                               | Sigla |
|--|-------|
| $0,9BaTiO_3 - 0,1(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$ | BKBT1 |
| $0,7BaTiO_3 - 0,3(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$ | BKBT3 |
| $0,5BaTiO_3 - 0,5(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$ | BKBT5 |
| $0,2BaTiO_3 - 0,8(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$ | BKBT8 |

## 3.2 Preparo das ferritas de manganês e zinco

Os pós de ferrita de manganês e zinco foram preparadas por dois métodos: pelo método de mistura de óxidos e pelo método dos precursores poliméricos. Pelo método de mistura de óxidos foi preparado uma única composição de ferrita  $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ . A Figura 3.2 mostra o fluxograma de preparo para obtenção da ferrita de manganês e zinco pelo método de mistura de óxidos.

Para o método de mistura de óxidos foi utilizado como reagente o óxido de ferro, dióxido de manganês e óxido de zinco. Estes óxidos foram umidecidos com álcool isopropílico e moídos num intervalo de 5 a 100 horas, obtendo-se então a fase  $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ . O pó de ferrita preparado foi levado à calcinação em atmosfera de nitrogênio e atmosfera rarefeita e em seguida submetido à análise estrutural por difração de raio-X.

Para o método do precursor polimérico, mais conhecido como método Pechini, foram preparadas diferentes composições de ferritas. É um método simples que parte de materiais de alta pureza, onde íons metálicos são quelados por ácidos fracos  $\alpha$ -carboxílicos. A Figura 3.3 mostra as principais reações envolvidas no método Pechini.

Primeiramente ocorre a quelação do cátion metálico pelo deslocamento eletrônico da

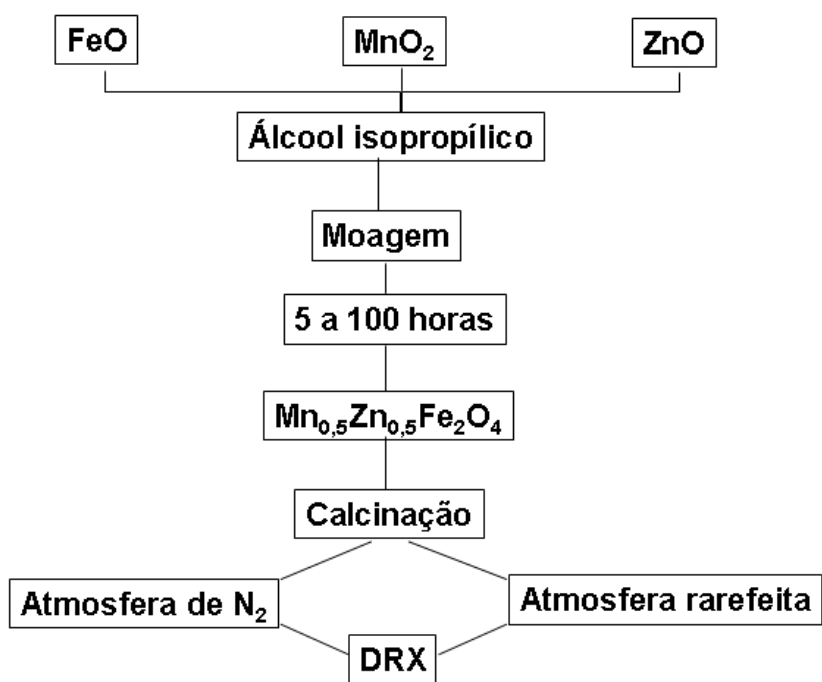


Figura 3.2: Fluxograma de preparo da ferrita de manganês e zinco pelo método de mistura de óxidos.

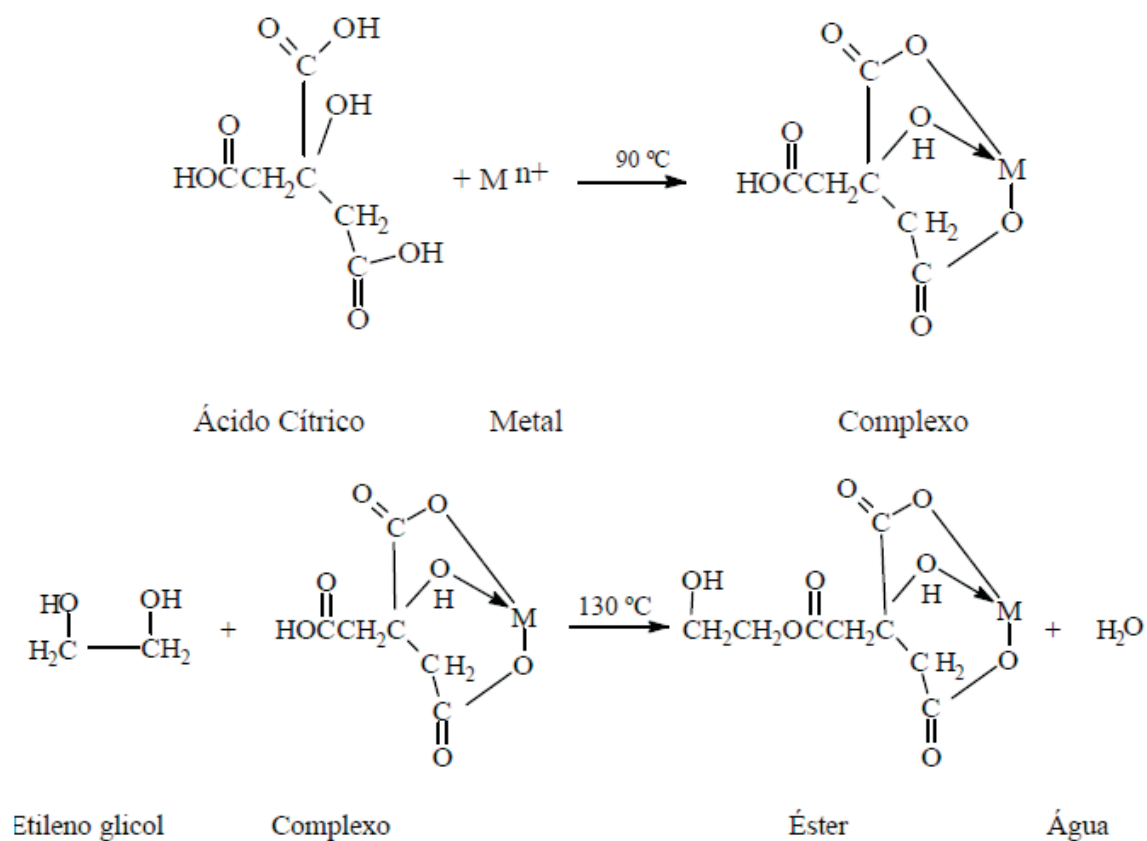


Figura 3.3: Esquema das principais reações envolvidas no método Pechini [41].

hidroxila(OH), dado o caráter ácido dos prótons no grupo -COOH. Estes quelatos sofrem reação de poliesterificação quando submetidos a aquecimento em álcool polihidroxilado (tal como etilenoglicol), resultando em uma resina poliéster com cátions distribuídos uniformemente. Na Tabela 3.2 estão organizados os reagentes utilizados neste trabalho para a preparação da ferrita de manganês e zinco em diferentes composições.

A estabilização do complexo é devido a forte condensação que envolve dois grupos carboxílicos e um grupo hidroxílico, como mostra a Figura 3.3.

Tabela 3.2: *Reagentes utilizados para o preparo da ferrita de manganês e zinco pelo método Pechini.*

| Reagente                  | Fórmula<br>molecular        | Peso<br>molecular | Fabricante |
|---------------------------|-----------------------------|-------------------|------------|
| acetato de manganês       | $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ | 245,08g/mol       | ERBA       |
| citrato de amônio e ferro | $Fe(NH_3)C_6H_8O_7$         | 265,0g/mol        | Vetec      |
| óxido de zinco            | $ZnO$                       | 81,37g/mol        | Synth      |
| etileno glicol            | $CH_2OHCH_2OH$              | 62,07g/mol        | Synth      |
| ácido nítrico             | $HNO_3$                     | 63,0037g/mol      | Impex      |
| ácido cítrico             | $C_6H_8O_7$                 | 192,13g/mol       | Biotec     |

O complexo altamente estável permite que diferentes cátions metálicos misturem-se em nível molecular na solução precursora. Após eliminação da matéria orgânica, em atmosfera oxidante, propicia a formação de óxidos metálicos e cerâmicas com partículas altamente fina, quimicamente homogêneas e de tamanho uniforme, características principais neste trabalho para escolha do método Pechini na preparação dos pós de ferritas [27], [41].

As ferritas de estequiometria  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  foram preparadas em cinco sistemas, cada sistema variando o  $x$  para o manganês e zinco de 0,2; 0,35; 0,5; 0,65 e 0,8 de acordo com Tabela 3.3.

O processo de preparo das ferritas por método Pechini segue o fluxograma representado na Figura 3.4. Para isso o óxido de zinco foi dissolvido em ácido nítrico na proporção estequiométrica adequada ( $2HNO_3:1ZnO$ ), a seguir, adicionou-se o acetato de manganês à solução de óxido de zinco e, posteriormente adicionou-se o citrato de amônio e ferro em constante agitação e aquecimento a 60°C. Para que ocorresse a quelação dos átomos metálicos conforme mostrado na Figura 3.3, foi adicionado à solução de íons ferro, manganês e zinco, ácido cítrico na proporção de 4mol de ácido cítrico para cada mol de metal, já

Tabela 3.3: *Diferentes composições de sistemas de ferritas preparados por método químico Pechini.*

| Sistemas  | Composição de Mn(mol) | Composição de Zn(mol) | Fórmula molecular           |
|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|
| sistema 1 | 0,5                   | 0,5                   | $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$   |
| sistema 2 | 0,8                   | 0,2                   | $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$   |
| sistema 3 | 0,2                   | 0,8                   | $Mn_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$   |
| sistema 4 | 0,65                  | 0,35                  | $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ |
| sistema 5 | 0,35                  | 0,65                  | $Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$ |

que duas carboxilas do ácido cítrico se liga a um átomo metálico, formando um complexo.

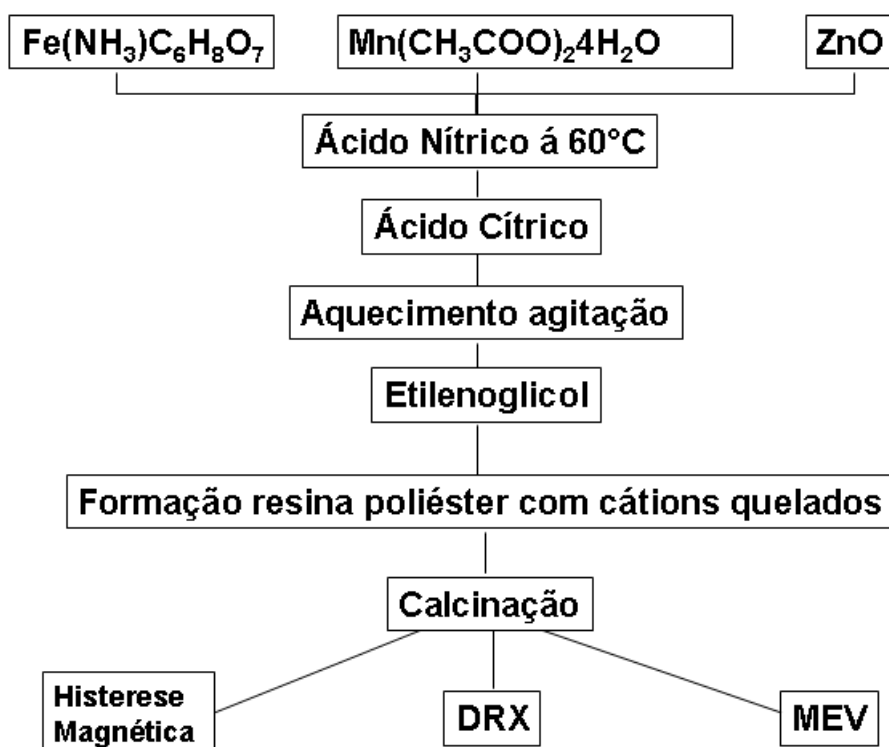


Figura 3.4: Fluxograma do processo de obtenção de pós de ferritas por método Pechini.

O complexo em solução é agitado em pH entre 5 e 6 até não detectar a evolução de ácido acético. Em seguida foi adicionado ao complexo um agente esterificante, o etilenoglicol, para ocorrer a esterificação da mistura e então a formação de uma resina viscosa. Neste momento sob agitação a solução foi aquecida até tornar-se altamente viscosa.

As resinas foram calcinadas em forno mufla, a 400°C durante 30 minutos e a 500°C durante 2 horas e 30 minutos, para eliminação dos compostos orgânicos. Após este processo

de calcinação as ferritas foram divididas em duas partes iguais em relação a massa e calcinadas em diferentes atmosferas. Uma das partes foi calcinada em atmosfera rarefeita sob ação de vácuo, a outra metade foi calcinada em atmosfera de nitrogênio, ambos os processos de calcinação ocorreram a 550°C durante 30 minutos e 950°C durante 2 horas e 30 minutos. Amostras de pós cerâmicos de ferritas foram coletadas para análise de difração de raios-X e caracterização magnética e microscopia eletrônica de varredura.

### 3.3 Preparo do compósito

Para o preparo do compósito usamos o copolímero aleatório de fluoreto de polivinilideno-trifluoretileno, (PVDF-TrFE), e uma mistura de pó cerâmico na proporção de 70/30% em massa respectivamente. Devido a fração de pó cerâmico(70% de PVDF-TrFE e 30% de cerâmica em massa) utilizado, espera-se um compósito com conectividade entre as fases polímero/cerâmica do tipo 0-3, na qual as partículas cerâmicas são imersas na matriz polimérica não havendo contato entre partículas cerâmicas nas 3 dimensões da amostra do compósito.

A cerâmica é uma mistura de titanato de bário( $\text{BaTiO}_3$ ) e ferrita de manganês e zinco. A ferrita utilizada para o preparo do compósito é a ferrita de composição ( $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ). O titanato de bário utilizado foi comercial da marca Aldrich Chemical Company, Inc. Milwaukee, USA.

Primeiramente, para a verificação das propriedades elétricas e possíveis acoplamentos magneto-eleto-strictivos na ausência de materiais moles(tal como PVDF-TrFE), procedeu-se o preparo de amostras do composto  $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e  $\text{BaTiO}_3$  na composição de 70/30% em massa.

As proporções de ferrita e titanato de bário foram pesadas em balança analítica utilizando papel alumínio, após a pesagem verteu-se as quantias em um almofariz de ágata e procedeu-se a homogeneização manual dos componentes durante aproximadamente 30 minutos.

Na preparação do compósito PVDF-TrFE/ $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ / $\text{BaTiO}_3$  o polímero foi dissolvido em N, N-dimetilformamida (CRQ, Diadema, SP, Brasil), a uma temperatura de 60°C por 2 horas. A Figura 3.5 mostra o fluxograma de preparo do compósito.

Após a dissolução do polímero verteu-se, a mistura de ferrita e titanato de bário, formando assim um compósito de polímero, ferrita e titanato de bário na proporção de

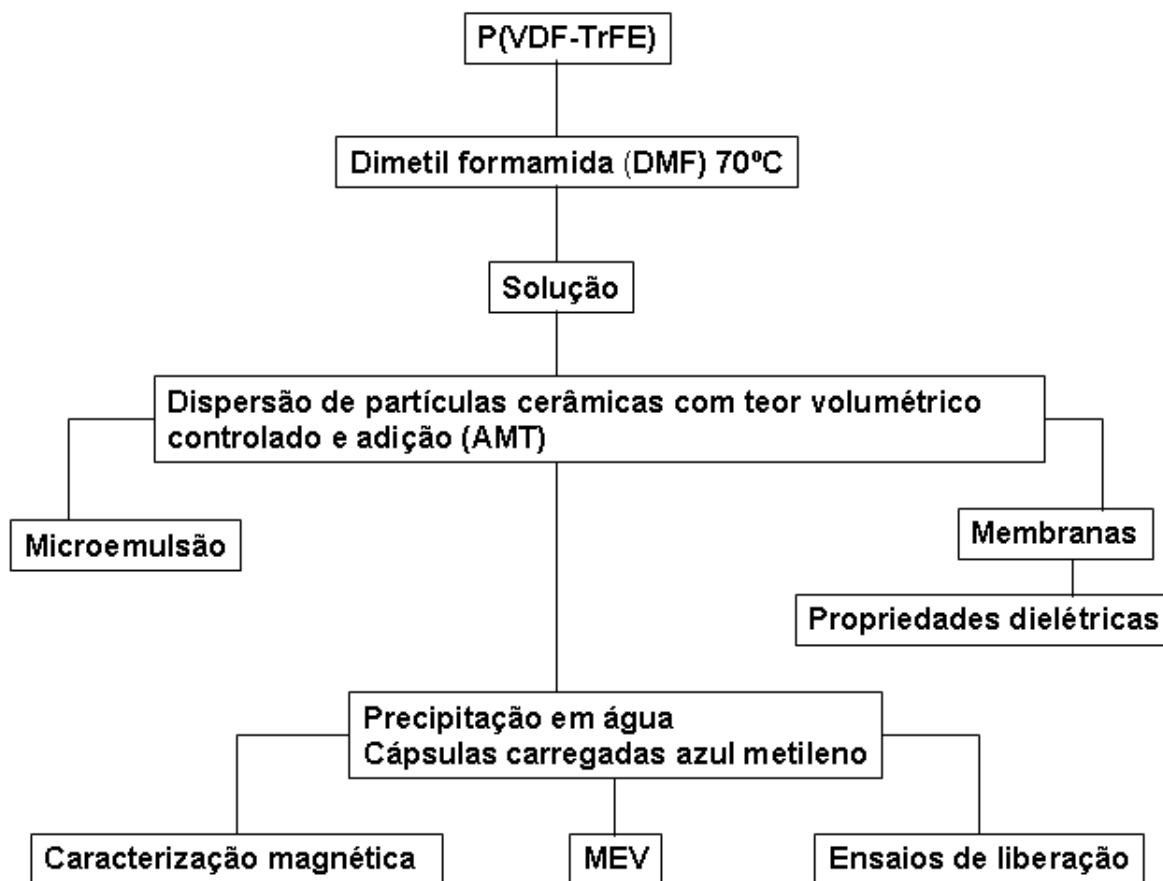


Figura 3.5: Fluxograma do método de preparo do compósito polímero/cerâmica 70/30% em massa.

70% de polímero, 30% de cerâmica sendo que a cerâmica é composta por 70% de ferrita de manganês e zinco e 30% de titanato de bário.

A dispersão foi homogeneizada em ultrassom (Sonics & Materials Ultra Sound Horn modelo VCX 750W 20kHz), por 15 segundos para a completa homogeneização dos componentes.

### 3.4 Difração de raios-X

Uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização da estrutura de materiais é a difração de raios-X. Análise cristalográfica das fases presentes, bem como alguns parâmetros estruturais como geometria de rede, orientação de um simples cristal, defeitos, microestrutura geométrica de sólidos, entre outros é investigado pela técnica de difração de raios-X.

A incidência de um feixe de elétrons em um átomo de um certo cristal provoca a excitação dos elétrons desse átomo fazendo com que os mesmos vibrem na mesma frequência

do raio incidente, assim emitirão raios-X aleatoriamente em todas as direções, na mesma frequência dos raios incidentes. Há um espalhamento elástico dos raios-X, podendo ocorrer interferência construtiva em algumas direções e interferência destrutiva em outras, quando se trata de um conjunto de átomos regularmente espaçados entre si, sendo a radiação incidente com comprimento de onda na mesma ordem de grandeza desses espaçamentos.

Os pós de ferritas foram calcinados a 950°C durante 2 horas e 30 minutos e em seguida submetidos à análises de difração de raios-X feitas no Laboratório de Análises Cristalinas e Cristalografia do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. Os difratogramas de raios-X foram feitos em um difratômetro de raios-X com anodo rotatório da marca Rigaku, modelo Rint 2000, empregando as seguintes condições experimentais: radiação  $\text{CuK}\alpha$ ,  $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , tempo de contagem por ponto: 0,1s; tensão do filamento 42kV passo de 0,02°.

Os dados do equipamento Rint 2000(Rigaku, Japão), saem no formato (.txt). Os difratogramas de raios-X forma traçados com o programa Microcall Origin(Northampton, MA, USA). Os difratogramas no arquivo (.txt), foram comparados aos padrões do JCPDS (International Center for Diffraction Data) empregando um programa computacional que permite a comparação visual entre o difratograma com os padrões da literatura. Assim a análise cristalográfica realizada levou em consideração aspectos qualitativos das fases cristalinas presentes.

### 3.5 Análise térmica (TG) e (DTA)

A análise térmica engloba um grupo de técnicas nas quais uma propriedade da amostra é analisada em função do tempo ou temperatura, enquanto ela é aquecida ou resfriada, em uma atmosfera específica, numa proporção fixa de mudança de temperatura ou temperatura constante. As resinas precursoras das ferritas foram caracterizadas por análise termogravimétrica e análise térmica diferencial.

A termogravimetria é a técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperaturas. O registro é a curva termogravimétrica ou curva TG, que permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, dos intermediários e sobre a composição dos resíduos.

A análise térmica diferencial é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a



substância analisada e o material referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma taxa constante de aquecimento até uma dada temperatura. O registro é a curva térmica diferencial ou DTA; as diferenças de temperatura devem ser colocadas em ordenadas; as reações endotérmicas tem suas curvas voltadas para baixo e as exotérmicas, para cima do ponto zero para a diferença de temperatura; a temperatura deve ser colocada na abcissa com valores crescentes da esquerda para a direita.

As análises foram conduzidas pelo Professor Leinig no laboratório (LIEC-Tecnologia) do instituto de química de Araraquara. As condições de análise empregadas para a caracterização (TG) e (DTA) foram atmosfera oxidante com um fluxo de oxigênio de 2mL por minuto em cadinho de alumina, taxa de aquecimento de 6°C por minuto variando numa temperatura entre 20°C e 1000°C.

### 3.6 Caracterização magnética

Os pós dos cinco sistemas de diferentes concentrações de manganês e zinco calcinados a 950°C durante 2 horas e 30 minutos, mostrados na Tabela 3.3 foram submetidos a caracterização magnética. As amostras foram pesadas e acondicionadas em filme de teflon®, em seguida foram colocadas no porta amostra para serem analisadas em magnetômetro de amostra vibrante(VSM), da marca LakeShore (Westerville, Ohio, USA), sob a condição de um campo magnético externo aplicado de (-15kG a +15 kG), tempo de aproximadamente 20 minutos e temperatura ambiente. As análises magnética foram conduzidas no laboratório de caracterização magnética sob a orientação do Professor Dr. Manuel Ribeiro da Silva.

A caracterização magnética tratou de levantar parâmetros de permeabilidade magnética nos pós cerâmicos preparados. A histerese magnética é um fenômeno observado em função da interação entre o campo magnético externo e os momentos de dipolo magnético dos átomos ou íons constituintes [6].

Os dados coletados no magnetômetro, são disponibilizados no formato (.txt). As curvas de magnetização são feitas com o programa auxiliar Microcall Origin, como descrito na Seção 3.4. As curvas de histerese magnética permite-nos a análise de dados como magnetização de saturação, campo coercitivo e magnetização remanente, a partir destes dados e comparando com dados literários é possível distinguir o tipo de material magnético,

magnético mole e ou magnético permanente.

### 3.7 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura, é feita por um fino feixe de elétrons que interage com a superfície da amostra, provocando uma série de irradiações tais como: elétrons secundários, elétrons retro-espalhados, elétrons auger, fótons e raios-X, que podem ser recuperados através de detectores, fornecendo assim informações da topografia, composição ou cristalografia do material, com aparência tridimensional e resolução da ordem de 1 a 5 nm [53].

As análises de microscopia foram feitas com o intuito de determinar o tamanho de partículas da ferrita e morfologia das partículas. O tamanho de partícula foi determinado da ferrita de composição  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ , o qual foi utilizado para preparação do compósito, uma vez que esta composição apresenta uma magnetização de saturação relevante para o objetivo deste trabalho. Também analisou-se a morfologia e a microestrutura em partícula esféricas. Para análise de microscopia eletrônica de varredura utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura Topcon (Paramus, NJ, USA) Instituto de Química da UNESP de Araraquara, sob supervisão do Professor Dr. Mário Cilense.

Para tal, pós cerâmicos da ferrita  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ , foram dispersos em etanol utilizando sonicador (Newtown, CT, USA) de potência de 140W, durante 30 segundos. Foi depositado uma gota desta dispersão sobre substrato de mica previamente limpo. O substrato foi colado ao porta amostra e recebeu uma camada de ouro por sputtering durante 60 segundos. A análise no MEV foi realizada pela imagem obtida no sistema de elétrons secundários (SE), foram digitalizados em arquivo (.tif) que posteriormente foram observados em programa gráfico para determinação do tamanho de partículas.

### 3.8 Caracterização dielétrica

A caracterização dielétrica foi feita em amostras de compósito 70/30% de polímero e cerâmica, em uma mistura de 70% de P(VDF-TrFE) e 30% de  $(BaTiO_3)$  e cerâmica magnética  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ . As amostras de compósito foram prensadas a quente ( $170^\circ C$ ) e recortadas na forma de pastilhas (discos), com diâmetro de 1,31cm e espessura de 0,006cm em média.

As medidas dielétricas das amostras, tratou de levantar curvas de constante dielétrica( $\epsilon'$ ), perda dielétrica ( $\epsilon''$ ), e condutividade( $\sigma_{ac}$ ) em função da frequência. As medidas são feitas em aparelho Precision LCR METER, modelo 4284 Agilent(Barueri, SP, Brasil), com acessórios para medidas dielétricas de sólidos modelo 16451B, controlado por um micro-computador via placa de aquisição GPIB, utilizando a plataforma LabVIEW para a operação, a amostra é colocada entre dois eletrodos de placas planas paralelas no modo guardado, o eletrodo de cima, circular, é circundado por um anel de guarda, para evitar efeitos de borda. A caracterização foi feita em temperatura ambiente, com frequência variando entre 20Hz a 1MHz no laboratório de caracterização elétrica de materiais pelo Professor Dr. Demétrio Artur Werner Soares.

# Capítulo 4

## Resultados e discussão

### 4.1 Análise estrutural por difração de raios-X do titanato de bário.

A cerâmica titanato de bário ( $BaTiO_3$ ) é um dos materiais ferroelétricos mais empregados em aplicações piezoelétrico devido ao alto fator de acoplamento eletromecânico ( $k_{33}$ ). A baixa temperatura de transição entre as fases ferroelétrica e paraelétrica ( $120^\circ C$ ) tem limitado o emprego deste material piezoelétrico isento de chumbo. Soluções sólidas de titanato de bário e titanato de bismuto e potássio -  $(1 - x)BaTiO_3 - x(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$  - ambos com estrutura perovskita, favorecem o aumento da temperatura de Curie desta, já que  $T_C = 380^\circ C$  para a cerâmica  $(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$  [54] ampliando desta forma uma gama de aplicações deste tipo de material.

Considerando a possibilidade de introduzir no compósito um material isento de chumbo com boas propriedades piezoelétricas, nos impulsionou a sintetizar o titanato de bário-titanato de bismuto e potássio, considerando que a metodologia de preparo deste material era de domínio do grupo. No entanto, no decorrer do projeto verificando a literatura, foi encontrado vários trabalhos publicados relatando a toxicidade dos íons bismuto para diferentes tipos de células. Desta forma, como pretende-se que o compósito proposto apresente biocompatibilidade, optou-se por empregar um material isento de bismuto. Então decidimos utilizar o titanato de bário puro que também apresenta propriedades piezoelétricas [55][56]

A Tabela 4.1 mostra as diferentes composições da solução sólida de titanato de bário bismuto e potássio. Na Figura 4.1 estão organizados os difratogramas de raios-X dos

Tabela 4.1: Composições de  $(1 - x)BaTiO_3 - x(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$  sintetizadas por moagem de alta energia de titanato de bário, óxido de bismuto, óxido de potássio e dióxido de titânio.

| Composição                               | Sigla |
|--|-------|
| $0,9BaTiO_3 - 0,1(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$ | BKBT1 |
| $0,7BaTiO_3 - 0,3(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$ | BKBT3 |
| $0,5BaTiO_3 - 0,5(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$ | BKBT5 |
| $0,2BaTiO_3 - 0,8(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$ | BKBT8 |

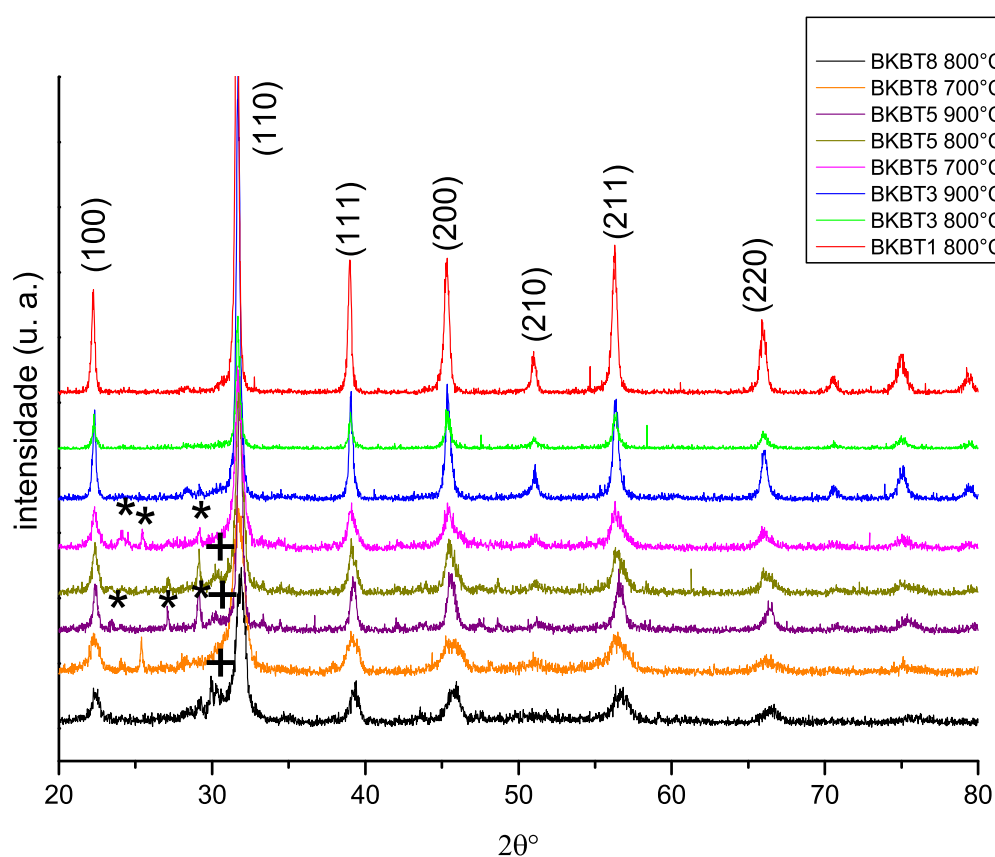


Figura 4.1: DRX para soluções sólidas de  $(1 - x)BaTiO_3 - x(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$  calcinados em diferentes temperaturas em atmosfera oxidante. (\*) - Picos referentes a reflexão de planos da fase  $K_2Ti_2O_5$ . (+) - Pico referente a presença de  $Bi_2O_{2,33}$ .

sistemas sintetizados nas composições apresentadas na Tabela 4.1.

Nota-se analisando os difratogramas da Figura 4.1, que a solução sólida de  $(1 - x)BaTiO_3 - x(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$  apresenta perfil de difração semelhante a perovskita te-

tragonal de grupo espacial  $P4mm$  do titanato de bário ( $BaTiO_3$ ). Nas concentrações 10 e 30% mol em  $(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$  não observa-se qualquer outra reflexão que não seja referente aos planos cristalinos da estrutura do  $BaTiO_3$ . Ao aumentar a concentração de  $(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$  acima de 50% mol começa haver dificuldade em solubilização das fases, revelada por alargamento da base dos picos dos difratogramas, diminuição da altura relativa, em comparação com o sistema BKBT1. Também há cristalização do óxido de bismuto e titânio -  $K_2Ti_2O_5$ , assim como formação de fase de óxido de bismuto pobre em oxigênio,  $Bi_2O_{2,33}$ , a qual também apresenta estrutura cristalina tetragonal, grupo espacial  $I4mm$ , principalmente para o sistema BKBT8.

Como não foi observado a presença de reflexões dos planos de  $(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$  pode-se dizer que esta fase é totalmente solúvel na estrutura perovskita do  $BaTiO_3$  até um limite de 30% mol. Desta forma, neste trabalho optou-se por utilizar como cerâmica piezoelétrica o pó de BKBT3 calcinado a  $900^\circ C/3h$ . Analisando o efeito da temperatura na estrutura

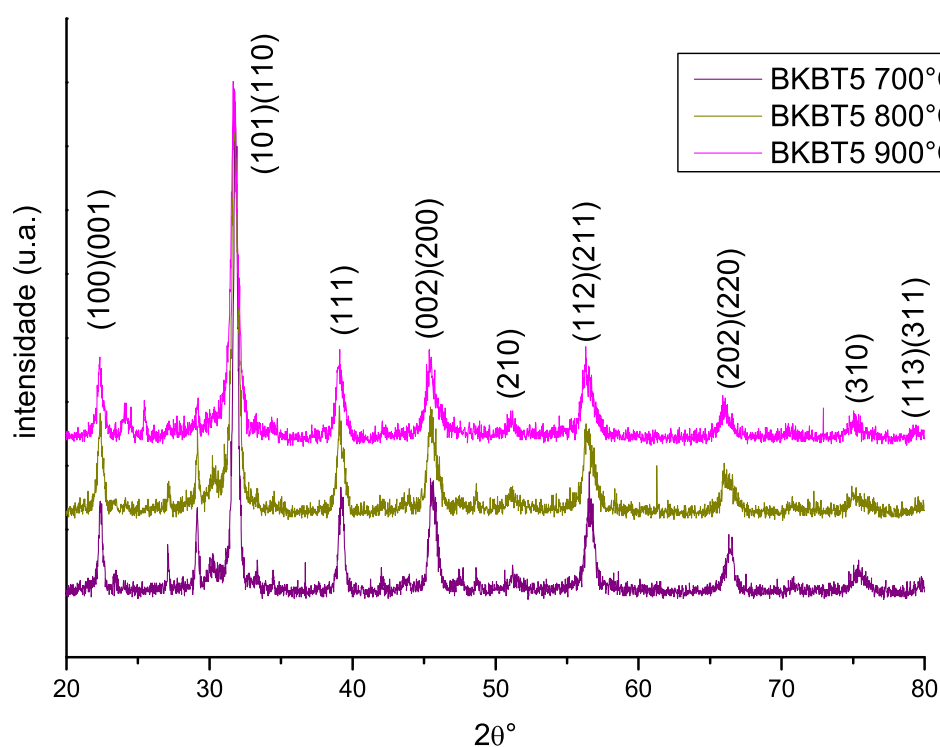


Figura 4.2: DRX para soluções sólidas de  $(0,5)BaTiO_3 - 0,5(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$  - BKBT5 - calcinados em diferentes temperaturas, durante 3 horas, em atmosfera oxidante.

cristalina dos sistemas BKBT3 e BKBT5, observa-se que para o sistema BKBT3 o aumento

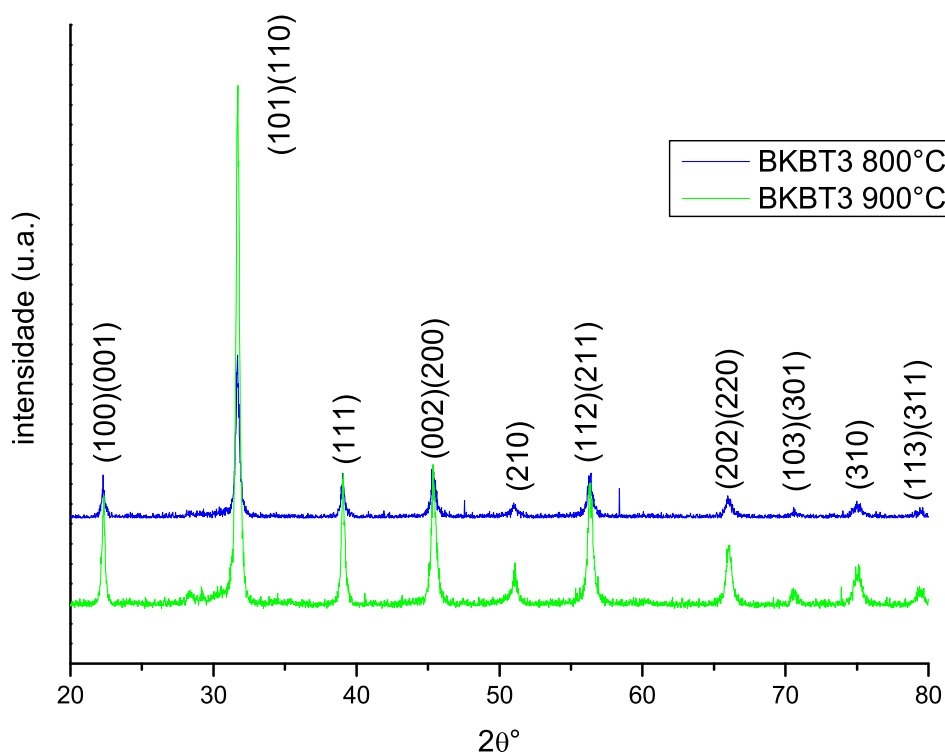


Figura 4.3: DRX para soluções sólidas de  $(0,7)BaTiO_3 - 0,3(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$  - BKBT3 - calcinados em diferentes temperaturas, durante 3 horas, em atmosfera oxidante.

da temperatura de calcinação aumenta a cristalinidade da fase perovskita, já que são observados picos de difração mais estreitos e alongados. Observando os difratogramas para o sistema BKBT5 a temperatura não exerce influência na cristalinidade dos pós, e comparando as Figuras 4.2 e Figura 4.3 pode-se afirmar que o sistema BKBT3 apresenta pós mais cristalinos que o BKBT5.

## 4.2 Análise estrutural por difração de raios-X das ferritas.

Ferritas de Zinco-Manganês, composição  $(Mn_xZn_{1-x})Fe_2O_4$  ( $x = 0,2; 0,35; 0,5; 0,65; 0,8$ ) foram empregados como material magnético na síntese de compósitos ternários magneto-eleto-strictivos. Estas ferritas foram empregadas em função de apresentarem boa permeabilidade magnética [57] e se comportarem como um material magnético mole [14],[58].

Pós de ferrita Mn-Zn foram preparados pelo método convencional de misturas de

óxidos, como também pelo método do citrato precursor (Pechini).

Os difratogramas de raios-X das ferritas Mn-Zn preparados por mistura de óxidos estão apresentados na Figura 4.4. O perfil de difração observado para estes pós é caracterizado pela sobreposição dos difratogramas padrões (JCPDS) dos óxidos precursores ( $MnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $FeO$ ), como também do espinélio  $ZnFe_2O_4$  (ficha JCPDS 1-1108). Desta forma pode-se dizer que o método de mistura de óxidos não foi suficiente para promover a reação em estado sólido de formação do espinélio de ferrita Mn-Zn, mesmo quando empregou-se temperaturas elevadas ( $1000^\circ\text{C}$ ) em atmosfera inerte ( $N_2$ ) ou pouco oxidante (ar rarefeito).

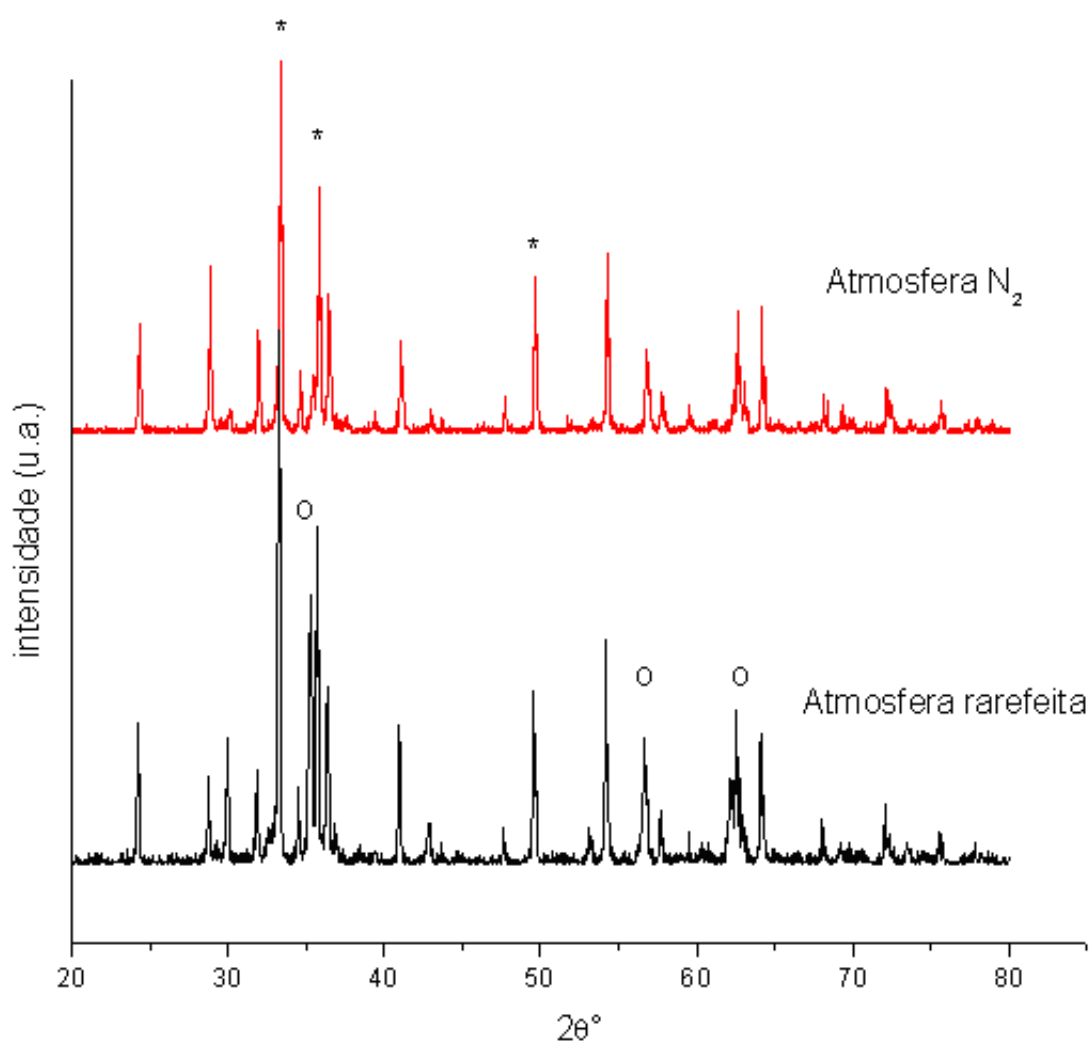
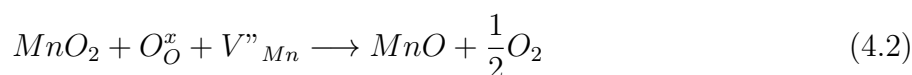
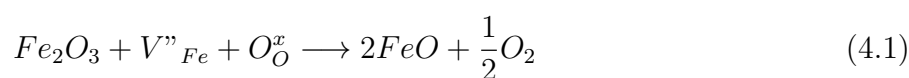


Figura 4.4: DRX para ferritas composição  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  calcinadas a  $700^\circ\text{C}$  durante 3 horas, em atmosfera inerte. (\*) picos referentes a fase hematita; (o) picos referentes a fase magnetita.

Como para tal síntese, os óxidos precursores foram misturados em moinho de bolas (300



rmp, 24 horas) pode-se inferir que a mistura era homogênea, e como não houve a formação de ferrita mesmo em atmosfera inerte, pode-se afirmar que o precursor utilizado ( $MnO_2$ ) devido sua alta estabilidade química não favoreceu a reação em estado sólido, em função provavelmente da baixa (ou nula) difusão da fase tetragonal do  $MnO_2$  na fase espinélio cúbico do  $Fe_3O_4$  (Tabela 4.2). A atmosfera inerte, ou rarefeita, favorece a redução dos íons férrico do precursor  $Fe_2O_3$  para  $Fe^{2+}$ , segundo a Equação 4.1, utilizando notação de Kroger-Vink, bem como a redução do  $Mn^{4+}$  ( $MnO_2$ ) para MnO - Equação 4.2 - o qual apresenta estrutura cúbica (Tabela 4.2).



Onde:

$V''_{Fe} \longrightarrow$  carga efetiva na vacância catiônica(Fe);

$O^x_O \longrightarrow$  substituição de átomos de oxigênio sem alteração da carga efetiva;

$V''_{Mn} \longrightarrow$  carga efetiva na vacância catiônica(Mn)

Tabela 4.2: *Parâmetro de rede, sistema e grupo espacial de alguns óxidos cristalinos*

| Óxido                     | A      | B | C      | Sistema     | Grupo Espacial | Ficha*        |
|---------------------------|--------|---|--------|-------------|----------------|---------------|
| $Fe_3O_4$                 | 8,374  | - | -      | cúbico      | Fd-3m          | -             |
| $Fe_2O_3$                 | 5,28   | - | 13,728 | romboédrico | R-3c           | 2-915         |
| FeO                       | 4,29   | - | -      | cúbico      | Fm-3m          | 1-1223        |
| ZnO                       | 3,242  | - | 5,176  | hexagonal   | P63mc          | 1-1136        |
| $ZnO_2$                   | 4,871  | - | -      | cúbico      | Pa-63          | 1-1150/13-311 |
| MnO                       | 4,536  | - | -      | cúbico      | Fd-3m          | 65-639        |
| $MnO_2$                   | 4,38   | - | 2,85   | tetragonal  | P42/mm         | 1-799         |
| $ZnFe_2O_4$               | 8,4432 | - | -      | cúbico      | Fd-3m          | 74-2392       |
| $MnFe_2O_4$               | 8,49   | - | -      | cúbico      | Fd-3m          | 10-319        |
| $Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ | 8,4975 | - | -      | cúbico      | Fd-3m          | 74-2401       |

\*Referente ao banco de dados JCPDS.

Tais reações de redução são necessárias, quando considera-se reação em estado sólido, já que levam a formação de espinélio de  $Fe_3O_4$  (apresenta íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ), o qual pode

dissolver o soluto MnO, dado que apresentam raios iônicos parecidos:  $Fe^{2+} = 0,76\text{\AA}$ ;  $Mn^{2+} = 0,80\text{\AA}$  e ambos apresentam estrutura cúbica, de grupo espacial Fd-3m. A reação de MnO com  $Fe_3O_4$  é favorecida para baixas pressões parciais de  $O_2$ , resultando na ferrita  $ZnFe_2O_4$  a qual cristaliza-se na fase cúbica de grupo espacial Fd-3m (mesma estrutura dos óxidos precursores).

Considerando o perfil de difração obtido na Figura 4.4, mesmo com o emprego de atmosfera com reduzida pressão parcial de  $O_2$  não houve a formação da fase espinélio de ferrita, já que foi observado a mistura dos óxidos precursores, bem como de magnetita e hematita Figura 4.4 [59].

Desta forma partiu-se para um método alternativo de síntese, considerando que na literatura, o método de mistura de óxidos, mesmo utilizando sais de  $Mn^{2+}$  resultam em ferritas contaminadas principalmente por  $\alpha$ -hematita [60]. Empregou-se o método do citrato precursor, dado as vantagens deste método, tais como: controle fino da estequiometria, homogeneidade molecular, obtenção de pós de grande área superficial e homogêneos, bem como pela possibilidade de obtenção de ferritas  $MnFe_2O_4$  de alta pureza [61][14].

A oxidação da matéria orgânica da mistura de citratos precursores, foi conduzida em forno com circulação forçada de ar a  $300^\circ\text{C}$ , durante 6 horas. A cada etapa de 2 horas o material foi desaglomerado em almofariz, e acondicionado em cadinhos para permitir contato entre o pó e a atmosfera oxidante. Nas primeiras 2 horas não foi detectado visualmente resíduos de materiais carbonáceos. A última etapa de queima foi conduzida a  $400^\circ\text{C}$ , durante 2h, com circulação forçada de ar. Após a retirada da matéria orgânica a ferrita foi calcinada em atmosferas inerte ( $N_2$ ) e oxidante (atmosfera rarefeita), para evitar a oxidação de MnO para  $MnO_2$ , bem como para evitar a formação da fase  $\alpha$ -hematita, e desta forma favorecer a conversão do intermediário (Zn, Mn, Fe)O para formação da fase de ferrita de Manganês-Zinco.

Analisando os DRX dos pós preparados pelo método citrato precursor e calcinadas em atmosfera rarefeita ilustrados na Figura 4.5 pode-se afirmar que os pós são bem cristalinos, exceto para ferrita  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  que apresentou base dos picos mais larga e com radiação de fundo (background) mais intensa revelando um pó menos cristalino que para as outras composições.

O perfil de difração observado é referente a fase cúbica do espinélio da ferrita de Mn-Zn. Os picos observados estão de acordo com os padrões do JCPDS, sendo que os melhores ajustes encontrados para  $Mn_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$  foi a ficha 74-2399, para  $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  a

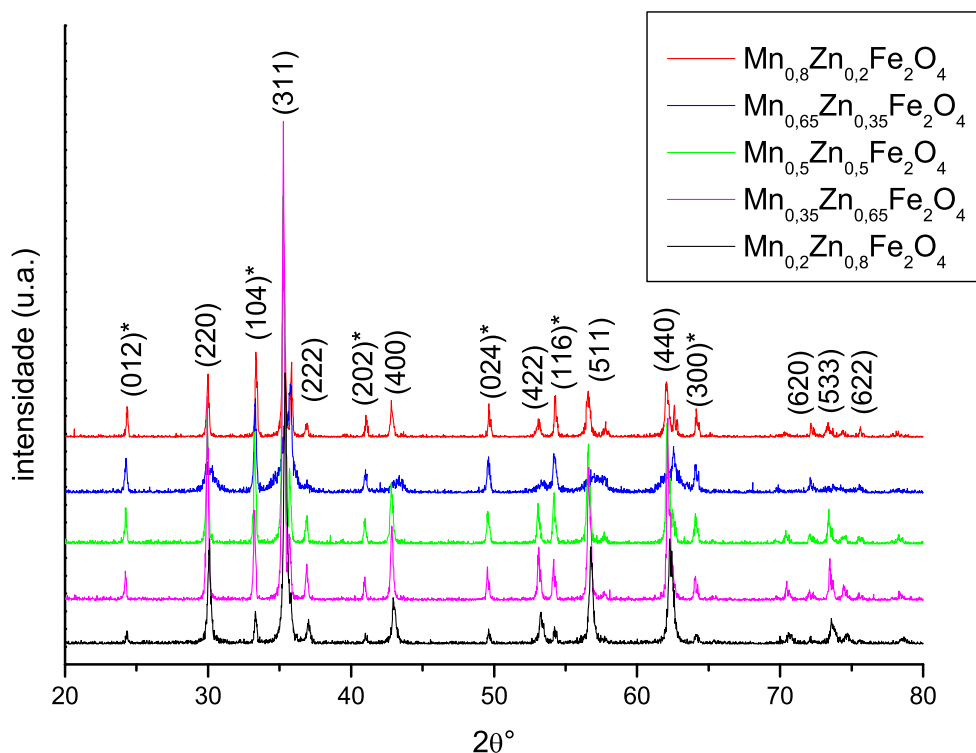


Figura 4.5: DRX para ferritas  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_3$  ( $x = 0,2; 0,35; 0,5; 0,65; 0,8$ ) calcinadas a  $950^\circ\text{C}$  durante 3 horas, em atmosfera rarefeita. (\*) picos referentes a fase  $\alpha$ -hematita.

ficha 74-2401, e para  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  a ficha 74-2402. Desta forma, verifica-se que os difratogramas dos pós estão de acordo com os padrões da literatura.

Nota-se também a presença de picos em  $2\theta = 24,2; 32,3; 35,8; 40,9; 41,1; 49,65; 54,3; 64,2$  referentes a fase romboédrica de  $\alpha\text{-}Fe_2O_3$  (hematita) que apresenta boa concordância com a ficha 72-469 do JCPDS.

A formação da fase  $\alpha\text{-}Fe_2O_3$  concomitante com a ferrita de manganês-zinco, é também relatada na literatura. Em atmosfera oxidante ferritas Mn-Zn apresentam contaminação de  $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ , mesmo empregando métodos químicos de síntese [60][62].

As condições empregadas na síntese, bem como o método empregado são fundamentais no controle da estequiometria, dos parâmetros de rede, tamanho de cristalito, e presença de fases intermediárias.

Além da influência da atmosfera, marcante no estágio final da síntese (calcinação, sinterização), a absorção de íons  $Zn^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  na nucleação de intermediários em estágios iniciais de síntese exercem forte influência na pureza da ferrita formada, no tamanho de

partícula, bem como na distribuição de cátions nos sítio *A* e *B*, já que o resgate de  $O^{2-}$  intersticial é favorecido pela baixa pressão parcial de oxigênio, e evita a formação de hematita Equação 4.1.

Observa-se que a altura relativa dos picos em 24,2; 33,2; 35,8; 41,1; 49,7; 54,2 referentes as reflexões dos planos (012); (104); (110); (113); (024); (116) da  $\alpha$ -hematita respectivamente, aumentam com o aumento de concentração de manganês na ferrita. Como não foi observado ganho de massa nas curvas TG, nem pico exotérmico na curva DTA na região de 600°C e também não observou-se a presença de fase de  $MnO_2$  nos DRX, pode-se dizer que não houve oxidação do  $Mn^{2+}$  para  $Mn^{4+}$  em alta temperatura, o que levaria a fatalmente a obtenção da fase  $MnO_2$ , já que não é relatado estado de oxidação  $M^{4+}$  (M-metal) para o espinélio cúbico  $AB_2O_4$ .

Desta forma a fração de hematita encontrada na ferrita Mn-Zn é influenciada pela concentração de íons  $Mn^{2+}$ , na solução precursora, pois durante a nucleação das fases  $ZnFe_2O_4$  os íons  $Zn^{2+}$  ocupam preferencialmente sítios tetraédricos, os íons  $Fe^{3+}$  são estabilizados em posições octaédricas, enquanto que na nucleação da fase  $MnFe_2O_4$  os íons  $Mn^{2+}$  não apresentam forte preferência por ocupar sítios tetraédricos, podendo ocupar cerca de 20% dos sítios octaédricos disponíveis [63], forçando então íons  $Fe^{3+}$  ocuparem posições tetraédricas termodinamicamente metaestáveis. Como estes clusters de ferrita apresentam distribuição metaestável de cátions, principalmente em pós nanométricos [62], a estabilização da estrutura pode ser garantida pela segregação da fase  $\alpha$ -hematita deixando sítios tetraédricos livres para íons  $Zn^{2+}$ , bem como pela estabilidade conferida pelo preenchimento dos sítios octaédricos parcialmente pelo  $Mn^{2+}$ .

Esta hipótese é reforçada pelos dados apresentados na Tabela 4.3, onde nota-se claramente que o tamanho do cristalito, calculado pela equação de Scherrer, cresce com o aumento do teor de Mn na estrutura, pois considerando que íon  $Mn^{2+}$  pode ocupar 3 sítios (2 octaédricos, 1 tetraédrico) a probabilidade de nucleação deste íon é maior que para nucleação de  $Zn^{2+}$ , o qual ocupa somente sítios tetraédricos). Desta forma o tamanho de cristalito, assim como o teor da fase  $\alpha$ -hematita depende do teor de Mn. Corroborando com estes dados, verifica-se que a concentração de zinco não afeta a redução da fase espinélio na síntese de  $ZnFe_2O_4$  [60]. Na síntese de ferritas  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  obteve contaminação de  $Fe_2O_3$  apenas para a composição  $MnFe_2O_4$  indicando desta forma que íons  $Mn^{2+}$  provocam a perda de íons  $Fe^{3+}$  do espinélio [64].

A equação de Scherrer é representada pela Equação 4.3.

Tabela 4.3: Cálculo do tamanho de cristalito usando a largura à meia altura do pico referente a deflexão do plano (311) das ferritas calcinadas em atmosfera oxidante (ar) e de nitrogênio pela fórmula de Scherrer.

| Amostra<br>calcinada em ar  | Tamanho de<br>cristalito (nm) | Amostra<br>calcinada em $N_2$ | Tamanho de<br>cristalito (nm) |
|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $Mn_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$   | 35                            | $Mn_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$     | 38                            |
| $Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$ | 48                            | $Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$   | 41                            |
| $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$   | 48                            | $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$     | 48                            |
| $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ | 15                            | $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$   | 51                            |
| $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$   | 44                            | $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$     | 54                            |

$$\tau = \frac{(k.\lambda)}{(\beta.\cos\theta)} \quad (4.3)$$

Onde:

$\tau$  = tamanho de cristalito ( $nm$ )

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios-X. Radiação  $CuK_{\alpha} = 1,5460 \text{ \AA}$

$\beta$  = largura à meia altura do pico referente a reflexão do plano (311) (*em rad*)

$k$  = constante (0,9 para cristalitos esféricos)

$\theta$  = ângulo de Bragg da reflexão do plano (311) (*em rad*)

Analisando os DRX das amostras calcinadas em atmosfera inerte ( $N_2$ ), Figura 4.6, pode-se notar que todas as composições apresentam apenas picos referentes a ficha 74-2399 (JCPDS) referente ao espinélio cúbico de grupo espacial Fd-3m, do  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  sem a presença de  $\alpha$ -hematita indicando que a atmosfera inerte evitou a perda de cátions  $Fe^{3+}$  localizados em sítios tetraédricos, já que a saída destes íons envolve também a remoção de oxigênio iônico intersticial, e preenchimento de vacâncias de oxigênio, que podem ser supridas mesmo em baixa pressão parcial de  $O_2$ .

Em atmosfera inerte, dado a instabilidade termodinâmica do  $Fe^{3+}$  tetraédrico, ocorre compensação de carga com transferência de 1 elétron do íon  $Mn^{2+}$  em sítios octaédricos, já que os íons  $Mn^{3+}$  são mais estáveis em sítios octaédricos que os íons divalentes [65], [66].

Desta forma, os possíveis mecanismos de reação em estado sólido para cada tipo de atmosfera, representados pelas Equações 4.4 e 4.5, conduzem a formação de ferritas com

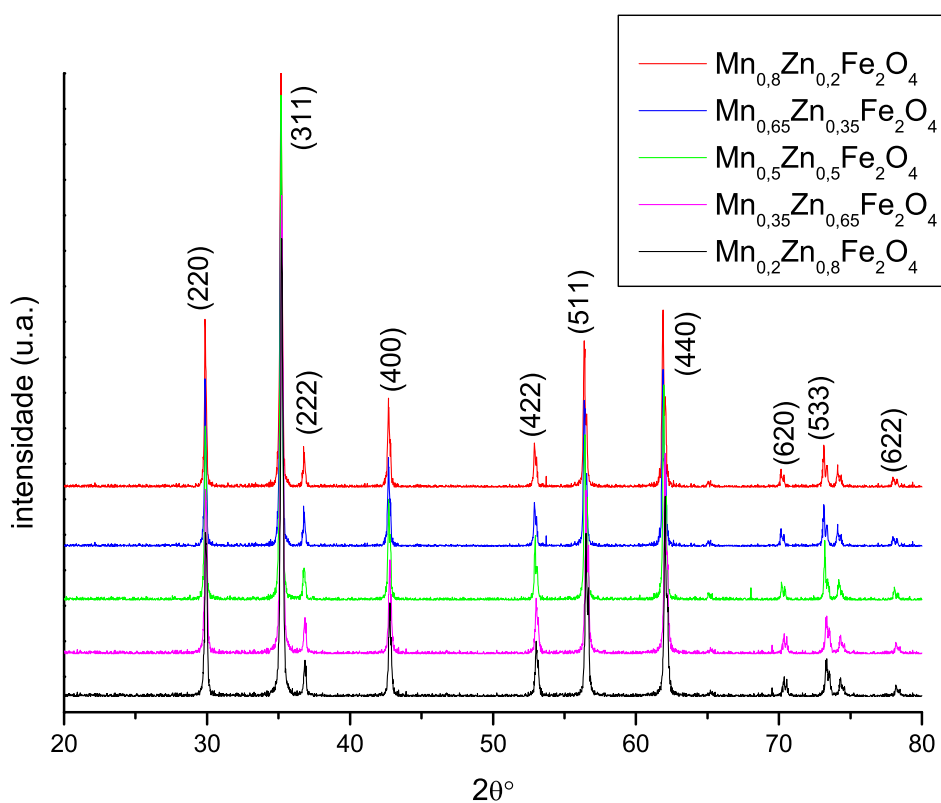
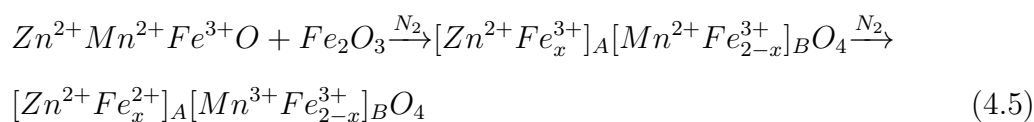
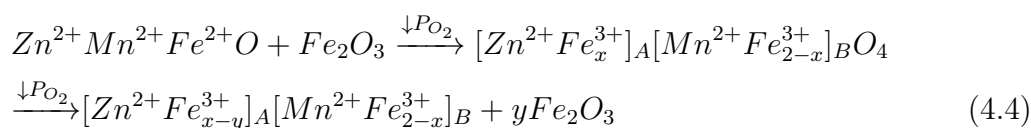


Figura 4.6: DRX para ferritas  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_3$  ( $x = 0,2; 0,35; 0,5; 0,65; 0,8$ ) calcinadas a  $950^\circ\text{C}$  durante 3 horas, em atmosfera de  $N_2$

distintas purezas bem como distribuição de cátions.



Onde:

$(Zn^{2+}Mn^{2+}Fe^{3+})O$  - intermediário.

$\downarrow P_{O_2}$  - baixa pressão parcial de oxigênio (atmosfera rarefeita)

(A) - sítios tetraédricos

(B) - sítios octaédricos

O tamanho de cristalito obtido empregando a equação Scherrer (Tabela 4.3) para as ferritas calcinadas em atmosfera rarefeita apresentaram tamanho de cristalito entre 25 a 48 *nm*. O valor calculado para a amostra  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  não pode ser levado em consideração pois a amostra é pouco cristalina. Em relação as ferritas calcinadas em atmosfera de  $N_2$  o tamanho de cristalito aumentou com o teor de Mn na ferrita variando de 38 a 54 *nm*. Comportamento semelhante foi verificado na literatura [62].

Estes resultados revelam pós finamente divididos conforme observado nas micrografias de MEV, e como era de se esperar o tamanho do cristalito é cerca da metade do tamanho das partículas, pode-se dizer que as partículas submicrométricas (entre 80-150 *nm*) observadas no MEV são formadas pela coesão de poucos cristalitos conferindo alta cristalinidade as ferritas sintetizadas [16].

Quanto aos parâmetros de rede das ferritas, segundo a literatura o tamanho da célula unitária decresce com o aumento da concentração de zinco, isto é devido ao tamanho do raio iônico  $Mn^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  de 0,082 *nm* e 0,074 *nm* respectivamente, obedecendo a lei de Vergard [15].

### 4.3 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura das ferritas.

Amostras de pós de ferrita Mn-Zn foram dispersas e desaglomeradas em etanol e submetidas à microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram obtidas pela emissão de elétrons secundários. Como todas as composições apresentaram mesma morfologia e tamanho de partícula semelhantes, é apresentada somente a micrografia da ferrita de composição  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ .

Analisando a micrografia da Figura 4.7 nota-se que as ferritas Mn-Zn apresentam morfologia esférica com tamanho de partículas variando entre 80 a 150 *nm*. Nota-se que o pó mesmo após ter sido disperso por sonicador, as partículas podem aglomerar-se devido a interação magnética entre partículas randomicamente distribuídas, já que as mesmas são permeáveis ao campo magnético, como será visto a seguir. No entanto a interação magnética entre partículas deve ser baixa, já que não é observado visualmente aglomeração de partículas no meio dispersante, podendo os aglomerados vistos na Figura 4.7 resultantes também da coesão das partículas tratadas em alta temperatura (959°C).

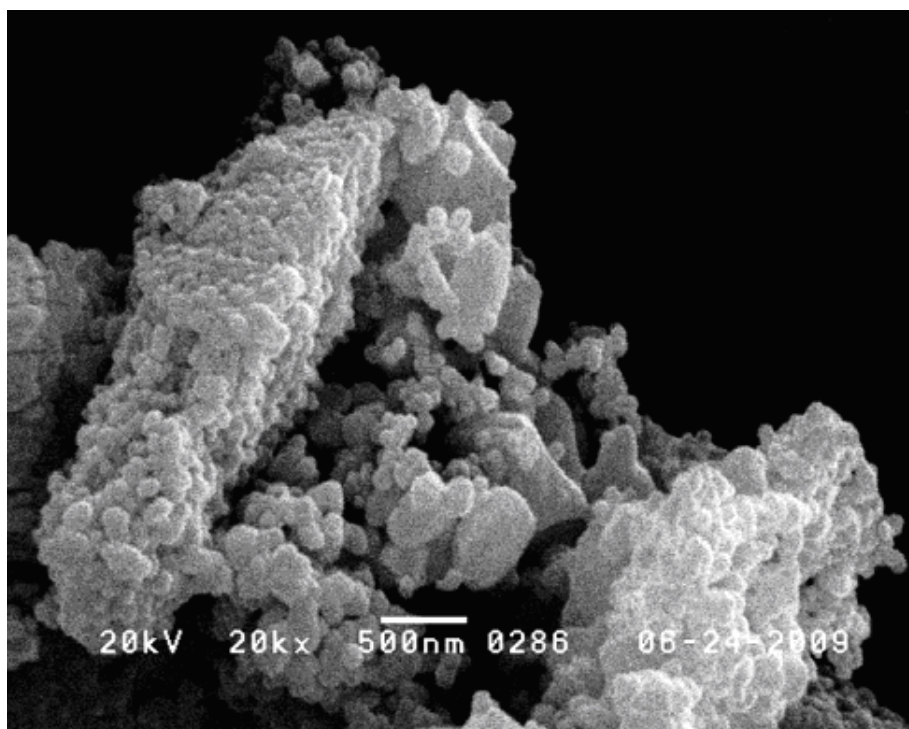


Figura 4.7: Microscopia eletrônica de varredura da ferrita de  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  calcinada em atmosfera de nitrogênio.

#### 4.4 Caracterização por termogravimetria e análise térmica diferencial.

Para acompanhar o processo de decomposição dos precursores da ferrita, e formação da fase desejada a resina poliéster complexada aos cátions  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  foram conduzidas a análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG, DTA).

A preparação de ferritas por método Pechini envolve grandes quantidades de massa de matéria orgânica (etilenoglicol e ácido cítrico) em relação aos óxidos formados.

A primeira perda é referente à perda de água da amostra TG - 1 temperatura na faixa de 100 a 380°C. A segunda fase de decomposição da análise termogravimétrica TG - 2, temperatura na faixa de 440 a 480°C é referente à queima de matéria orgânica principalmente carbono.

Analisando os termogramas TG/DTA observa-se que há perda de massa, assinalada como TG - 1 na Tabela 4.4, na região de temperatura entre 100 a 380°C, referente a saída de água da amostra, evidenciado pelo mudança na linha base DTA (endotérmica) na região de 200°C.

Ocorre também mudança na linha base na região entre 310-320°C (pico endotérmico)



Tabela 4.4: Análise térmica da resina precursora das ferritas de Mn e Zn por método Pechini.

| Amostras                    | Massa amostra(mg) | Perda massa% | Massa residual (mg) | Regiões de fluxo de calor DTA °C |
|-----------------------------|-------------------|--------------|---------------------|----------------------------------|
| $Mn_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$   | 46,39             | TG-1/70      | 13,9                | 310                              |
|                             |                   | TG-2/92      | 3,71                | 477                              |
| $Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$ | 33,710            | TG-1/67      | 11,12               | 310                              |
|                             |                   | TG-2/90,5    | 3,20                | 472                              |
| $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$   | 29,090            | TG-1/65,3    | 10,09               | 307                              |
|                             |                   | TG-2/88,4    | 3,37                | 456                              |
| $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ | 23,930            | TG-1/62,30   | 9,02                | 315                              |
|                             |                   | TG-2/84,70   | 3,66                | 444                              |
| $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$   | 31,270            | TG-1/65,40   | 10,81               | 305                              |
|                             |                   | TG-2/90,50   | 2,97                | 475                              |

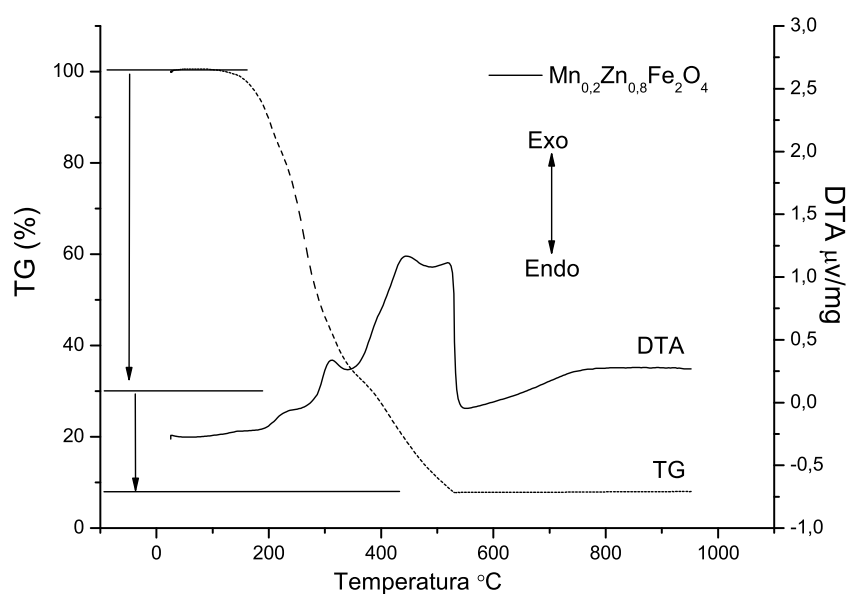


Figura 4.8: Curvas TG/DTA realizadas em atmosfera oxidante (ar sintético), fluxo de 30ml/min, taxa de aquecimento de 6°C/min da resina precursora da ferrita  $Mn_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$ .

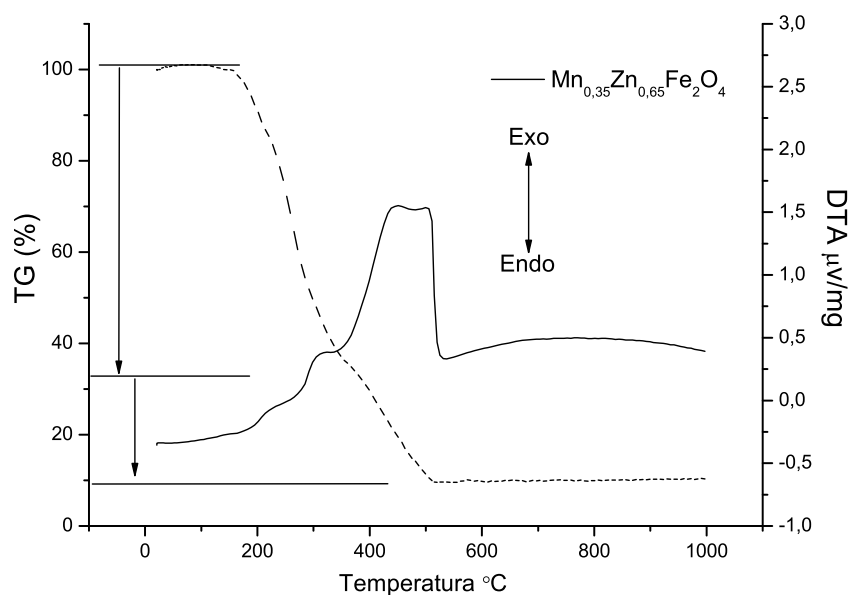


Figura 4.9: Curvas TG/DTA realizadas em atmosfera oxidante (ar sintético), fluxo de 30ml/min, taxa de aquecimento de 6°C/min da resina precursora da ferrita  $Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$ .

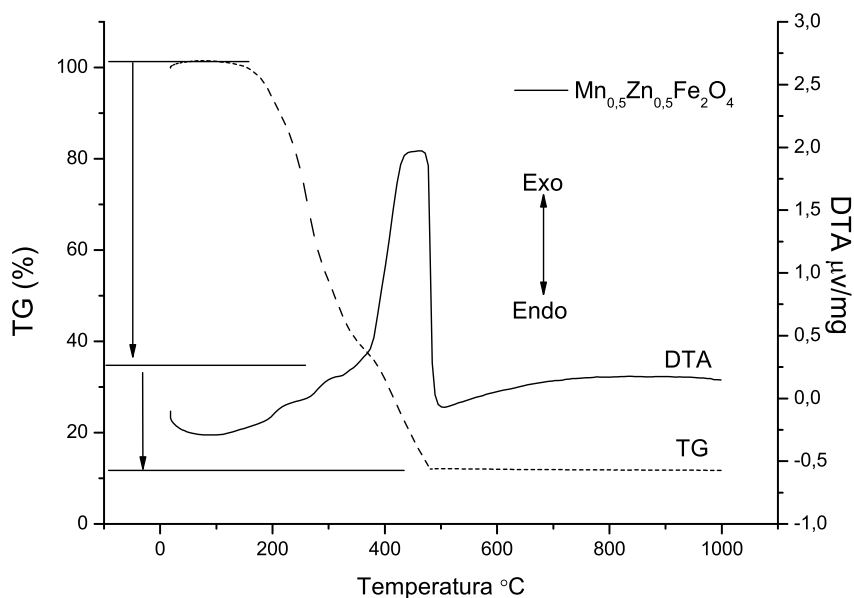


Figura 4.10: Curvas TG/DTA realizadas em atmosfera oxidante (ar sintético), fluxo de 30ml/min, taxa de aquecimento de 6°C/min da resina precursora da ferrita  $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ .

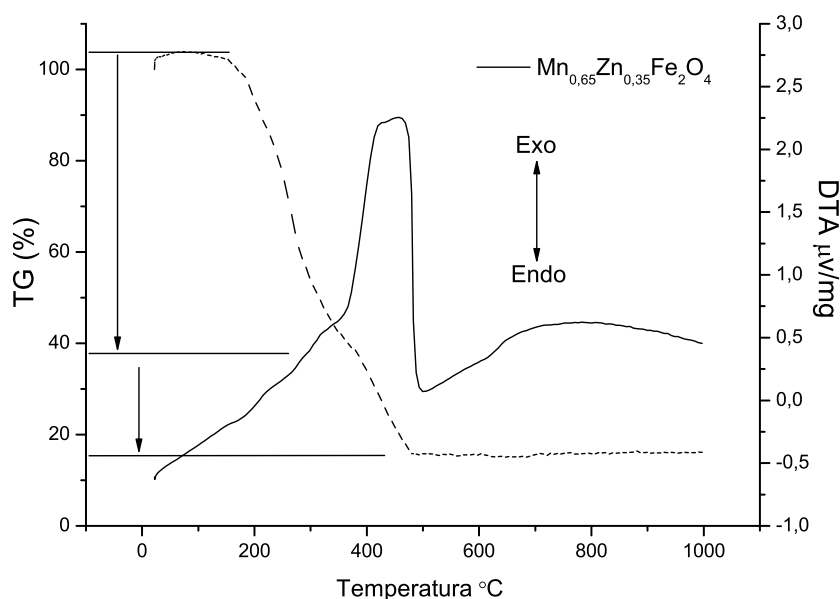


Figura 4.11: Curvas TG/DTA realizadas em atmosfera oxidante (ar sintético), fluxo de 30ml/min, taxa de aquecimento de 6°C/min da resina precursora da ferrita  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ .

devido a evaporação de resíduos de etilenoglicol não esterificados na reação com ácido cítrico.

Nota-se nos termogramas TG (Figuras 4.8 à Figura 4.12) a ocorrência da segunda região de perda de massa, no qual o composto perde entre 22 a 25% da massa inicial. A perda de massa nesta região é referente a queima da matéria orgânica proveniente do ligante citrato, a qual é acompanhada da liberação de calor, gerando picos exotérmicos na região entre 430-510°C.

Nota-se que o aumento do teor de Mn no complexo, os picos exotérmicos são menos definidos, e em forma de ombro, indicando que a fase de ferrita deve ter sido formada antes da formação da fase  $\alpha$ -hematita, indicando que há nucleação dos cátions  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  na estrutura da ferrita e consequente quebra da ligação Metal-ligante provocada pelo aumento da temperatura no forno acima de 400°C.

Conforme verificamos por DRX o aumento da concentração de  $Mn^{2+}$  provoca a perda de íons  $Fe^{3+}$  em sítios tetraédricos para formação da fase  $\alpha$ -hematita, pois caso este estivesse sendo formada no momento da quebra da ligação Fe-ligante, haveria picos bem definidos na região exotérmica dos termogramas.

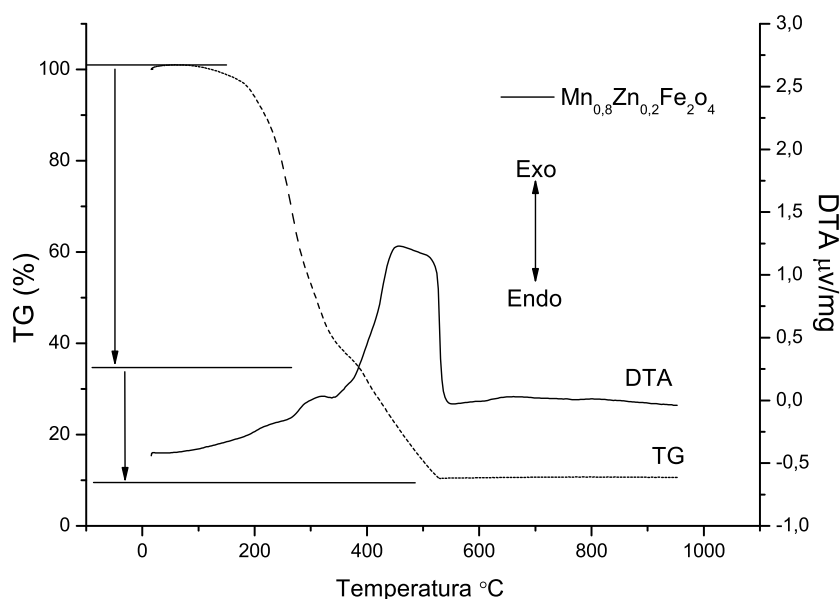


Figura 4.12: Curvas TG/DTA realizadas em atmosfera oxidante (ar sintético), fluxo de 30ml/min, taxa de aquecimento de 6°C/min da resina precursora da ferrita  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ .

Após aproximadamente 500°C nota-se que a amostra não apresenta variação massa, indicando que não há oxidação do  $Mn^{2+}$  a  $Mn^{4+}$  que levaria aumento de massa pela absorção de oxigênio molecular [67]. No entanto ocorre algum fluxo de calor entre a amostra e o padrão de  $\alpha$ -Alumina.

Na região entre 500-510°C há estabilização da linha base DTA (dentro do erro do equipamento) para a ferrita de composição  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  indicando que a formação da fase  $\alpha$ -hematita estabilizou a estrutura. Nas amostras com menor teor em Mn, a curva DTA estabiliza-se somente entre 700-750°C indicando que nesta região ocorre transferência energética para estabilização dos cátions metaestáveis.

## 4.5 Caracterização magnética de pós de ferritas Mn-Zn.

As ferritas preparadas pelo método Pechini e calcinadas em distintas atmosferas foram caracterizadas quanto às propriedades magnéticas em magnetômetro de amostra vibrante (VSM). A análise das propriedades magnéticas fornece a variação da magnetização em

função do campo magnético aplicado que, a partir das curvas formadas podemos obter o resultado da magnetização remanente ( $M_r$ ), campo coercitivo ( $H_c$ ) e magnetização de saturação ( $M_s$ ).

A magnetização de saturação, ou a saturação magnética é o resultado do alinhamento dos dipolos magnéticos dos átomos ou íons, em relação ao campo magnético aplicado externamente. Com a aplicação de um campo magnético externo em certos materiais, os dipolos magnéticos desse material tendem a se alinhar na mesma direção e sentido do campo aplicado, levando a um alinhamento máximo, a este máximo alinhamento chamamos de magnetização de saturação. Quando o campo magnético externo é retirado certos materiais permanecem magnetizados (magnético permanente ou duro), por outro lado alguns materiais se desmagnetizam com a retirada do campo magnético externo (magnético mole).

A Figura 4.13 apresenta as curvas de magnetização das ferritas calcinadas em atmosfera rarefeita.

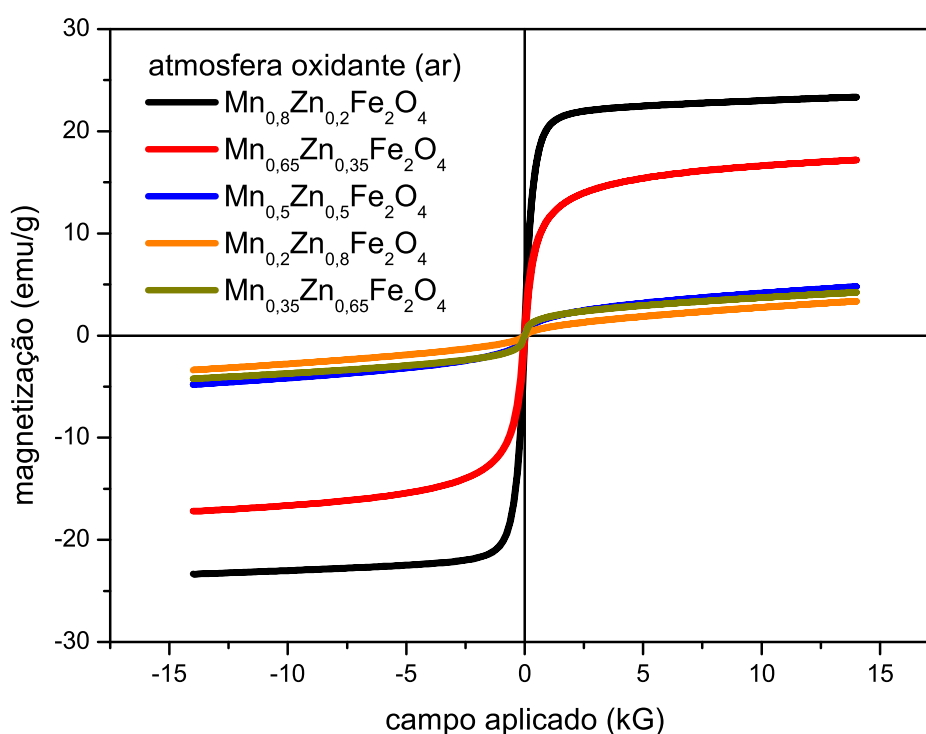


Figura 4.13: Curva de histerese magnética das ferritas calcinadas em atmosfera rarefeita durante 150 minutos a 950°C.

Analisando a Figura 4.13, percebe-se claramente que as ferritas caracterizadas apresentaram permeabilidade ao campo magnético, ou seja, ao aplicar campo magnético externo

houve alinhamento de dipolos magnéticos e uma magnetização resultante. As curvas apresentam comportamento de histerese magnética, no entanto ao diminuir o campo magnético a partir do campo máximo atingido pelo VSM (15 kG) a curva passa pelos mesmos pontos que quando o campo era crescente. Desta forma houve uma pequena abertura da curva de histerese e assim caracterizamos as ferritas Mn-Zn como cerâmicas permeáveis ao campo magnético sem dipolos permanentes.

Para o tipo de acoplamento desejado - magneto-eleto-mecânico - materiais magnéticos moles são necessários já que o acoplamento deve ocorrer pela descarga elétrica do componente piezoelétrico provocado pelo stress gerado pela polarização magnética da ferrita em determinadas condições de campo magnético externo. Observa-se nas curvas  $M$  versus  $H$ , Figuras 4.13 e 4.14, que  $M_s$  foi atingido para todas as amostras analisadas sob campo máximo de 15 kG, em temperatura ambiente (298 K), e que a magnetização remanente foi muito baixa, próximo do erro experimental da análise ( $\pm 0,5 \text{ emu.g}^{-1}$ ). Desta forma quando o campo magnético  $H$  é nulo não há magnetização no material, ou seja, trata-se de material magnético mole.

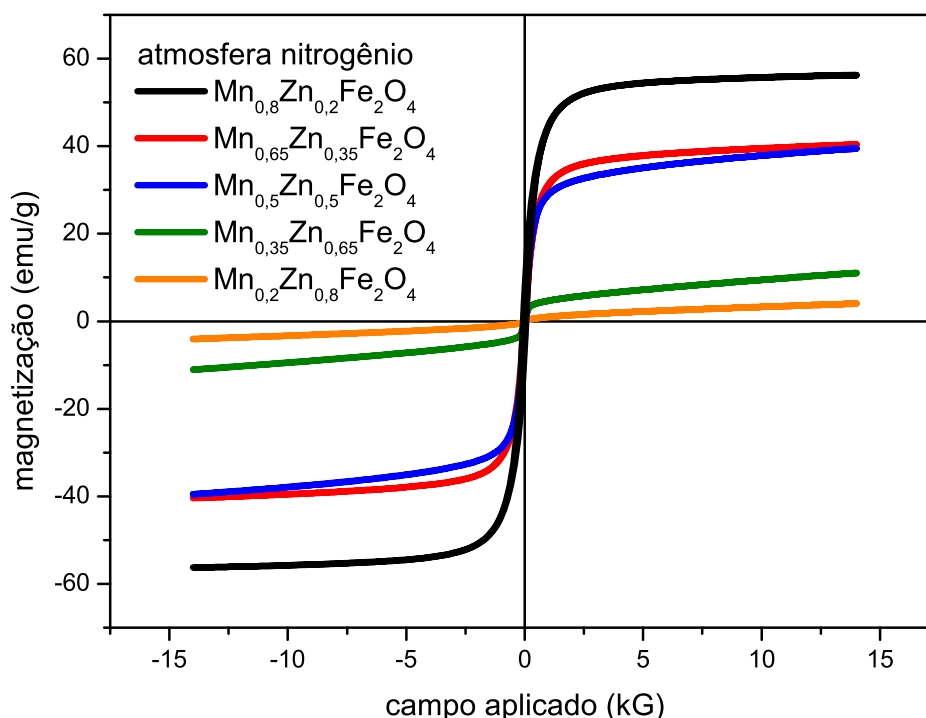


Figura 4.14: Curva de histerese magnética das ferritas calcinadas em atmosfera de  $N_2$  durante 150 minutos a  $950^\circ\text{C}$ .

Os valores de  $M_s$  das ferritas calcinadas em atmosfera rarefeita Figura 4.13, e Tabela 4.5 são menores quando comparada àquelas calcinadas em atmosfera de nitrogênio mostrada na Figura 4.14, indicando que houve influência da contaminação com  $\alpha$ -hematita nas propriedades magnéticas das ferritas Mn-Zn calcinadas em atmosfera rarefeita. A  $\alpha$ -hematita não apresenta alinhamento dos domínios magnéticos nos domínios cristalinos, podendo criar uma camada morta na superfície ou no interior da partícula, diminuindo assim a magnetização da cerâmica.

Tabela 4.5: *Ferritas calcinadas a 950°C durante 2 horas e 30 minutos em atmosfera rarefeita.*

| Composições                 | Magnetização re-<br>manente $M_r$ (emu.g <sup>-1</sup> ) | Campo coerci-<br>tivo $H_c$ (kG) | Magnetização de<br>saturação $M_s$ (emu.g <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------|--|----------------------------------|---|
| $Mn_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$   | 0,064  | 0,034                            | 3,35  |
| $Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$ | 0,096  | 0,015                            | 4,21  |
| $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$   | 0,15   | 0,028                            | 4,78  |
| $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ | 0,97   | 0,0028                           | 17,17   |
| $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$   | 1,09   | 0,018                            | 23,31   |

As características magnéticas das ferritas são dependente da concentração de manganês na amostra. Quanto maior a concentração de manganês, mais alta é a magnetização de saturação, conforme pode ser observado na Figuras 4.13 e 4.14, Tabela 4.5 e 4.6.

Nota-se na Tabela 4.6, que nas ferritas Mn-Zn isentas de fase antiferromagnética de  $\alpha$ -hematita,  $M_s$  vai de 4,98 para 39 emu.g<sup>-1</sup> quando o teor de manganês na amostra aumenta de 0,2 para 0,5% mol. Este resultado pode ser explicado pela própria natureza magnética das ferritas  $ZnFe_2O_4$  e  $MnFe_2O_4$ . Corpos cerâmicos de  $ZnFe_2O_4$  apresentam paramagnetismo até 9,5K [64], a magnetização de saturação muito baixa, enquanto que  $MnFe_2O_4$  apresenta  $M_s \approx 55$  emu.g<sup>-1</sup> (nanopartículas).

Ao aumentar a concentração de íons  $Mn^{2+}$  em sítios  $A$  haverá interação magnética Mn-Mn, já que para íon  $Mn^{2+}$  o momento magnético é  $5 \mu_B$ , enquanto que o íon  $Zn^{2+}$  é diamagnético. Mesmo para baixa concentração de Mn, íons  $Fe^{3+}$  ocupam posições tetraédricas, e não alteram a interação magnética destas posições, já que ambos íons ( $Mn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ) apresentam mesmo momento magnético ( $5 \mu_B$ ). Segundo a literatura conforme dados determinados por EXAFS a troca de íons  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  de posição  $A$  para  $B$  respectivamente, resulta em média 25% de íons  $Fe^{3+}$  em sítios  $A$  e 34% de  $Mn^{2+}$

Tabela 4.6: *Ferritas calcinadas a 950°C durante 2 horas e trinta minutos em atmosfera N<sub>2</sub>.*

| Sistemas                    | Magnetização remanente $M_r$ (emu.g <sup>-1</sup> ) | Campo coercitivo $H_c$ (kG) | Magnetização de saturação $M_s$ (emu.g <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------|---|-----------------------------|--|
| $Mn_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$   | 0,013   | 0,0048                      | 3,98   |
| $Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$ | 0,080   | 0,0031                      | 11,04  |
| $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$   | 1,74  | 0,019                       | 39,37  |
| $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ | 3,56  | 0,043                       | 40,37  |
| $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$   | 7,08  | 0,0072                      | 56,23  |

em sítios *B* Tabela 4.8, [16].

O aumento da magnetização remanescente ( $M_r$ ), observados em ferritas Mn-Zn principalmente em  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  e  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ , conforme dados da Tabela 4.6, é devido presença de íons  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{3+}$  e em sítios *A* e *B* respectivamente, já que o ferromagnetismo observado pode estar relacionado com as interações paralelas  $Mn^{2+} - Fe^{2+}$  (*A*) e  $Fe^{2+} - Mn^{3+}$  (*B*), já que os íons  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{3+}$  apresentam momento magnético 4  $\mu_B$ .

Corroborando com esta hipótese, o momento magnético por fórmula mínima, dado pela Equação 4.6, organizados na Tabela 4.7 aumenta com a concentração de manganês, atingindo 2,4  $\mu_B$  para a ferrita  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  calcinada em atmosfera de  $N_2$ .

Tabela 4.7: *Cálculo do magnéton de Bohr das ferritas calcinadas em atmosfera de N<sub>2</sub> e atmosfera oxidante (ar).*

| Fórmula molecular           | PM<br>(g.mol <sup>-1</sup> ) | $M_s$ (N <sub>2</sub> )<br>(emu.g <sup>-1</sup> ) | $M_s$ (ar)<br>(emu.g <sup>-1</sup> ) | $\eta_B$ (N <sub>2</sub> ) | $\eta_B$ (ar) |
|-----------------------------|------------------------------|---|--------------------------------------|----------------------------|---------------|
| $Mn_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$   | 238,98                       | 3,98  | 3,35                                 | 0,17                       | 0,14          |
| $Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$ | 237,41                       | 11,04   | 4,21                                 | 0,46                       | 0,17          |
| $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$   | 235,84                       | 39,37   | 4,78                                 | 1,66                       | 0,20          |
| $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ | 234,27                       | 40,37   | 17,17                                | 1,69                       | 0,72          |
| $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$   | 232,70                       | 56,23   | 23,31                                | 2,34                       | 0,97          |

$$\lambda = \frac{M_s^2}{\mu_i b \sigma} - \frac{aK}{b\sigma} \quad (4.6)$$



Onde:

$\lambda$  - coeficiente magnetostrictivo;

$\mu_i$  - permeabilidade magnética inicial;

$\sigma$  - estresse interno do cristal;

K - anisotropia magnética;

a,b - constantes empíricas.

Tabela 4.8: Coletânea de dados de magnetização e distribuição de cátions em ferritas tipo espinélio.

| Composição                  | Diâmetro de partículas(nm) | $M_s(emu/g)$ | Razão dos sitios tetraédricos A e octaédricos B        |                   | Referência |
|-----------------------------|----------------------------|--------------|--|-------------------|------------|
|                             |                            |              | A%   | B%                |            |
| $MnFe_2O_4$                 | 10,8                       | 54,2         | 53,6( $Fe^{3+}$ )                                      | 46,4( $Fe^{3+}$ ) | [68]       |
| $ZnMnFe_2O_4$               | 34                         | 45           | 25( $Fe^{3+}$ )<br>34( $Mn^{2+}$ )<br>100( $Zn^{2+}$ ) |                   | [16]       |
| $ZnMnFe_2O_4$               |                            | 12           |  |                   | [58]       |
| $Zn_{0,2}Mn_{0,8}Fe_2O_4$   |                            | 25           |  |                   | [58]       |
| $Zn_{0,4}Mn_{0,6}Fe_2O_4$   |                            | 25           |  |                   | [58]       |
| $Zn_{0,6}Mn_{0,4}Fe_2O_4$   | 15                         | 40           |  |                   | [58]       |
| $Zn_{0,8}Mn_{0,2}Fe_2O_4$   | 14                         | 30           |  |                   | [58]       |
| $MnFe_2O_4$                 | 9                          | 48           |  |                   | [58]       |
| $MnFe_2O_4$                 | 7,4                        | 53,5         |  |                   | [61]       |
| $CoFe_2O_4$                 | 8,9                        | 58,4         |  |                   | [61]       |
| $ZnFe_3O_4$                 | 4,5                        | $\approx 0$  |  |                   | [62]       |
| $Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$ | 6                          | 23           |  |                   | [62]       |
| $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$   | 7                          | 41           |  |                   | [62]       |
| $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ | 9                          | 48           |  |                   | [62]       |
| $MnFe_2O_4$                 | 10,5                       | 53           |  |                   | [62]       |

Este resultado é idêntico ao calculado na literatura [65] para ferrita de manganês e cobalto, no entanto esta ferrita apresentou  $M_r$  bem superior (30,2 contra 7,8 para  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ ) indicando que além das interações ferromagnéticas entre íons, a anisotropia magneto-cristalina exerce forte influência na polarização remanente do material.

Contudo, como fase magnética em compósitos a ferrita  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  apresentou  $M_s$  compatível com a aplicação em compósito magneto-eleto-strictivo (ME) [65].

Comparando os dados de  $M_s$  e  $M_r$  com dados retirados da literatura Tabela 4.8, nota-se que obtivemos valores de  $M_s$  compatíveis com outras ferritas, sintetizadas por diferentes métodos. A escolha pela ferrita composição  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  como carga em compósitos ME, considerou a avaliação da equação proposta [69] modificada - Equação 4.6 - no qual o coeficiente magnetostrictivo do material é diretamente proporcional a magnetização de saturação do mesmo.

## 4.6 Caracterização dielétrica do compósito 70/30 polímero/cerâmica.

As amostras de compósito 70/30 contendo as seguintes frações volumétricas: P(VDF-TrFE) = 70%,  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  = 21%,  $BaTiO_3$  = 9% foram recortadas na forma de discos com 13,3mm diâmetro e espessura média  $\approx 52\mu m$ . Compósitos contendo somente titanato de bário como carga cerâmica receberam eletrodos de ouro evaporado. As amostras, de compósitos 70/30 foram conduzidas diretamente aos ensaios dielétricos, já que devido a alta qualidade superficial das amostras não houve necessidade de aplicação eletrodos para o contato elétrico entre amostra-LCR meter. A Figura 4.15 ilustra a superfície lisa do compósito 70/30.

Num capacitor ideal não há corrente elétrica de condução entre as placas do capacitor se o mesmo é preenchido por um material dielétrico isolante. Em geral os dielétricos reais permitem fugas de corrente elétrica. A capacitância é uma propriedade que depende da geometria do dispositivo e do material dielétrico utilizado. Se o material é um isolante ideal com alta constante dielétrica a capacitância será elevada. A Figura 4.16 apresenta o gráfico da capacitância em função da frequência do campo elétrico para o compósito 70/30% em massa polímero/cerâmica.

Analisando a Figura 4.16 podemos perceber que a capacitância diminui com o aumento da frequência, isso ocorre porque os dipolos elétricos necessitam de um tempo para alinharem-se ao campo aplicado. A impedância ( $Z$ ), é escrita como uma quantidade complexa  $Z = Z' + iZ''$  em que,  $Z'$  é a parte real e está relacionada com a resistividade elétrica (ac e dc), e  $Z''$  é a parte imaginária e está ligada aos efeitos capacitivos ou indutivos

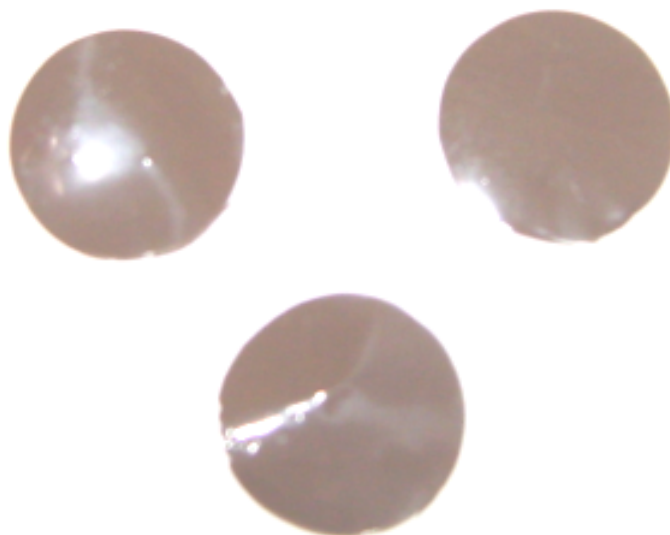


Figura 4.15: Discos de compósito polímero/cerâmica utilizados para caracterização dielétrica.

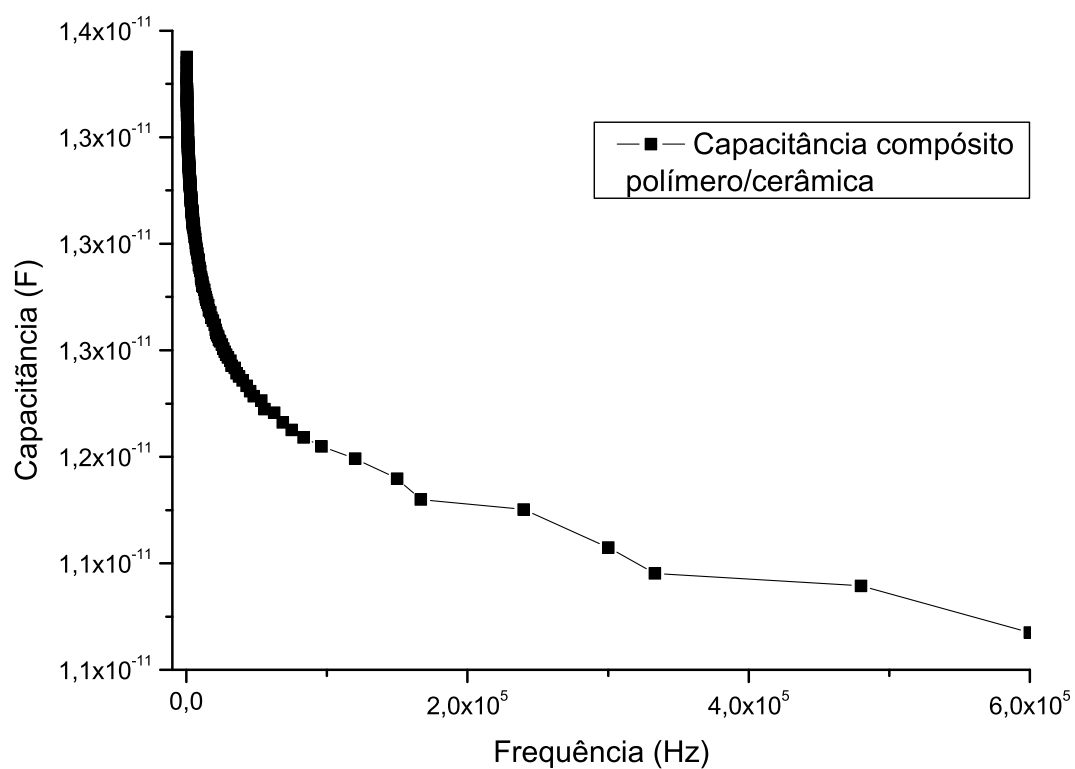


Figura 4.16: Variação da capacitância com a frequência do campo elétrico para compósitos *PVDF - TrFE/Mn<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>* a temperatura ambiente.

existentes no material.

A parte real da impedância ( $Z'$ ), é a resistência elétrica ( $R$ ), proporcional à resistividade do material. A parte imaginária ( $Z''$ ) está associada a efeitos capacitivos ou indutivos. No caso de dielétricos onde vale que:

$$\frac{C}{L} = \epsilon_0 \epsilon' A \quad (4.7)$$

a parte imaginária  $Z''$  é proporcional à parte real da constante dielétrica ( $\epsilon'$ ). As perdas dielétricas, descritas pela parte imaginária da constante dielétrica ( $\epsilon''$ ), quando relacionada com fuga de corrente de condução está associada com a parte real da impedância (resistência).  $\epsilon''$  pode estar também relacionada com perdas, dissipação de energia sob forma de calor, sem que haja fluxo de cargas, apenas oscilações de dipolos elétricos gerando vibrações de rede.

A constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) exprime a habilidade de o dielétrico de polarizar-se sob a ação de um campo elétrico externo. A perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) pode ocorrer por fuga de corrente de condução no caso de dielétricos pode expressar a perda da habilidade dos dipolos elétricos de se alinharem com o campo elétrico, com conseqüente dissipação de energia. Quanto maior a constante dielétrica, maior a capacidade do capacitor em armazenar cargas.

A Figura 4.17 mostra o gráfico da resistência elétrica em função da frequência do campo elétrico aplicado no compósito 70/30% polímero/cerâmica.

Na Figura 4.18 é ilustrado o comportamento da constante dielétrica no domínio da frequência do compósito P(VDF-TrFE)/BaTiO<sub>3</sub> para diferentes frações volumétricas de cerâmica ( $\phi$ ).

A constante dielétrica é praticamente constante para frequências até 7kHz, apresentando valores entre 5 a 30 dependendo da fração volumétrica de cerâmica. Nota-se também que a constante dielétrica aumenta com o teor de cerâmica no compósito, como esperado, já que o BaTiO<sub>3</sub> apresenta  $\epsilon' = 1700$  enquanto que para o copolímero P(VDF-TrFE)  $\epsilon' = 10$  (1kHz, 25°C). O aumento na constante dielétrica do compósito com o aumento de é previsto pela aproximação do meio efetivo (EMA), empregando aproximação EMA de Maxwell-Garnett:[70].

$$\epsilon_p = \epsilon_m \frac{\epsilon_{BT} + 2\epsilon_m + 2(1-f)(\epsilon_{BT} - \epsilon_m)}{\epsilon_{BT} + 2\epsilon_m - 2(1-f)(\epsilon_{BT} - \epsilon_m)} \quad (4.8)$$

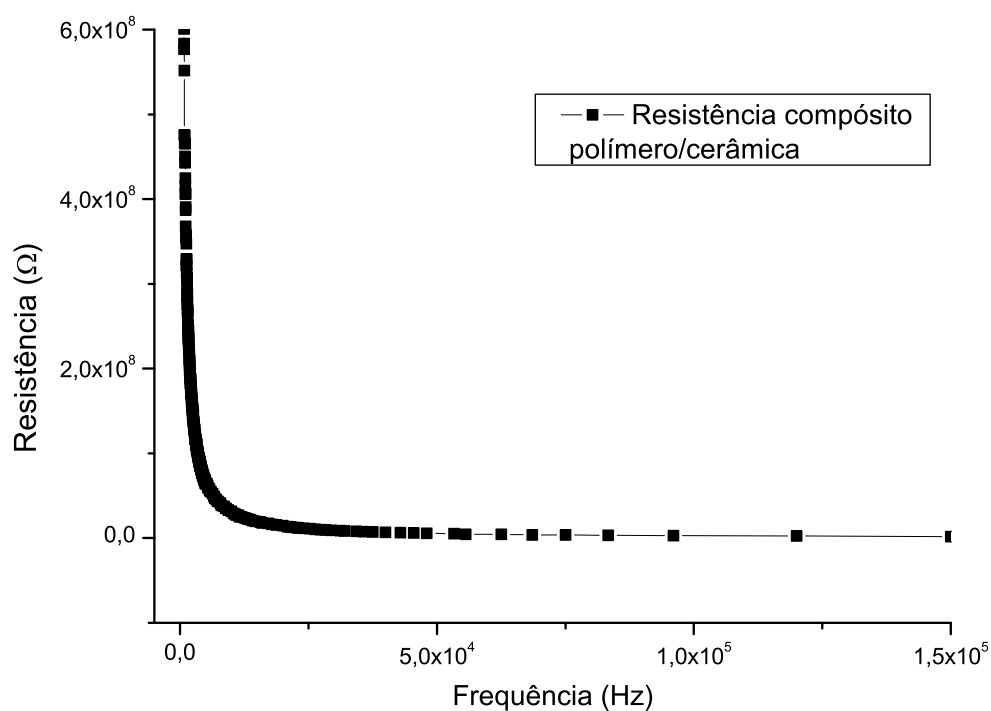


Figura 4.17: Variação da resistência com a frequência do campo elétrico para compósitos  $PVDF - TrFE/Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4/BaTiO_3$  a temperatura ambiente.

Onde:

m - matriz de P(VDF-TrFE)

f - fração volumétrica de polímero

BT - titanato de bário.

Utilizando a aproximação EMA calculamos  $\epsilon' = 29,4$  para o compósito com  $\Phi = 0,4$ . Este resultado é bem próximo ao observado experimentalmente para  $\approx 1kHz$  ( $25^\circ C$ ).

Analisando a Figura 4.18 verificamos que  $\epsilon'$  sofre forte influência da frequência.

Analisando a Figura 4.18 notamos que a constante dielétrica apresenta considerável aumento a partir de  $7kHz$  para compósitos com  $\Phi = 0,10; 0,15; 0,40$ . O comportamento observado, se deve a condução no material por portadores de carga que apresentam alta velocidade de chaveamento, tais como elétron-buraco, provavelmente gerados durante o tratamento térmico a alta temperatura ( $1100^\circ C$ ) dos pós de titanato de bário.

A Figura 4.19 mostra o gráfico da constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e da perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) para compósitos P(VDF-TrFE)/  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4/BaTiO_3$  em função da frequência do campo elétrico.

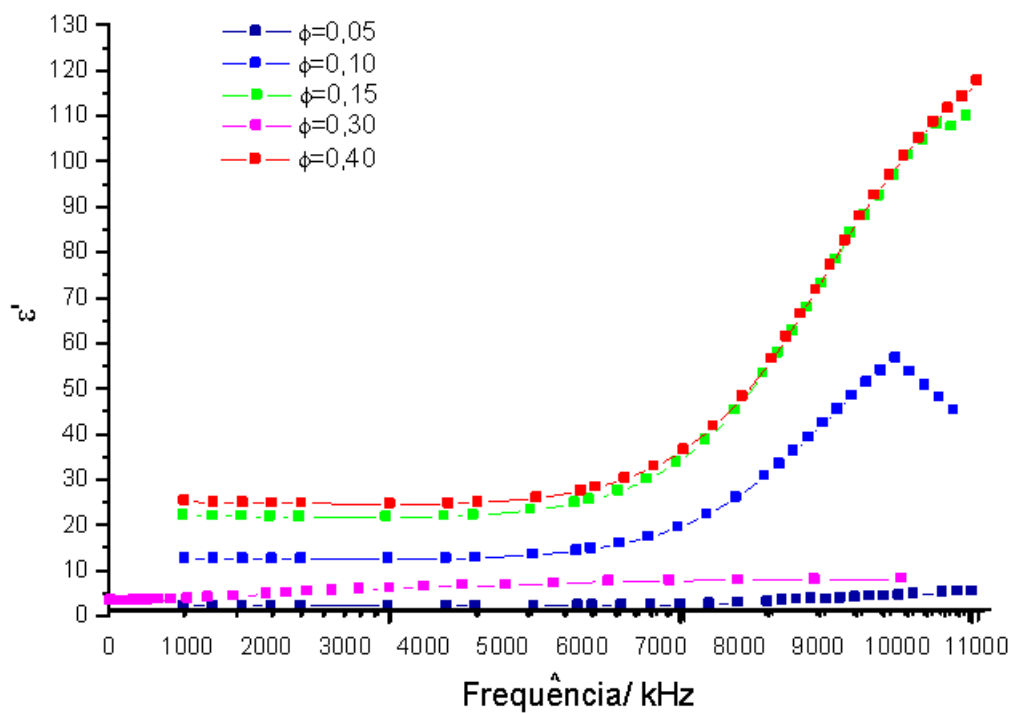


Figura 4.18: Variação da constante dielétrica com a frequência para compósitos *PVDF* – *TrFE*/*BaTiO<sub>3</sub>* a temperatura ambiente.  $\phi$  - fração volumétrica de cerâmica.

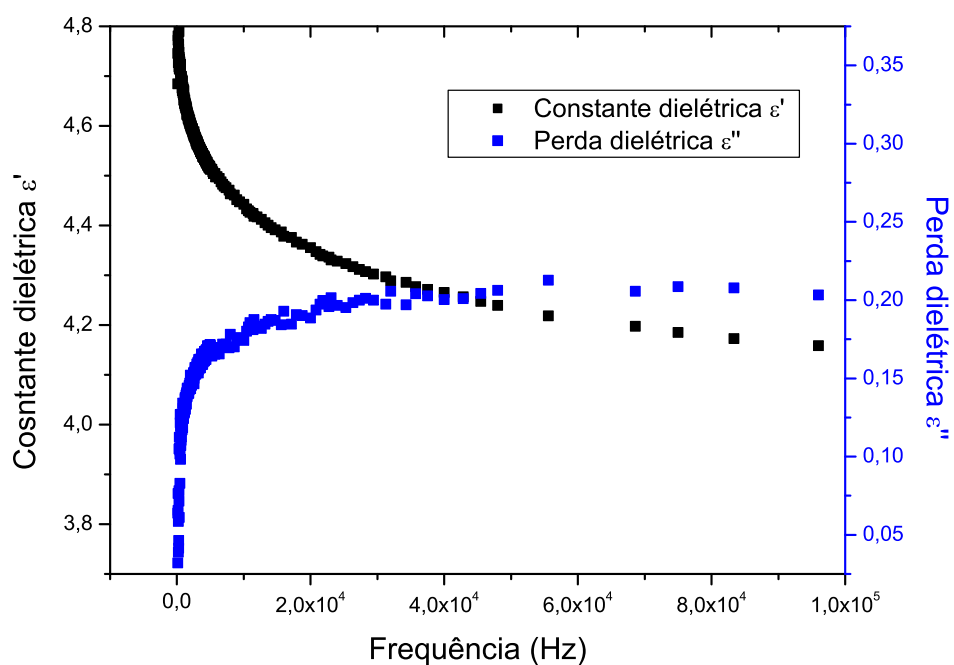


Figura 4.19: Variação da constante dielétrica do filme de compósito polímero/cerâmica 70/30%.

A Figura 4.20 apresenta a constante dielétrica em função da perda dielétrica para compósito 70/30% polímero/cerâmica.

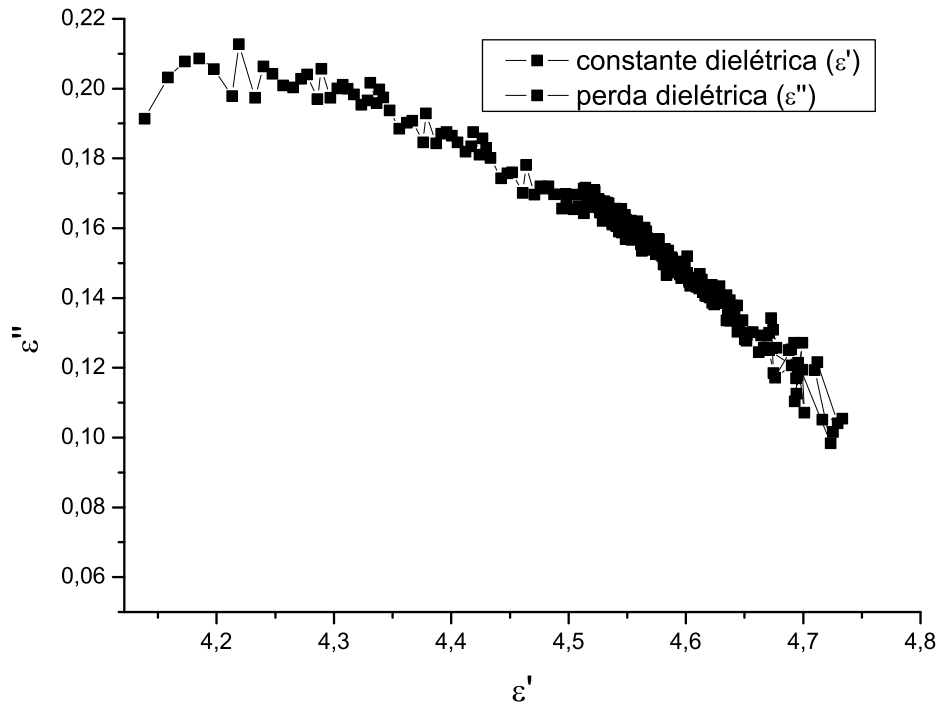


Figura 4.20: Variação da perda dielétrica em função da constante dielétrica do compósito polímero/cerâmica 70/30%.

O comportamento dielétrico deste compósito difere do compósito PVDF-TrFE/ $BaTiO_3$  indicando que deve existir acoplamento entre as fases  $BaTiO_3$  e  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  como neste compósito a fração volumétrica de ferrita Mn-Zn é alta em relação a fração volumétrica de titanato de bário, o comportamento dielétrico deste compósito no domínio da frequência se aproxima do comportamento de ferritas Mn-Zn publicados na literatura [17],[65].

De forma geral os valores de  $\epsilon'$  são menores para compósitos 70/30 que quando comparados a compósitos P(VDF-TrFE)/ $BaTiO_3$ , o que pode ser explicado pela teoria de Bruggeman, a qual envolve equações de mistura de fase, onde a constante dielétrica do compósito é uma propriedade soma das fases que compõe o compósito [71].

$$\frac{\epsilon'_e - \epsilon'}{(\epsilon')^{1/3}} = (1 - \Phi) \frac{\epsilon'_e - \epsilon'_p}{(\epsilon'_p)^{1/3}} \quad (4.9)$$

Como para ferrita  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  calcinada a  $1200^\circ\text{C}$  o valor de  $\epsilon' = 25$  [17], e

para  $BaTiO_3$   $\epsilon' = 1700$ , ambos à 1kHz, era esperado que compósito 70/30 apresentasse constante dielétrica menor que compósitos  $P(VDF - TrFE/BaTiO_3)$ .

Conforme pode ser visto na Figura 4.19 a constante dielétrica decresce com o aumento da frequência, estabilizando em frequências acima de 1kHz. Este efeito pode ser explicado com base na teoria de Koops, a qual considera que a estrutura dielétrica como sendo um meio não homogêneo de duas camadas do tipo Maxwell-Wagner. Estas camadas podem ser entendidas na forma de contorno de grão da cerâmica e matriz polimérica, na qual o fluxo de cargas no compósito é governado pela condutividade do contorno de grão da cerâmica, a qual responde a baixa frequência.

A condução elétrica que ocorre no contorno de grão do material é explicado pelo mecanismo de condução no contorno de grão relatado para ferritas Mn-Zn [65], que é resultado do salto eletrônico na conversão entre  $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ , conforme previsto no difratogramas de raios-X;

Este fenômeno é particularmente ativo para baixa frequência, já que envolve intercâmbio entre sítios tetraédrico ( $Fe^{2+}$ ) e octaédrico ( $Fe^{3+}$ ), resultando na formação de dipolos ferroelétricos, que se alinham em função da alternância do campo elétrico. Como o movimento de dipolos ferroelétricos envolve movimento de paredes de domínio, e são lentos, ao aumentar a frequência, este mecanismo deixa de ocorrer, e a constante dielétrica do compósito é governada pela condução elétron-buraco na superfície dos grãos de  $BaTiO_3$ . O compósito 70/30 possui apenas 9% em volume de  $BaTiO_3$ . A perda dielétrica, Figura 4.19, aumenta com a frequência acompanhando a diminuição da constante dielétrica devido a relaxação dielétrica do material.

Como um dos objetivos deste trabalho é obter um material magnético-elétrico-strictivo, o acoplamento dielétrico entre a fase de ferrita Mn-Zn, e fase piezoelétrica  $BaTiO_3$ , pode resultar em materiais magnético-elétrico, já que sob ação de campos elétricos ou magnéticos de baixa frequência a estrutura dielétrica pode permitir o fluxo de cargas e estimular a deformação mecânica do material.



## 4.7 Caracterização magnética do compósito 70/30% polímero/cerâmica.

Em seguida a solução de compósito foi gotejada em um becker contendo água destilada, com o auxílio de uma seringa, formando cápsulas esféricas de compósitos Figura 4.21.

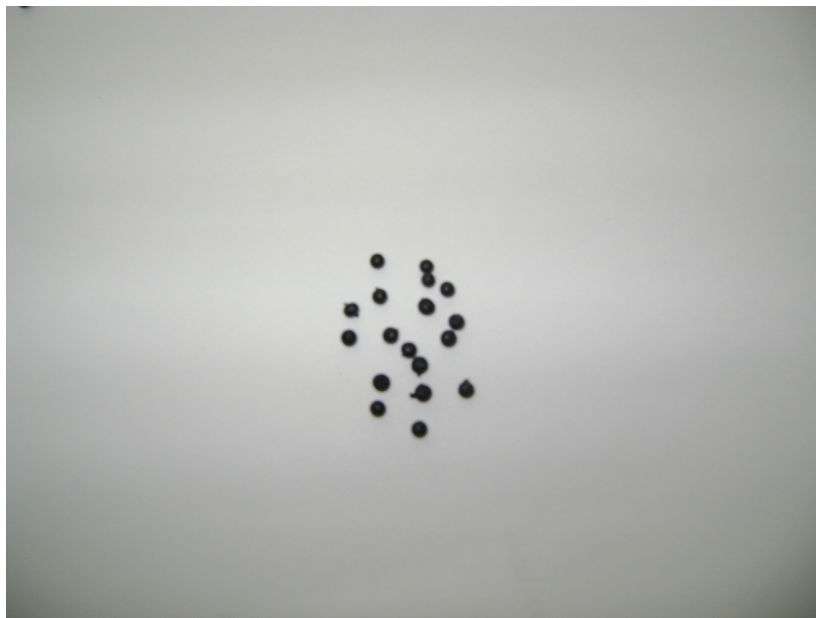


Figura 4.21: Partículas de compósito polímero cerâmica.

Estas cápsulas esféricas foram secas em atmosfera ambiente, e então submetidas a análises de magnetização, raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

O compósito preparado com fração mássica de 70% de P(VDF-TrFE) e 30% de cerâmica (mistura de 70%  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  e 30%  $BaTiO_3$  - em massa) foi submetido a análise magnética em magnetômetro de amostra vibrante, Figura 4.22.

Os compósitos apresentam comportamento magnético semelhante às curvas observadas para a ferrita Mn-Zn empregada ( $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ ) como carga cerâmica. No entanto ocorre significativa redução dos valores nominais de magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) em virtude da presença da matriz polimérica. Considerando a concepção do equipamento VSM empregado na obtenção das curvas M - H, não acredita-se que a redução da mobilidade das partículas submicrométricas  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ , causada pela fase polimérica tenha causado diminuição da  $M_s$  de  $56,23 \text{ emu.g}^{-1}$  para  $7,5 \text{ emu.g}^{-1}$  no compósito 70/30. Diminuição na magnetização do compósitos (polímero-nanopartículas magnéticas), já foram relatadas na literatura porém com menor intensidade da observada neste trabalho [72].

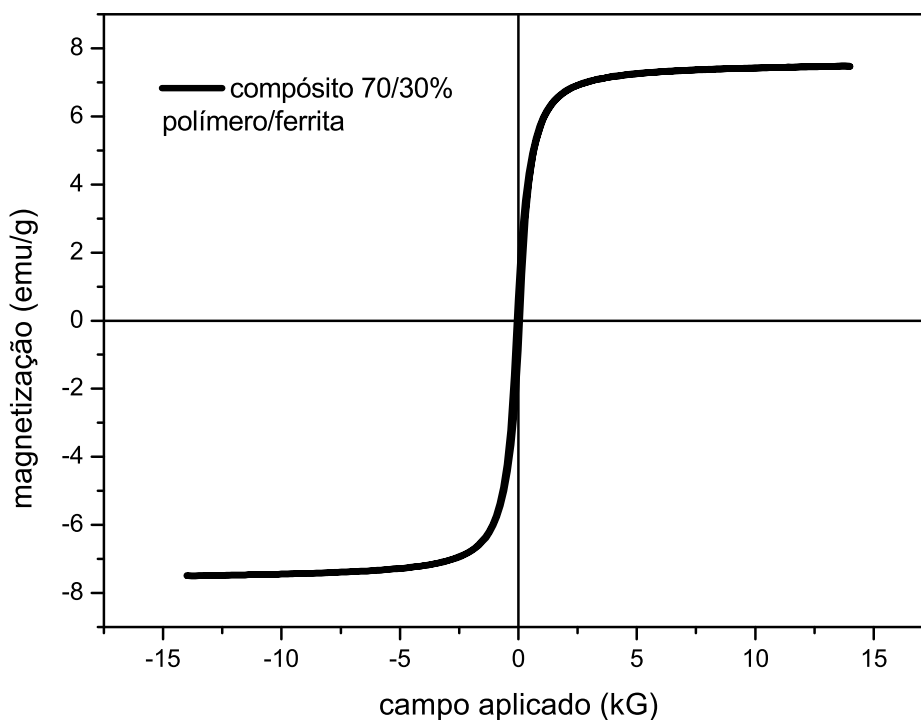


Figura 4.22: Curva de histerese magnética do composto 70/30% polímero/cerâmica. Campo máximo aplicado 15 kG. Temperatura 298 k.

Como a magnetização é uma propriedade extensiva do material analisado, primeiramente deve-se atribuir a redução de  $M_s$  a fração mássica efetiva da fase magnética presente no composto. Considerando o composto 70/30, tem-se 0,21 g de  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  e como para esta cerâmica foi obtido  $M_s = 56,23 \text{ emu.g}^{-1}$ , era esperado o composto 70/30 apresentar  $M_s$  próximo a  $11,8 \text{ emu.g}^{-1}$ . Desta forma, considerando que a magnetização do copolímero P(VDF-TrFE) não é nula [70], pode haver intercâmbio de acoplamento entre as partículas de  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  e o copolímero, devido a interação entre dipolos na superfície das partículas, num fenômeno conhecido exchange spring magnets [73].

A curva de magnetização do composto 70/30, Figura 4.22 apresenta o mesmo formato da curva observada para a ferrita  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ , como era de se esperar. Desta forma trata-se de um material magnético mole,  $M_r \approx 0$ ,  $M_s = 7,5 \text{ emu.g}^{-1}$ .

Na literatura [74] foram estudados compostos Co-Carbono para sistema de entrega controlada de drogas com  $M_s = 85 \text{ emu.g}^{-1}$ , considerando esta magnetização ideal para permitir guiar estas partículas através de um campo magnético externo.

Embora a magnetização do composto seja menor daquela encontrada na literatura

[74], deve-se levar em consideração que a orientação de partículas carregadas por drogas, sob ação de campos magnéticos externos devem levar em consideração atuação de 2 forças:  $f_m$ , a força magnética, e a força viscosa,  $f_v$ , imposta pelos fluidos plasmáticos, as quais podem ser expressas da seguinte forma [75]:

$$f_m = M' H'_x \quad (4.10)$$

Onde  $M'$  é o momento magnético da partícula (produto da magnetização  $M$ , pelo volume) e  $H'_x$  é o gradiente de campo magnético local.

$$H' = \frac{dH}{dx} \quad (4.11)$$

A força viscosa é dada por:

$$f_v = 6\pi \cdot r \cdot \eta \cdot s_t \quad (4.12)$$

Onde  $r$  = raio da partícula (ou microcápsula),  $\eta$  é a viscosidade do meio e  $s_t$  é a velocidade do fluxo laminar (em um capilar, p.ex.)

Para que a partícula (microcápsula) possa ser guiada através de um capilar num fluido plasmático é necessário que no mínimo  $f_m$  se iguale a  $f_v$ , e nestas condições temos:

$$s_t = \frac{M' \cdot H'_x}{6\pi \cdot r \cdot \eta} \quad (4.13)$$

Analisando a equação acima pode-se dizer que o deslocamento das microcápsulas ou partículas magnéticas carregadas com drogas dependem diretamente da magnetização do material num dado gradiente de campo magnético, bem como da viscosidade do meio. Assim, um bom material para este tipo de aplicação é aquele que apresenta magnetização de saturação em baixo campo magnético.

Desta forma, considerando o modelo de aplicação do compósito 70/30 para entrega de drogas orientada por campo magnético são necessários experimentos adicionais, simulando condições de campo magnético local, bem como a viscosidade de fluidos corpóreos, a fim de verificar se a magnetização é suficiente para responder com campos magnéticos externos, contra a força viscosa do meio.

Considerando que o raio da partícula irá diminuir a velocidade cinemática das microesferas, tentou-se reduzir o mesmo empregando para isso síntese de polímeros por dupla emulsão, o qual permite obtenção de microcapsulas extremamente finas, da ordem de poucos micrometros [76],[77].

No entanto dado as características das partículas envolvidas, a emulsão das partículas cerâmicas da emulsão w/o (copolímero em água), não foi possível pois todos os tensoativos/cotensoativos disponíveis em nosso laboratório não permitiu a formação de micelas com tensão superficial suficiente para encerrar as partículas cerâmicas.

O emprego de precipitação de dispersão copolímero/cerâmica/solvente em meio aquoso permitiu a obtenção de cápsulas esféricas, com possibilidade de carregamento de drogas entre as lamelas formadas durante a rápida extração do solvente ao precipitar o copolímero/cerâmica em água. Para obtenção de partículas esféricas a dispersão foi gotejada em água utilizando seringa de cromatografia. As partículas assim preparadas apresentaram morfologia esférica com certa de 0,8-0,9mm.

Para simular o efeito da orientação destas cápsulas, foi feito um experimento no qual, cápsulas dispostas sobre uma superfície rugosa foram orientadas pela ação de um ímã de Boro-Neodímio distanciado aproximadamente 4cm das cápsulas. A Figura 4.23 apresenta a simulação feita com as partículas de compósito orientadas sob ação do campo magnético externo.

Ao movimentar longitudinalmente o ímã foi registrado fotograficamente a orientação das cápsulas de compósito. As partículas de compósito contendo 70/30% de polímero/cerâmica foram arrastadas do ponto A até o ponto C guiadas pelo campo magnético externo, contra força de atrito provocada pela superfície rugosa. Tomou-se cuidado para o deslocamento do ímã de forma linear, com velocidade de 5,0  $mm.s^{-1}$ . Registrou-se também a velocidade linear média das partículas ( $s_t$ ). Observou-se que quando o ímã deslocou-se com velocidade linear acima de 12,0  $mm.s^{-1}$  as partículas não foram guiadas pelo campo externo.

Este resultado demonstrou a possibilidade de uso deste compósito para guiar a liberação de drogas. No entanto, um modelo próximo a um organismo vivo deverá ser empregado, simulando condições o gradiente de campo local  $H'_x$ , a viscosidade plasmática, temperatura corpórea, bem como fluxo laminar em vasos de diferentes órgãos e tecidos.

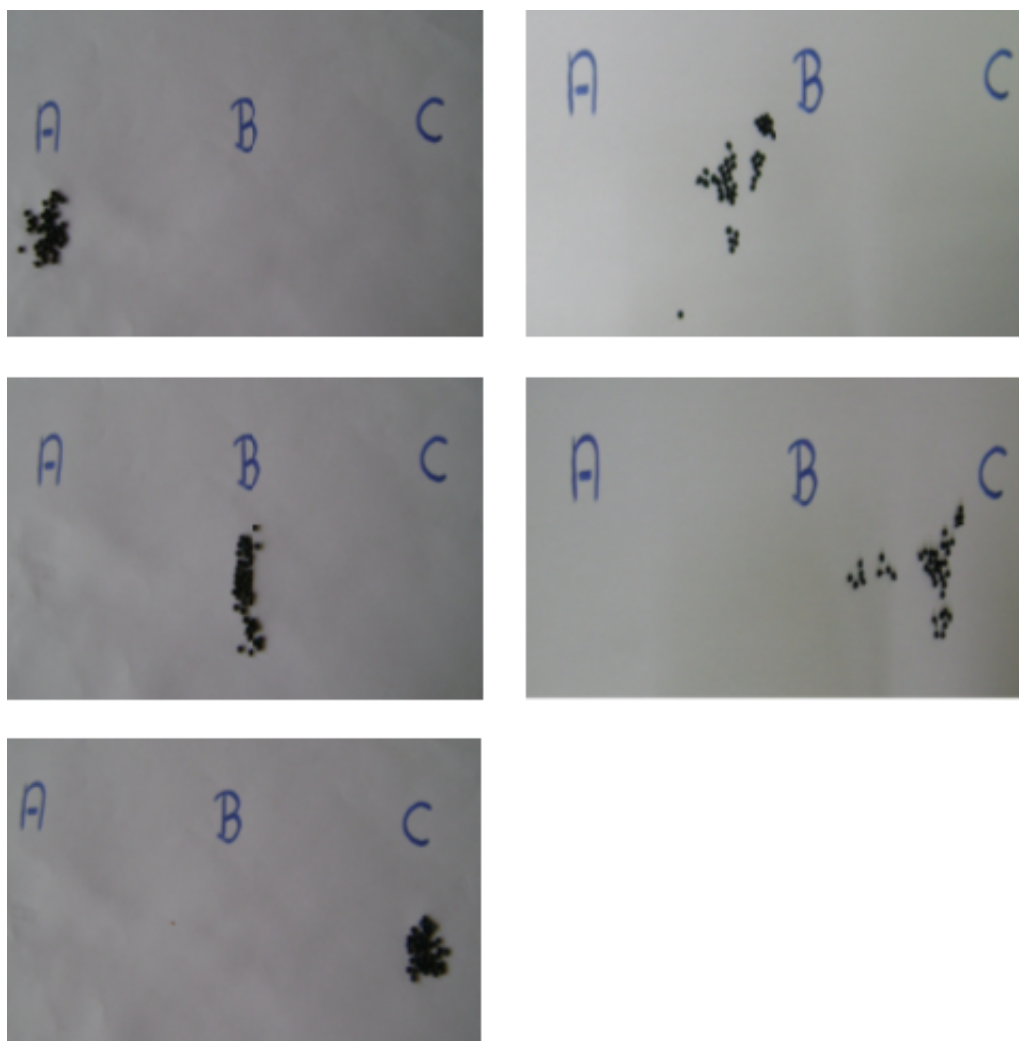


Figura 4.23: Partículas de compósito polímero/cerâmica carregadas com azul de metileno submetida a campo magnético externo provocado por ímã de Boro-Neodímio.

## 4.8 Ensaios de liberação controlada de azul de metileno.

Desta forma, além do efeito de orientação e mapeamento das cápsulas para entrega de drogas sintetizadas a partir deste compósito, pode-se também criar dispositivos de liberação controlada de drogas, nos quais campos magnéticos alternados (AMF) podem gerar vibração das estruturas flexíveis de compósitos permitindo a modulação da liberação de drogas. Na Figura 4.24, é disposto um esquema de como a vibração de partículas piezoelétricas, ou magnetostrictivas podem resultar na deformação da estrutura lamelar do copolímero alterando a permeabilidade do compósito.

Planejou-se inicialmente o desenho experimental para produção de microcápsulas em

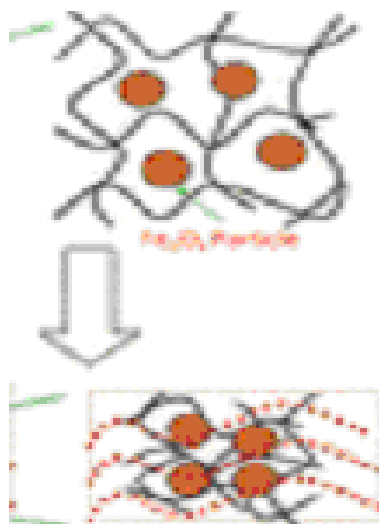


Figura 4.24: Representação da deformação na estrutura lamelar do copolímero em função da vibração/deformação de partículas cerâmicas. Adaptado de [48]

camadas sintetizadas por dupla microemulsão. Nesta técnica a cápsula formada por camadas de compósito envolvem o fármaco de interesse solubilizado em água. No entanto, conforme já comentado anteriormente não foi possível à síntese aplicando microemulsão.

A metodologia de obtenção de cápsulas (milimétricas) por precipitação da dispersão de compósito em água resultou em cápsulas esféricas esponjosas.

As cápsulas apresentaram estrutura ideal para este tipo de aplicação, pois conforme verificado por MEV Figura 4.25 as cápsulas de compósito polímero/cerâmica são bastante porosas e formadas por lamelas, o que dão ao compósito a propriedade de adsorver substâncias em solução nos canais formados entre as estruturas porosas. Essa capacidade de adsorção de substâncias é de grande importância uma vez que os compósitos podem ser preparados para atuarem como sistemas de liberação de drogas.

As cápsulas de compósito polímero/cerâmica, foram encharcadas com solução de azul de metileno (AMT) (na proporção de 0,1% de azul de metileno em relação à massa do compósito), para simular uma droga de interesse a ser liberada. Após retirar o excesso por sucessivas lavagens do material, estas cápsulas foram submersas em solução aquosa e submetidas a um campo magnético permanente de 1,3 kG Figura 4.26.

Após certos períodos, alíquotas da solução foram retiradas e analisadas por espectrofotômetro de UV-Vis para detecção da liberação do azul de metileno adsorvido ao compósito.

Analisando a curva cumulativa representada na Figura 4.26, observa-se que nos primeiros

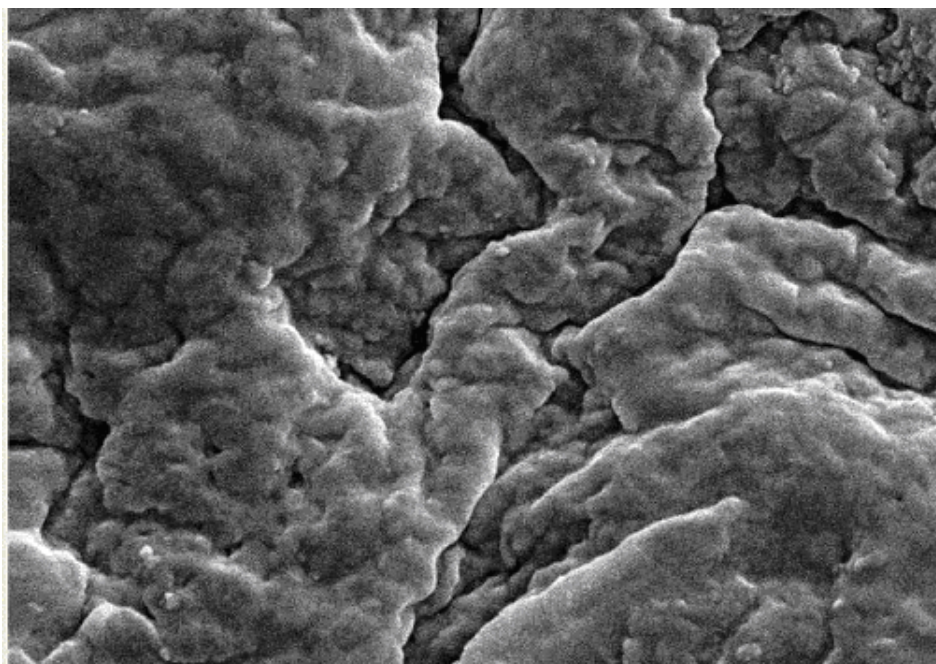


Figura 4.25: Microscopia eletrônica de varredura da superfície da cápsula de composto polímero/cerâmica.

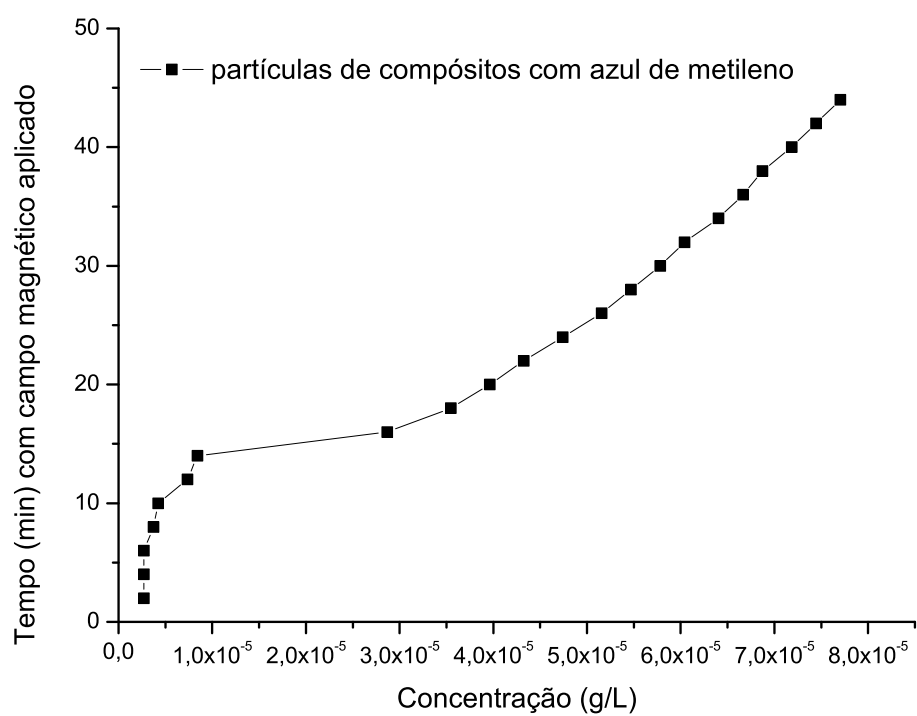


Figura 4.26: Curva de liberação cumulativa de azul de metileno pelas partículas de composto submetidas a campo magnético externo permanente.

15 minutos há um incremento significativo na liberação de solução de AMT na solução sobrenadante, partindo de  $\approx 0$  em  $t=0$  para  $0,8 \times 10^{-5}$  em  $t=15$  minutos. A liberação inicial de azul de metileno é relacionada liberação de solução adsorvida nas lamelas superficiais da cápsula.

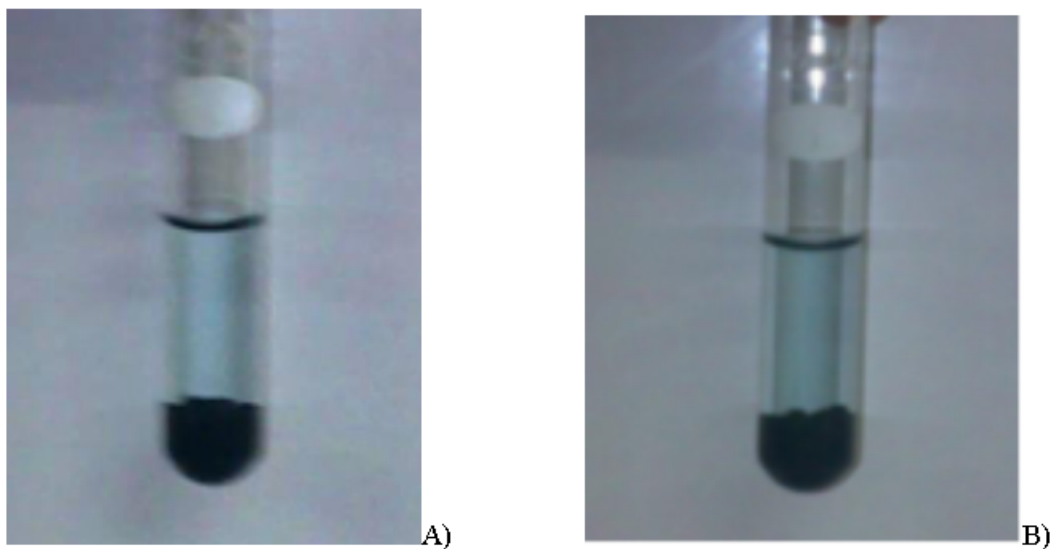


Figura 4.27: Tubos contendo cápsulas de ferrita carregadas com azul metileno após campo magnético estático de 1,3 T. (A) após 5 minutos. (B) após 45 minutos



# Conclusões

\* O método do citrato precursor permitiu a obtenção de ferritas Mn-Zn cristalinas com estrutura cúbica, grupo espacial Fd-3m, espinélio, sem a presença de fases contaminantes, com fino controle estequiométrico.

\* A atmosfera de calcinação exerce forte influência sobre a formação da fase contaminante de  $\alpha$ -hematita. Ferritas  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x=0,2; 0,35; 0,5; 0,65; 0,8$ ), isenta de fase contaminante foram obtidas em atmosfera inerte de  $N_2$ .

\* A concentração de Mn na ferrita, influencia na distribuição de cátions nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), sendo que em atmosfera de  $N_2$ , aumenta o número de sítios A ocupados com  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  como também o número de sítios B ocupados com  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$ . O tamanho de cristalito aumentou com o teor de Mn na ferrita variando de 28 a 54 nm.

\* Quanto maior a concentração de manganês, mais alta é a magnetização de saturação, sendo que para a ferrita de composição  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  foram obtidas as melhores propriedades magnéticas:  $M_s = 56,23 \text{ emu.g}^{-1}$ ,  $M_r = 7,08 \text{ emu.g}^{-1}$ ;  $H_c = 7,2 \text{ G}$

\* A morfologia das partículas de  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  é esférica com partículas de tamanho variando entre 80 a 150 nm.

\* Para compósito P(VDF-TrFE)/ $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ /BaTiO<sub>3</sub> (compósito 70/30) a constante dielétrica é fortemente influenciada pela frequência diminuindo com o aumento da mesma de 3,0 ( $\approx 100\text{Hz}$ ) para 0,3 ( $\approx 1\text{kHz}$ ).

\* Comparando o comportamento dielétrico do compósito PVDF-TrFE/BaTiO<sub>3</sub> com o P(VDF-TrFE)/ $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ /BaTiO<sub>3</sub> concluímos que existe acoplamento elétrico entre as fases BaTiO<sub>3</sub> e  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ , indicando que possa haver efeito magneto-eleto-strictivo no compósito.

\* A liberação de AMT de cápsulas porosas do compósito P(VDF-TrFE)/ $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ /BaTiO<sub>3</sub>, revela que nos primeiros 15 minutos há um incremento significativo na liberação de solução de AMT. Com manutenção do campo estático, após 15 minutos iniciais, o regime de liberação AMT é linear a uma taxa de 1,7 ppm AMT/min.

\* As cápsulas do compósito  $P(\text{VDF-TrFE})/Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4/BaTiO_3$  demonstraram ser um material promissor e candidato para estudos detalhados na orientação e liberação de fármacos, mediados por campos magnéticos externos.

### **Sugestões para trabalhos futuros**

- \* Avaliar a magnetoestricção e coeficiente magneto-elétrico de compósitos 70/30;
- \* Síntese de micro ou nanocápsulas deste compósito carregados com fármacos;
- \* Estudar a velocidade laminar de micro-cápsulas com experimentos específicos para simular a capacidade de orientação das mesmas em tecidos humanos sob ação de campos magnéticos orientados;
- \* Avaliar a capacidade de liberação de drogas em campos magnéticos alternados ou oscilantes.

# Bibliografia

- [1] WEITSCHIES, W.; BLUME, H.; MONNIKES H. Magnetic Marker Monitoring: High resolution real-time tracking of oral solid dosage forms in the gastrointestinal tract, **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, vol.74, pag. 93-101, 2010.
- [2] HU, S.; LIU, T.; LIU, D.; CHEN, S. Controlled Pulsatile Drug Release from a Ferrogel by a High-Frequency Magnetic Field, **Macromolecules**, vol.40, pag.6786-6788, 2007.
- [3] DANG, Z-M. et al. Rescaled temperature dependence of dielectric behavior of ferroelectric polymer composites, **Applied Physics Letters**, vol.86, pag. 172905, 2005.
- [4] STUART, M. A. C. et al. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials, **Nature Materials**, vol.9, pag. 101-113, 2010.
- [5] SINNECKER, J. P. Materiais magneticos doces e materiais ferromagneticos amorfos, **Revista brasileira de ensino de fisica**, vol.22, pag. 396-405, 2000.
- [6] CALLISTER Jr, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589p.
- [7] CULLITY, B.D. *Introduction to magnetic materials*. 1.ed. Massachusetts: Addison-Wisley Publishing Company, 1972. 666p.
- [8] de BLAS, A. *Modelización de la histéresis magnética y su aplicación al cálculo numérico en máquinas eléctricas*, Tese de Doutorado, Departamento de ingeniería eléctrica Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona-Soria, 2005.
- [9] LELIS, M.F.F. *Ferritas dopadas com Níquel ou Cobalto: síntese, caracterização e ação catalítica na oxidação do monóxido de carbono*. 2003. 240 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

- [10] JEYADEVAN, B. et al. Mn-Zn ferrite with higher magnetization for temperature sensitive magnetic fluid, **Journal of Applied Physics**, vol.93, pag. 8450-8452, n°10, 2003.
- [11] SILVA, V. J. et al. Avaliação das características morfológicas e magnéticas de pós de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, vol.1-2, pag.09-17, 2006.
- [12] GUBBALA, S. et al. Magnetic properties of nanocrystalline Ni-Zn, Zn-Mn, and Ni-Mn ferrites synthesized by reverse micelle technique, **Physica B**, vol.348, pag. 317-328, 2004.
- [13] BRITO, V. L. O. Ferritas Ni:Zn breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica, **Cerâmica**, vol.52, pag. 221-231, 2006.
- [14] AZADMANJIRI, J. Preparation of Mn-Zn ferrite nanoparticles from chemical sol-gel combustion method and the magnetic properties after sintering, **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol.353, pag. 4170-4173, 2007.
- [15] NALBANDIAN, L. et al. Hydrothermally prepared nanocrystalline Mn-Zn ferrites: Synthesis and characterization, **Microporous and Mesoporous Materials**, vol.14, pag. 465-473, 2008.
- [16] MORRISON, S. A. et al. Preparation and characterization of MnZn-ferrite nanoparticles using reverse micelles, **Journal of Applied Physics**, vol.93, pag. 7489-7491, n°10, 2003.
- [17] THAKUR, A.; SINGH, M. Preparation and characterization of nanosize  $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  ferrite by citrate precursor method, **Ceramics International**, vol.29, pag. 505-511, 2003.
- [18] VERMA, A.; CHATTERJEE, R. Effect of zinc concentration on the structural, electrical and magnetic properties of mixed Mn-Zn and Ni-Zn ferrites synthesized by the citrate precursor technique, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol.306, pag. 313-320, 2006.

- [19] CHAVES, A. C. et al. Influência do vanádio nas propriedades morfológicas estruturais e fotoluminescentes do titanato de zinco ( $Zn_2TiO_4$ ), **Cerâmica**, vol.51, pag. 296-301, 2005.
- [20] OHIGASHI, H.; KAGAMI, N.; LI, G. R. Formation of ferroelectric domains in a copolymer B(VDF-TrFE), **Journal Applied Physics**, vol.71, pag. 506-508, 1992.
- [21] WI, S. et al. Characterization of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) 50/50 copolymer films as a gate dielectric, **Journal Materials Science: Materials Electron**, vol.19, pag. 45-50, 2008.
- [22] KAWAI, H. Piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride), **Japanese Journal of Applied Physics**, vol.8, n° 7, pag. 975-982, 1969.
- [23] FUKADA E.; TAKASHIT, S. Piezoelectric effect in polarized poly (vinylidene fluoride), **Japanese Journal of Applied Physics**, vol.8, n° 7, pag. 960, 1969.
- [24] WANG, Z-Y. et al. Structure, phase transition and electric properties of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer studied with density functional theory, **Polymer**, vol.48, pag. 3226-3236, 2007.
- [25] GAAR, et al. Transparent Pyroelectric Sensors and Organic Field-effect Transistors with Fluorinated Polymers: Steps towards Organic Infrared Detectors, **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, vol.13, n°5, pag. 720-735, 2006.
- [26] LOVINGER, A. J. Polymorphic Transformations in Ferroelectric Copolymers of Vinylidene Fluoride Induced by Electron Irradiation, **Macromolecules**, vol.18, n° 5, pag. 910-918, 1985.
- [27] GIMENES, R. *Síntese e caracterização de compósitos poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno)/titanato de bário para uso em regeneração tecidual guiada*. 2005. 187 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- [28] BENEDETTI, J. E. *Desenvolvimento de compósitos poliméricos visando aplicação em supercapacitores*. 2006. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)- Universidade de São Francisco, Itatiba, 2006.
- [29] SAFARI, A. Novel piezoelectric ceramics and composites for sensor and actuator applications, **Materials Research Innovat**, vol.2, pag. 263-269, 1999.

- [30] DUCHARME, S. et al. Ferroelectric Polymer LangmuirhyphenBlodgett Films for Nonvolatile Memory Applications, **IEEE Transactions on Device and Materials Reliability**, vol.5, pag. 720-735, n°4, 2005.
- [31] CHENG, Z. Y. et al. Electrostrictive poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers, **Sensors and Actuators**, vol.90, pag. 138-147, 2001.
- [32] XU et al. Ferroelectric and electromechanical properties of polyvinylidene fluoride trifluoroethylene chlorotrifluoroethylene terpolymer, **Applied Physics Letters**, vol.78, n° 16, pag. 2360-2362, 2001.
- [33] CHAN, H. L. W. et al. Polarization of thick polyvinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymer films, **Journal Applied Physics**, vol.80, pag. 3982-3991, 1996.
- [34] TAKASHIMA, K. et al. Piezoelectric properties of vinylidene fluoride oligomer for use in medical tactile sensor applications, **Sensors and Actuators A**, vol.144, pag. 90-96, 2008.
- [35] HALL, D. A. Review Nonlinearity in piezoelectric ceramics, **Journal Materials Science**, vol.36, pag. 4575-4601, 2001.
- [36] [http://ferroeletricos.com/images/p013\\_1\\_00.jpg](http://ferroeletricos.com/images/p013_1_00.jpg) acesso em 12/05/2010.
- [37] GAO, L. et al. Crystal structure and properties of  $BaTiO_3 - Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$  ceramic system, **Journal Materials Science**, vol.43, pag. 6267-6271, 2008.
- [38] MANCINI, M. W.; FILHO, P. I. P. Barreiras de potencial mapeadas por microscopia de força atômica em cerâmicas à base de  $BaTiO_3$  dopadas com lantânio, **Cerâmica**, vol.53, pag. 147-152, 2007.
- [39] MOTTA, F. V. et al. Preparation and characterizations of  $Ba_{0,8}Ca_{0,2}TiO_3$  by complex polymerization method (CPM), **Journal of Alloys and compounds**, vol.465, pag. 452-457, 2008.
- [40] TAKENAKA, T. et al. Lead-free piezoelectric ceramics based on perovskite structures, **Journal Electroceram**, vol.19, pag. 259-265, 2007.
- [41] MAZON, T. *Obtenção de PZN com Fase e Microestrutura Controladas*. 1997. 142 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1997.

- [42] HILCZER, B. et al. Dielectric relaxation in ferroelectric PZT-PVDF nanocomposites, **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol.305, pag. 167-173, 2002.
- [43] NEWNHAM, R. E.; SKINNER, D. P.; CROSS, L. E. Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composites, **Materials Research Bull**, vol.3, pag. 525-536, 1978.
- [44] DIAS, C. J.; DAS-GUPTA, D. K. Inorganic Ceramic/Polymer Ferroelectric Composite Electrets, **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, vol.3, n°5, pag. 706-734, 1996.
- [45] KULEK, I. J.; SZAFRANIAK, I.; HILCZER, B.; POLOMSKA, M. Dielectric and pyroelectric response of PVDF loaded with  $BaTiO_3$  obtained by mechanosynthesis, **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol.353, pag. 4448-4452, 2007.
- [46] XIAO, X. et al., Possible magnetic multifunctional nanoplatfoms in medicine, **Medical Hypotheses**, vol.68, pag. 680-682, 2007.
- [47] BAGWE, R. P. et al. Improved Drug Delivery Using Microemulsions: Rationale, Recent Progresso and New horizons, **Critical Reviwes in Therapeutic Drug Carrier Sistems**, vol.18, pag. 77-140, 2001.
- [48] SATARKAR, N. S.; HILT, J. Z. Magnetic hydrogel nanocomposites for remote controlled pulsatile drug release, **Journal of Controlled Release**, vol.130, pag. 246-251, 2008.
- [49] NAIK, S.; CARPENTERA, E. E. Poly (D,L-lactide-co-glycolide) microcomposite containing magnetic iron core nanoparticles as a drug carrier, **Journal of Applied Physics**, vol.103, pag. 07A313-1-07A313-3, 2008.
- [50] LIU, H. et al. One-pot fabrication of magnetic nanocomposite microcapsules, **Materials Letters**, vol.63, pag. 884-886, 2009.
- [51] HONGA, R.Y. et al. Preparation and characterization of  $Fe_3O_4$ /polystyrene composite particles via inverse emulsion polymerization, **Journal of Alloys and Compounds**, vol.476, pag. 612-618, 2009.
- [52] YANG, J. et al. Preparation of poly  $\epsilon$ -caprolactone nanoparticles containing magnetite for magnetic drug carrier, **International Journal of Pharmaceutics**, vol.324, pag. 185-190, 2006.

- [53] MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.
- [54] TAKENAKA, T.; NAGATA, H. Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics, **Journal of the European Ceramic Society**, vol.25, pag. 2693-2700, 2005.
- [55] GANDOLFI, M.G. et al. Apatite formation on bioactive calcium-silicate cements for dentistry affects surface topography and human marrow stromal cells proliferation **Dental Materials**, vol.26, pag. 974-992, 2009.
- [56] ASAKURA, K. et al. Genotoxicity Studies of Heavy Metals: Lead, Bismuth, Indium, Silver and Antimony, **Journal of Occupational Health**, vol.51, pag. 498-512, 2009.
- [57] MAUCZOK, R.; ZASPALIS, V.T. Binder burnout-material-process interaction during sintering of MnZn-ferrites, **Journal of the European Ceramic Society**, vol.20, pag. 2121-2127, 2000.
- [58] LIU, X-M. et al. Preparation and characterization of complex ferrite nanoparticles by a polymer-pyrolysis route, **Journal of Nanoparticle Research**, vol.9, pag. 1041-1046, 2007.
- [59] GAMA, A. M. et al. Efeito das condições de sinterização na microestrutura e nas propriedades magnéticas das ferritas de Mn-Zn, **57º Congresso Anual da ABM - Internacional**, pag. 832-841, 2002.
- [60] VERDIER, T. et al. Characterization of nanocrystalline Mn-Zn ferrites obtained by mechanosynthesis, **Journal of Materials science**, vol.39, pag. 5151-5154, 2004.
- [61] YÁÑEZ-VILAR, S. et al. A simple solvothermal synthesis of  $MFe_2O_4$  (M = Mn, Co and Ni) nanoparticles, **Journal of Solid State Chemistry**, vol.182, pag. 2685-2690, 2009.
- [62] RATH, C. et al. Dependence on cation distribution of particle size, lattice parameter, and magnetic properties in nanosize Mn-Zn ferrite, **Journal of Applied Physics**, vol.91, pag. 2211-2215, 2002.
- [63] CHEN, J. P. et al. Size-dependent magnetic properties of  $MnFe_2O_4$  fine particles synthesized by coprecipitation, **Physical Review B**, vol.54, pag. 9288-9296, 1996.



- [64] UPADHYAY, C. et al. Mossbauer studies of nanosize  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , **Journal of Alloys and Compounds**, vol.326, pag. 94-97, 2001.
- [65] KAMBALEA, R.C. et al. Structural and magnetic properties of  $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) spinel ferrites synthesized by combustion route, **Journal of Alloys and Compounds**, vol.490, pag. 568-571, 2010.
- [66] BHAME, S. D.; JOY, P. A. Tuning of the magnetostrictive properties of  $CoFe_2O_4$  by Mn substitution for Co, **Journal of Applied Physics**, vol.100, pag. 113911-1 - 113911-4, 2006.
- [67] MANGALAJARA, R. V. et al. Characterization of  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  synthesized by flash combustion technique, **Materials Science and Engineering A**, vol.377, pag. 301-205, 2004.
- [68] CHOI, N. H. et al. A Study of Co Substituted Mn-Ferrite,  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$  ( $x = 0,0; 0,5; 1,0$ ), **IEEE Transactions on Magnetics**, vol.45, pag.2554-2556, 2009.
- [69] DIONNE, G. F.; WEST, R. G. Magnetic and dielectric properties of the spinel ferrite system  $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_{2-x}Mn_xO_4$ , **Journal Applied Physics**, vol.61, pag.3868, 1987.
- [70] CAI, N. et al. Dielectric, ferroelectric, magnetic, and magnetoelectric properties of multiferroic laminated composites, **Physical Review B**, vol.68, 224103-1 - 224103-7, 2003.
- [71] BRUGGEMAN, D.A.G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen, **Ann. Physics (Leipzig)**, vol.24, pag.636-679, 1935.
- [72] PURUSHOTHAM, S.; RAMANUJAN, R.V. Thermoresponsive magnetic composite nanomaterials for multimodal cancer therapy, **Acta Biomaterialia**, pag.1-9, 2009.
- [73] JIANGYU LI, J.Y. Exchange Coupling in P(VDF-TrFE) Copolymer Based All-Organic Composites with Giant Electrostriction, **Physical Review Letters**, vol.90, pag. 217601-1 - 217601-4, 2003.
- [74] SHARMA, A.; NAKAGAWA, H.; MIURA, K. A method to prepare a cobalt-carbon composite as a potential magnetic carrier for a drug delivery system, **Carbon**, vol.44, pag.2090-2092, 2006.

- [75] SENYEI, A.; WIDDER, K.; Czerlinsky, G. Magnetic guidance of drug-carrying microspheres, **Journal Applied Physics**, vol.49, pag.3578-3583, 1978.
- [76] LIU, H. et al. One-pot fabrication of magnetic nanocomposite microcapsules, **Materials Letters**, vol.63, pag.884-886, 2009.
- [77] HONG, R. Y. et al. Preparation and characterization of  $Fe_3O_4$ /polystyrene composite particles via inverse emulsion polymerization, **Journal of Alloys and Compounds**, vol.476, pag.612-618, 2009.