



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

**Estudo Da Influência Da Temperatura Na Preparação De Amostras De Poli (Fluoreto De Vinilideno) Dopadas Com Érbio**

**Glauciane Gonçalves Leite**

Dissertação apresentada ao programa de Pós Graduação em Química, da Universidade Federal da Grande Dourados para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão

Dourados-MS

2016

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).**

L533e Leite, Glauciane Gonçalves.

Estudo da influência da temperatura na preparação de amostras de poli (Fluoreto de devinilideleno). / Glauciane Gonçalves Leite. – Dourados, MS : UFGD, 2016.

49f.

Orientador: Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.

1. Matrizes poliméricas. 2. PVDF. 3. Óxido de Érbio. 4. Espectroscopia. I. Título.


**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.**

**©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.**




### Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Estudo da Influência da Temperatura na Preparação de Amostras de Poli(Fluoreto de Vinilideno) Dopadas com Érbio", de autoria de Glauciane Gonçalves Leite, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.




---

Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão (Orientador-UFGD)  
Presidente da Banca Examinadora



---

Profa. Dra. Patrícia Hatsue Suegama  
Membro Examinador (UFGD)



---

Prof. Dr. Fábio Alencar dos Santos  
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 30 de junho de 2016.

*“Dedico esse trabalho à minha família, por todo amor, carinho e paciência comigo. Em especial à minha filha Victoria sempre me dando forças para superar os obstáculos.”*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, acima de tudo agradeço a Deus, pai misericordioso, por estar ao meu lado, por ter me dado forças e iluminado meu caminho para que eu concluísse mais essa etapa da minha vida.

Agradeço especialmente ao professor Dr. Evaristo Alexandre Falcão, pela orientação e compreensão durante a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Eriton Rodrigo Botero pela coorientação, ensinamentos, incentivo e apoio.

Ao professor Dr. Fabio Alencar dos Santos pela dedicação, apoio, ensinamentos e discussão dos resultados.

À professora Dra. Patrícia Hatsue Suegama pelo apoio, incentivo e amizade.

Agradeço à minha preciosa filha Victoria que me motivou para resistir ao mestrado e buscar um futuro melhor.

A meus pais Alcides e Cleuditi pelo apoio, confiança e carinho. Pelo cuidado com minha preciosa Victoria nos momentos em que estive ausente.

Aos meus irmãos Gleiciane, Almir, Taiane e Paulo pela paciência ao me tolerarem nessa importante etapa de minha vida, e principalmente pelo carinho com minha preciosa nos momentos em que estive ausente.

Agradeço ao Rudson pelas aulas de inglês, pelo apoio e incentivo.

Aos amigos do Grupo de Óptica Aplicada (GOA), Eliene, Simone, Nicele, Giulyane, Danilo, Higor, Hebert e Flavio pela preciosa colaboração, por sofrerem e vibrarem comigo e, principalmente, pela amizade.

Em especial minhas amigas Pâmela, Alyne, Silviane e Geisilaine pelo apoio, incentivo e pela preciosa amizade de sempre.

À Fundect pelo apoio financeiro.

A todos vocês, muito obrigada!

## LISTA DE ABREVIATURAS

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

**Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**- Óxido de Érbio

**DMF** - Dimetilformamida

**α** - Alfa

**β** - Beta

**δ** - Delta

**γ** - Gama

**P**- Polarização

**E** - Campo elétrico aplicado

**Os** - Polarização de saturação

**Pr** - Polarização remanescente

**Ec** - Campo coercitivo

**T**- Temperatura

**P**- Pressão

**E** - Campo elétrico

**FTIR** - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

**Abs** – Absorbância.

**E<sub>gap</sub>**– Energia de Gap

## LISTA DE TABELA

**Tabela 1** - Modos vibracionais característicos do PVDF.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Representação da histerese da polarização (P) de um material ferroelétrico típico em função do campo elétrico aplicado (E) (adaptado da referência).....	12
<b>Figura 2</b> - PVDF semicristalino mostrando cristais lamelares com segmento normal.....	13
<b>Figura 3</b> – Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na forma $\alpha$ .....	14
<b>Figura 4</b> – Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na forma $\beta$ .....	15
<b>Figura 5</b> – Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na $\gamma$ .....	15
<b>Figura 6</b> - Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na forma $\delta$ .....	16
<b>Figura 7</b> –Representação dos processos de cristalização e interconversão das diferentes fases cristalinas do PVDF (T = temperatura; P = pressão e E = campo elétrico).....	17
<b>Figura 8-</b> Diagrama de energia do $\text{Er}^{3+}$ .....	19
<b>Figura 9</b> – Diagrama de energia simplificado do $\text{Er}^{3+}$ , mostrando os processos de conversão de frequência por (a) absorção do estado excitado e (b) transferência de energia.....	19
<b>Figura 10</b> - Espectrofotômetro usado nas medidas de FT-IR dos compósitos PVDF/ $\text{Er}_2\text{O}_3$ .....	23
<b>Figura 11-</b> Espectrofotômetro usado nas medidas de UV-Vis dos compósitos PVDF/ $\text{Er}_2\text{O}_3$ .....	24
<b>Figura 12</b> - Fluorímetro Portátil usado nas medidas de fluorescência dos compósitos PVDF/ $\text{Er}_2\text{O}_3$ .....	24
<b>Figura 13</b> - Espectro de FT-IR dos filmes do Érbio, PVDF e dos compósitos PVDF/ $\text{Er}_2\text{O}_3$ a (A) 50 °C, (B) 90 °C e (C) 120°C.....	27, 28 e 29
<b>Figura 14</b> –Fração de fase $\beta$ dos filmes de PVDF/ $\text{Er}_2\text{O}_3$ a 50, 90 e 120°C.....	31
<b>Figura 15</b> – Espectro de absorção UV-Vis do PVDF/ $\text{Er}_2\text{O}_3$ a (A) 50 °C, (B) 90 °C e (C)120°C.....	33 e 34
<b>Figura 16</b> –Energia de Gap ( $E_{\text{gap}}$ ) do PVDF/ $\text{Er}_2\text{O}_3$ a 50, 90 e 120°C.....	35
<b>Figura 17</b> -Espectro de Fluorescência do PVDF/ $\text{Er}_2\text{O}_3$ a (A) 50 °C, (B) 90 °C e (C)120°C.....	37 e 38
<b>Figura 18</b> - Espectro de Fluorescência do PVDF puro a 50, 90 e 120°C.....	40

**Figura 19** – Espectro de fluorescência variando a temperatura de 30 até 160 °C do PVDF puro a 50, 90 e 120 °C..... 41

**Figura 20** – Espectro de fluorescência variando a temperatura de 30 até 160 °C do PVDF e dos compósitos PVDF/Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 50, 90 e 120 °C..... 42 e 43



## RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo da influência da temperatura e concentração de óxido de érbio em três amostras de Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) cristalizadas a 50, 90 e 120 °C. Para tanto foram preparados filmes de PVDF puro e dopados com óxido de érbio ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ). Neste sentido, para melhor entendimento dos efeitos causados pela adição do dopante nas propriedades estruturais e ópticas da matriz polimérica, os filmes de PVDF e seus compósitos foram preparados nas seguintes concentrações: 0,5; 1; 2; 5; 10 e 20% (m/m) e caracterizados por FT-IR. Das medidas de FT-IR foi estimada a porcentagem relativa de fase  $\beta$  e a incorporação do dopante na matriz polimérica. Para caracterização das propriedades ópticas foram usadas as técnicas de absorção molecular no UV-Vis, espectroscopia óptica de Fluorescência (FL) e Fluorescência em função da temperatura. Os resultados de absorção para todas as temperaturas de cristalização utilizadas demonstraram mudanças nas intensidades das bandas de absorção que refletem na banda de energia. Essa variação de energia indica uma possível alteração na cristalinidade dentro da matriz polimérica. Das medidas de espectroscopia de fluorescência foi observado que a adição do dopante em diferentes temperaturas de cristalização nos compósitos, apresentam mudanças significativas, na emissão do PVDF. Foi observada ainda uma diminuição nas intensidades das bandas da emissão do PVDF em função da temperatura, o qual se deve a ferroeletricidade do material, em que a variação da temperatura afeta a ferroeletricidade, diminuindo sua polarização por consequência diminuindo a fluorescência do material. Esse resultado é muito importante do ponto de vista tecnológico, pois além de demonstrar que o PVDF pode ser utilizado como matriz hospedeira para elementos terras raras, ratifica a existência de uma relação direta da fluorescência com a ferroeletricidade do polímero.

**Palavras-chave:** Matrizes Poliméricas; PVDF; Óxido de Érbio; Espectroscopia;

## ABSTRACT

The present presents the study of the influence of temperature and concentration in three samples of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) crystallized at 50, 90 and 120°C. By this way were prepared pure PVDF film and erbium oxide doped ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ). In this sense, for Better understanding of the effects caused by the addition of doping on structural and optical properties of polymer matrix, PVDF films and their composites were prepared on the following concentrations 0.5; 1; 2; 5; 10 and 20% (m/m) and characterized by FT-IR. The FT-IR it was estimated the relative percentage of  $\beta$  phase and the incorporation of doping in polymer matrix. For characterization of optical properties were used the techniques of the UV-Vis molecular absorption, molecular optical spectroscopy drive of fluorescence (FL) and fluorescence experience as a temperature function. The absorption results for all temperatures of crystallization used have demonstrated changes in intensities of absorption bands which reflect in the band of energy, this energy variation indicates a possible level change on crystallinity within the polymer matrix. Fluorescence spectroscopy measures of it was observed that the addition of doping in different crystallization temperatures in composites, significant changes in the emission of PVDF. It also was observed a decrease in the intensity of the emission bands of the PVDF temperature, which is due to the material of ferroelectricity, where the temperature variation affectson it, decreasing their polarization consequently decreasing of the polymer fluorescence. This result is very important from the point of view of technology, as well as show the PVDF can be used as host matrix for rare earthelements, shows the existence of a direct relationship with fluorescence polymeriron-electricity.

Keywords: Polymeric Matrix; PVDF; Erbium oxide; Spectroscopy;

## SUMÁRIO

<b>1.INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2. OJETIVOS</b> .....	14
2.1. Objetivos Gerais .....	14
2.2. Objetivos Específicos .....	14
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	15
3.1 Materiais Ferroelétricos .....	15
3.2 Poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF .....	16
3.3. Óxido de Érbio.....	21
3.4. Técnicas espectroscópicas .....	23
3.4.1 Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	23
3.4.2. Espectroscopia de Absorção Ultravioleta e visível (UV-Vis) .....	24
3.4.3. Espectroscopia de Fluorescência .....	24
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	25
4.1. Materiais .....	25
4.2. Método de obtenção dos filmes .....	25
4.3. Caracterizações .....	26
4.3.1. Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) .....	26
4.3.2. Espectroscopia de Absorção Ultravioleta visível (UV-Vis) .....	26
4.3.3. Espectroscopia de Fluorescência .....	27
<b>5.RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	28
5.1.Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	28
5.2 Ultravioleta e visível (UV-VIS).....	34
5.3 Espectroscopia de Fluorescência .....	38
5.4 Fluorescência em função da temperatura.....	42
<b>6.CONCLUSÃO</b> .....	45
<b>7.PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	46
<b>8. REFERÊNCIAS</b> .....	47

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os polímeros vêm atraindo grande interesse no cenário científico e tecnológico, pois se fazem cada vez mais presentes em substituição às matérias primas chamadas de clássicas como metais, cerâmicas, vidros, madeira e tecidos <sup>[1]</sup>.

Desde a síntese dos primeiros polímeros sintéticos no século XX, essa substituição ganhou força proporcionando uma evolução dessa classe de materiais com vasta gama de propriedades, levando à uma capacidade de igualar ou até mesmo superar o desempenho do material clássico, como vidro, cerâmica, madeira e metais <sup>[2]</sup>. Essa alternativa trouxe ainda a vantagem na obtenção, de fácil processamento, por ser produzido em larga escala, apresentando baixo custo e facilitando a dopagem com outros materiais <sup>[1]</sup>.

Polímeros são grandes moléculas (macromoléculas) formadas por partes menores, os meros, que se repetem por ligações covalentes. Macromoléculas e polímeros apresentam conceitos semelhantes: todo polímero é uma macromolécula, mas nem toda macromolécula é um polímero. Ambos se referem às moléculas de pesos moleculares elevados. No entanto, os polímeros apresentam unidades repetitivas, constituídas geralmente por carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e silício, ou seja, átomos leves <sup>[3]</sup>. As ligações que se repetem recebem o nome de monômeros, são definidas como micro moléculas aptas a reagir entre si formando cadeias, através de uma reação conhecida como polimerização.

Para que ocorra a polimerização são necessários que o monômero possua ao menos dois grupos reativos para formação de uma cadeia, além de exigir geralmente o uso de substâncias iniciadoras de reação e catalisadores <sup>[4]</sup>.

Na classe dos polímeros se destaca o Poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF, material de estudo desse trabalho. É um polímero formado pela reação de adição do monômero fluoreto de vinilideno ( $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ ). Essa disposição espacial simétrica dos átomos de hidrogênio e flúor ao longo da cadeia atribuída polaridade do material, que influencia as suas propriedades piro e piezoelétrica <sup>[5]</sup>.

O PVDF apresenta grande interesse científico e tecnológico, uma vez que consegue combinar as características de um plástico com as de um elemento piezoelétrico e piroelétrico, além de apresentar excelente processabilidade, resistência mecânica, ópticas, térmicas, altamente resistentes ao ataque de produto químico, leveza, moldabilidade e baixo custo de

produção <sup>[6]</sup>. É flexível, possui baixa densidade, e facilmente produzido na forma de filmes finos, com cristalinidade entre 45 e 60%, e polimorfo, cristalizando-se em pelo menos quatro fases estruturais distintas denominadas de fases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  <sup>[7; 8]</sup>.

Das quatro fases cristalinas do PVDF, a fase  $\alpha$  é a mais comum, fácil de ser obtida e sua importância está relacionada às excelentes propriedades mecânicas. A fase  $\beta$  é mais desejável devido suas atividades piezo e piroelétricas, ou seja, possui melhores propriedades eletroativas, para aplicações tecnológicas, como sensor, atuador e transdutor <sup>[9]</sup>.

Nesse sentido, com intuito de melhorar as características ópticas do polímero, íons terras raras têm sido amplamente utilizados como dopantes, por apresentarem fluorescência em diferentes faixas do espectro eletromagnético. O polímero PVDF, e seus compósitos foram estudados em conjugação com óxido de érbio. A dopagem do PVDF com este íon terra-rara, na forma de óxido, pode alterar as suas propriedades ópticas, podendo ser utilizado como fonte de luz de estado sólido para fins de iluminação, como LEDs, luz branca <sup>[10]</sup>. Recentemente, materiais dopados com íons terras-raras foram empregados na fabricação de dispositivos eletroluminescentes. Quando comparados com outros materiais, estes íons possuem elevada eficiência quântica, além de apresentarem bandas de emissão estreitas, o que é bastante adequado para a fabricação de displays multicoloridos <sup>[9]</sup>.

O PVDF tem recebido importante atenção devida suas propriedades óticas, ainda pouco exploradas na literatura. Porém, para ter interesse óptico é necessário que o PVDF apresente transparência na região visível do espectro eletromagnético <sup>[11]</sup>.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivos Gerais**

Síntese e caracterização do polímero PVDF dopado com Oxido de Érbio ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ), em diferentes temperaturas, buscando a obtenção de compósitos poliméricos transparentes e com características fotônicas, assim como avaliar a influência de absorção e emissão do dopante na região do visível, com vistas às aplicações em dispositivos ópticos.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Preparar filmes transparentes de Poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF dopados com  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , em diferentes proporções massa/massa a partir de cristalização por solução, em diferentes temperaturas a 50, 90 e 120 °C;
- Verificar a incorporação do dopante na matriz polimérica e os efeitos causados sobre as fases cristalinas do PVDF utilizando a técnica de espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).
- Estudar as características ópticas e espectroscopias dos filmes, utilizando as técnicas de espectroscopia UV-Vis, Espectroscopias de Fluorescência e Espectroscopia de Fluorescência em função da temperatura.

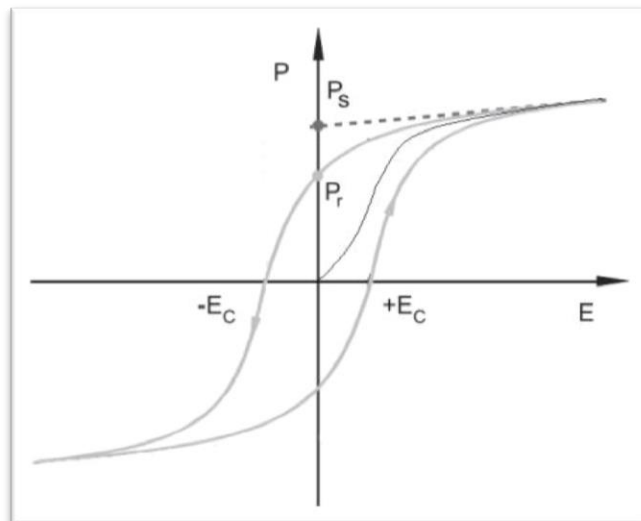
### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Materiais Ferroelétricos

Materiais ferroelétricos possuem polarização espontânea em certo intervalo de temperatura na ausência de um campo elétrico externo e à pressão isotrópica. Já na presença de um campo elétrico externo é possível reverter orientação do dipolo que são conhecidos como chaveamento ferroelétrico. Deste modo, em condições adequadas, esses momentos de dipolos elétricos espontâneos, podem ser agrupados aleatoriamente em regiões chamadas domínios ferroelétricos, os quais são separados pelo que se conhece como parede de domínio. Através da aplicação de um campo elétrico externo, com intensidade inferior ao campo de ruptura dielétrica, leva esta aleatoriedade a uma minimização da energia total do sistema, podendo alinhar esses domínios ferroelétricos em determinadas direção do campo elétrico <sup>[12]</sup>.

O gráfico característico de polarização por campo elétrico aplicado, como mostra a figura 1, conhecido como laço de histerese, mostra exatamente uma polarização em materiais ferro elétricos remanescente, algo que num cristal normal não seria observado <sup>[13]</sup>.

**Figura 1-** Representação da histerese da polarização (P) de um material ferroelétrico típico em função do campo elétrico aplicado (E) (adaptado da referência) <sup>[13]</sup>.



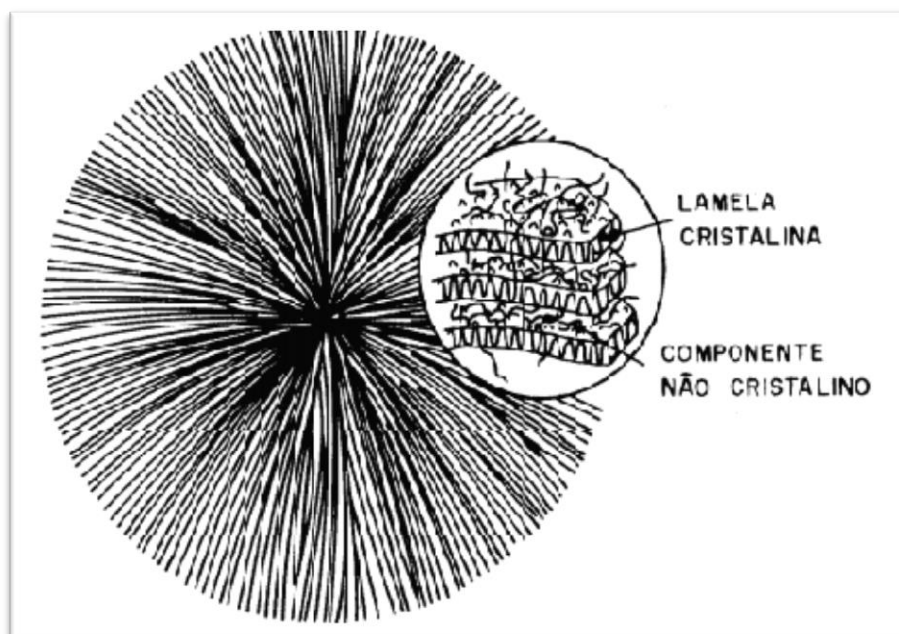
Nos materiais ferroelétricos a aplicação do campo elétrico alinha os domínios em sua direção em função da intensidade do campo, até que atinja um valor de polarização constante em relação ao campo elétrico, conhecida como polarização de saturação ( $P_s$ ). Alguns domínios retornam à posição original, com a remoção do campo elétrico externo, contudo, a

maioria dos domínios permanece alinhada, o que gera uma polarização remanescente (Pr). Aplicando-se um campo elétrico externo, com sentido contrário ao vetor polarização, pode-se inverter a direção da polarização dos domínios ferroelétricos. Quando a intensidade do campo seja suficiente para anular a polarização do material, o campo elétrico externo é então chamado de campo coercitivo ( $E_c$ ) [13;14]. Esta possibilidade de orientação do eixo polar justifica o uso dos materiais ferroelétricos em inúmeras aplicações tecnológicas, tais como em moduladores eletro-óticos e memória ferroelétrica [15;16].

### 3.2 Poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF

O PVDF é um polímero semicristalino formado por unidades repetidas  $(-H_2C-CF_2-)_n$  podendo apresentar pelo menos quatro fases estruturais distintas, identificadas por  $\alpha, \beta, \gamma$  e  $\delta$ , cristalizadas em uma estrutura esferulítica que são constituídas por um conjunto de lamelas que durante a cristalização crescem radialmente a partir de um centro comum, como observa-se na Figura 2 [17].

**Figura 2** - PVDF semicristalino mostrando cristais lamelares com segmento normal a lamela [17].

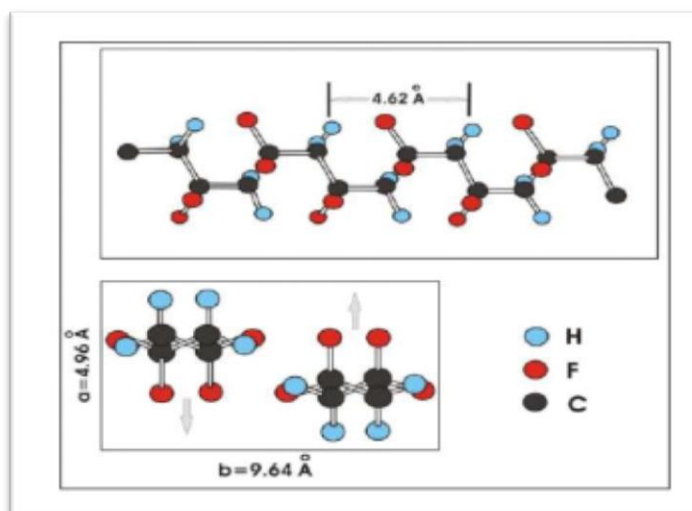


Das quatro fases cristalinas principais do PVDF, a fase  $\alpha$  é caracterizada pela estrutura cristalina ortorrômbica e com característica apolar, formando-se a partir do arrefecimento moderado ou rápido do fundido, também sendo formada a partir da evaporação de solvente. As cadeias estão dispostas em configuração trans-gauche (TGTG') de forma helicoidal, que



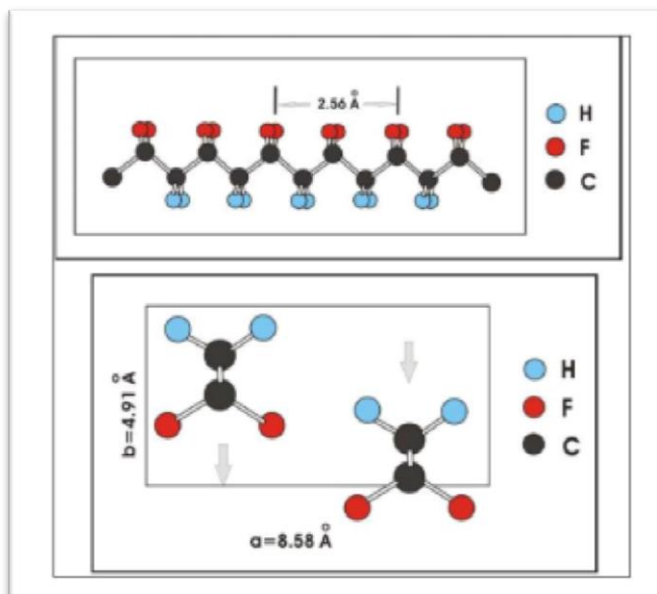
permite maior afastamento entre os átomos de flúor. Torna-se apolar por seu empacotamento das cadeias originarem momentos dipolares paralelos opostos, representados na Figura 3<sup>[18;19;20]</sup>.

**Figura 3** – Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na forma  $\alpha$  <sup>[20]</sup>.



A fase  $\beta$ , se caracteriza pelas ligações zigzague planar, formada pelas ligações trans-trans (TT) na cadeia principal. Normalmente é obtida a partir do estiramento controlado da fase alfa. Trata-se de uma fase polar, com célula unitária ortorrômbica, na qual os átomos de flúor estão dispostos do lado oposto aos átomos de hidrogênio, como representado na Figura 4<sup>[18;19]</sup>, com um pequeno desvio causado pela deflexão de ligações carbono-flúor adjacente. Sendo a mais desejável sob o ponto de vista tecnológico para aplicações como sensor, atuador e transdutor, por possuir maior concentração de polarização espontânea (Ferroeletricidade) <sup>[9; 21]</sup>

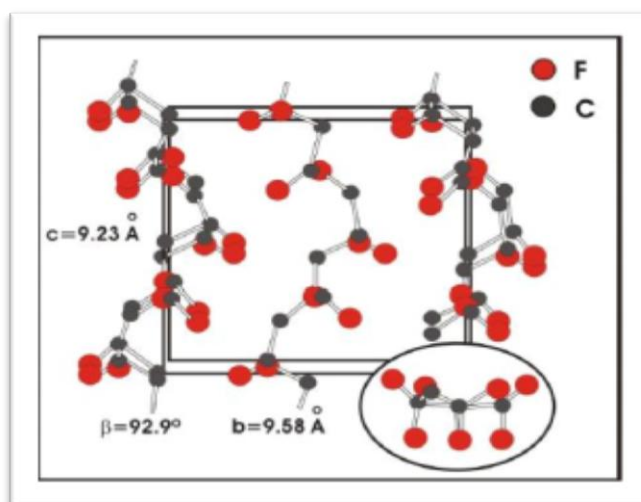
**Figura 4** – Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na forma  $\beta$  [18;19].



Esta fase apresenta acentuadas propriedades piezoelétricas e piroelétricas decorrentes do dipolo formado pela orientação dos átomos de flúor, tornando-a bastante estudada para aplicações em tecnologia, na forma de sensores, transdutores e atuadores poliméricos [22].

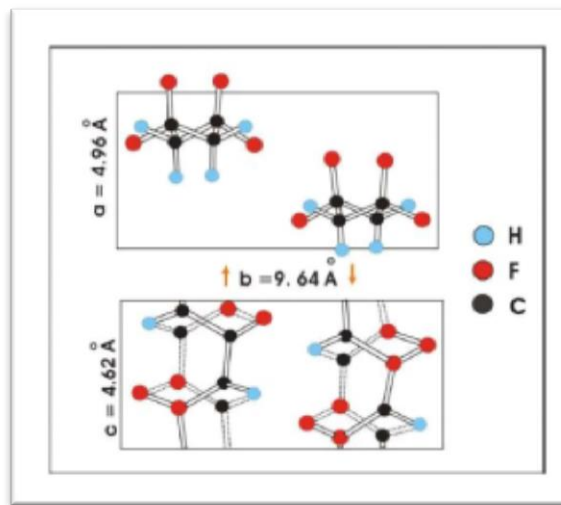
A fase  $\gamma$  pode ser obtida a partir da cristalização do polímero em solução ou do fundido, em temperaturas superiores a 155°C. Essa fase é caracterizada pela presença de ligações gauche, intercaladas com três ligações trans (TTTGTTTG) propiciando a formação de célula unitária de estrutura monoclinica com característica polar, representadas na Figura 5 (com hidrogênios omitidos) [22].

**Figura 5** – Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na  $\gamma$  [22].



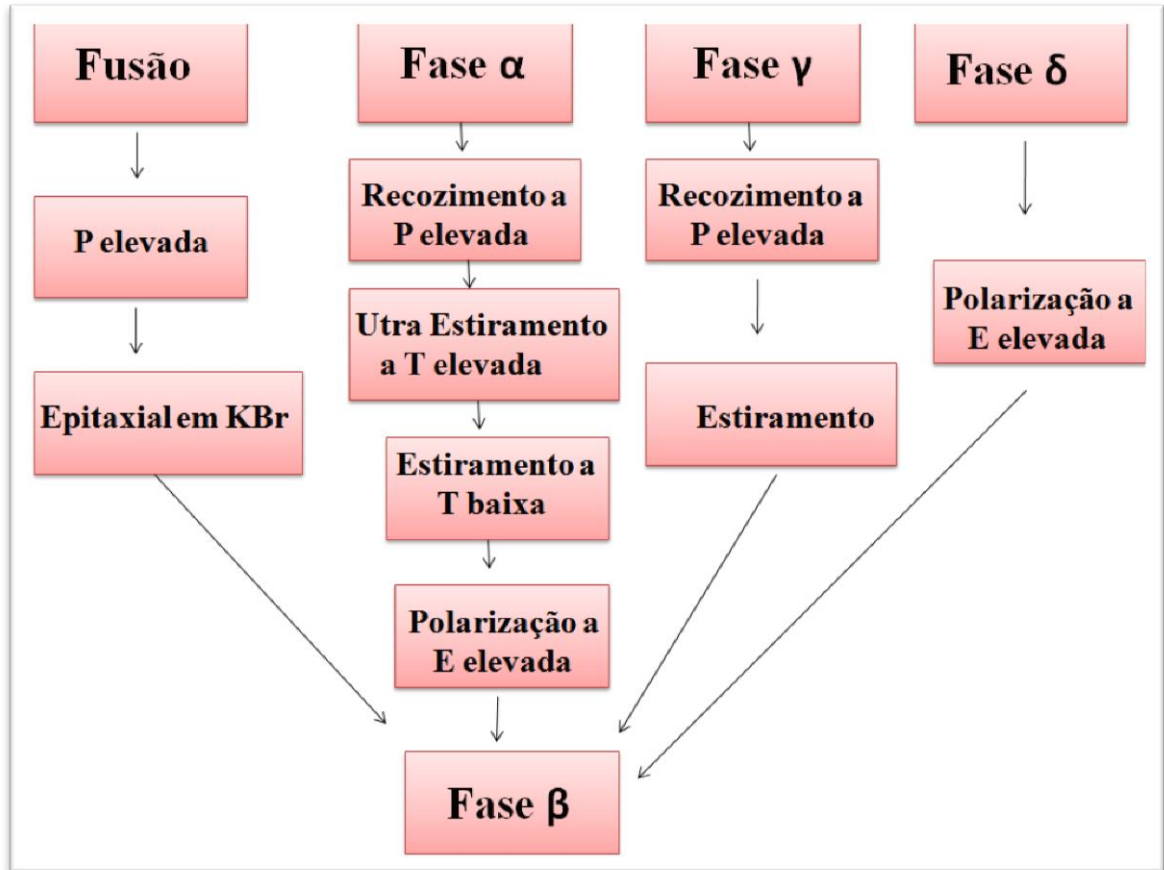
Por fim, a fase  $\delta$  pode ser obtida quando da exposição da fase alfa a um intenso campo elétrico, que induz a inversão dos dipolos elétricos das cadeias organizadas na fase alfa, formando uma versão polarizada desta. Isso lhe confere estrutura conformacional idêntica à da fase alfa (TGTG'), com diferenças na forma como ocorre o empacotamento das cadeias, formando célula unitária ortorrômbica, representada na Figura 6 [18, 19, 23].

**Figura 6** - Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na forma  $\delta$  [23].



Como visto, polímeros de PVDF podem ser obtidos em quatro formas cristalinas, sendo que é possível a conversão entre as fases sob determinadas condições [24]. Nesse trabalho, almejando aplicações futuras na área da ferroeletricidade, pretende-se obter polímeros majoritariamente cristalizados na fase  $\beta$  pelo método de solução, pois apresenta ser a mais economicamente viável [25]. A Figura 7 ilustra vários processos para a cristalização e interconversão que levam à obtenção da fase  $\beta$  do PVDF.

**Figura 7**–Representação dos processos de cristalização e interconversão das diferentes fases cristalinas do PVDF (T = temperatura; P = pressão e E = campo elétrico) <sup>[26]</sup>.



A fim de melhorar as características associadas ao polímero, uma aplicação interessante tem chamado a atenção dos pesquisadores, a adição de íons terras raras na matriz polimérica, pois permite que o mesmo seja utilizado como diodo emissor de luz (LED) para geração de luz branca <sup>[27]</sup>. Nesse sentido, íons terras raras tem sido utilizados na fabricação de dispositivos eletroluminescentes, quando comparados com outros materiais. Estes íons possuem elevada eficiência quântica além de apresentarem estreitas bandas de emissão <sup>[9]</sup>.

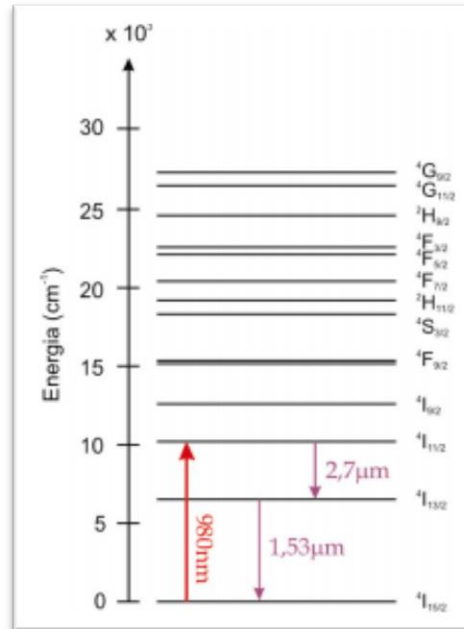
### 3.3. Óxido de Érbio

Os íons terras raras como érbio são preenchidos sucessivamente caracterizados pelo antepenúltimo nível energético  $4f$ . Assim como o lantânio elemento que precede esta série, possui configuração eletrônica, estrutura do xenônio  $5d^1 6s^2$  supõe que há o preenchimento, sucessivo com 14 elétrons  $f$ , do cério ao lutécio. Pelo emprego dos 2 elétrons  $s$  e de 1 elétron  $d$ , pode-se esperar a formação de íons trivalentes. Os terras raras são distintas pelos estados de oxidação (+II) e (+III) encontrados na maioria deles <sup>[10]</sup>.

Materiais dopados com óxido de érbio têm atraído atenção considerável devido às suas potenciais aplicações em optoeletrônica, como amplificadores ópticos, dispositivos laser, ou diodo emissores de luz <sup>[28]</sup>. Érbio é um íon com propriedades eletrônicas e ópticas, em que geralmente leva o estado de carga trivalente com configuração eletrônica  $[Xe] 4f^{11}$ . Por ter a camada  $4f$  parcialmente preenchida eletronicamente blindada pelas camadas  $5s^2 5p^6$ , tem característica de ser protegido da matriz circundante <sup>[29]</sup>. Materiais dopados com de óxido de érbio são fontes de luz adequadas para aplicações em comunicações ópticas. Em particular, é bem conhecido na transição em região do verde ( $^4S_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) <sup>[30]</sup>.

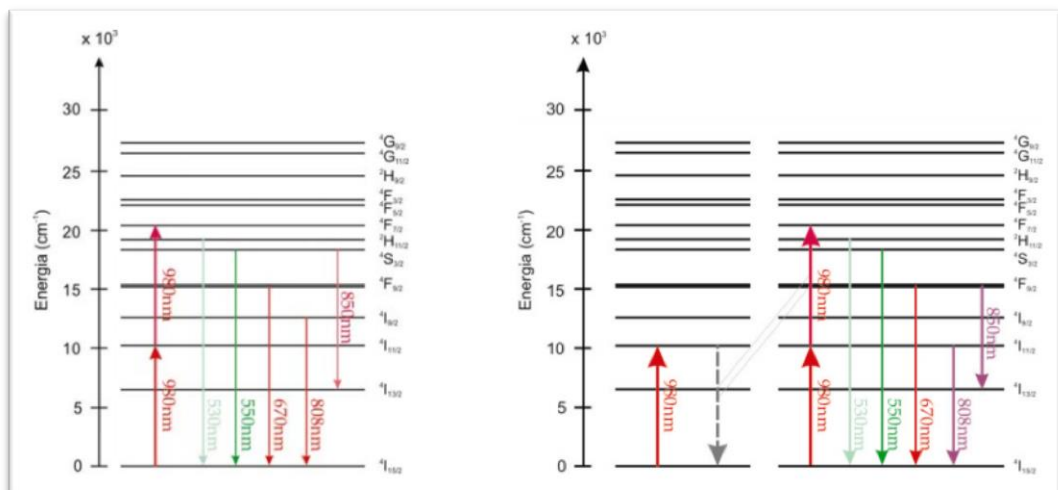
A figura 8 refere-se ao diagrama do érbio, observa-se as emissões em 1,5 e 2,7  $\mu\text{m}$  as quais são representadas respectivamente pelas transições  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ . O nível  $^4I_{15/2}$  corresponde ao estado fundamental <sup>[31]</sup>. A transição correspondente ao 1,5  $\mu\text{m}$  oferece a possibilidade de aplicações tecnológicas interessantes em telecomunicações. Já na transição em 2,7  $\mu\text{m}$ , o érbio oferece uma possibilidade para aplicações em aparelhos médicos hospitalares, devido a sua banda de absorção ter proximidade com uma das bandas de absorção da molécula de água <sup>[32]</sup>.

**Figura 8** - Diagrama de energia do Érbio [32].



A Figura 9 mostra o diagrama de energia do érbio simplificado, indicando o mecanismo de conversão de frequência por absorção do estado excitado por transferência de energia, quando bombeado por uma radiação de 980 nm. Onde o mecanismo de absorção do estado excitado é predominante em amostras com baixas concentrações do dopante [32], dado que em altas concentrações há um efeito de saturação do dopante.

**Figura 9** – Diagrama de energia simplificado do érbio, mostrando os processos de conversão de frequência por (a) absorção do estado excitado e (b) transferência de energia [32].



### 3.4. Técnicas espectroscópicas

Permitem estudar os comportamentos de espalhamento, emissão ou absorção de radiação eletromagnética por átomos ou moléculas, através de diferentes regiões do espectro. Esta radiação eletromagnética abrange uma gama de comprimentos de onda compreendidos desde as ondas de rádio até os raios- $\gamma$ . As energias das moléculas interagem com as ondas eletromagnéticas, mudando não apenas o resultado de transições eletrônicas, assim como as transições entre seus estados vibracionais e rotacionais. As transições eletrônicas, normalmente são situadas na região do ultravioleta ou visível, já as mudanças vibracionais ocorrem na região do infravermelho e as rotacionais na região de micro-ondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo. A espectroscopia molecular é empregada tanto na investigação estrutural, quanto para monitorar variações de concentração em estudos cinéticos <sup>[10]</sup>.

#### 3.4.1 Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) possui um diferencial devido ao uso de um dispositivo óptico chamado de interferômetro que mede as frequências de infravermelho simultaneamente. Por meio desta técnica o dispositivo oferece algumas vantagens sobre os espectrômetros dispersivos como maior velocidade e sensibilidade na realização da medida, maior intensidade no detector, calibração automática, não há luz dispersa e não há aquecimento <sup>[33]</sup>.

O FT-IR é muito utilizado em caracterização de polímeros, como exemplo, na determinação dos grupos funcionais, monitoramento de reações envolvendo oxidação, degradação, enxertia entre outros <sup>[34; 35]</sup>. Outra vantagem da técnica é que o mesmo adquire um interferograma em poucos segundos, podendo assim, coletar dezenas de interferogramas da amostra em um pequeno intervalo de tempo. Levando a um aumento da razão sinal-ruído o que permite a obtenção de espectros <sup>[36; 37]</sup>.

Esta técnica também foi de grande valia para quantificar o teor de fase  $\beta$  na amostra utilizando as bandas em  $840\text{ cm}^{-1}$  característico de fase  $\beta$  e  $763\text{ cm}^{-1}$  característico de fase  $\alpha$ , conforme a equação 1 <sup>[38; 39]</sup>.

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

Em que  $F_\beta$  é a fração de fase  $\beta$ ,  $abs_\beta$  é absorvância de fase  $\beta$ , e  $abs_\alpha$  é absorvância de fase  $\alpha$ .

### 3.4.2. Espectroscopia de Absorção Ultravioleta e visível (UV-Vis)

A espectroscopia de absorção UV-Vis é muito aplicada para a identificação e determinação de inúmeras espécies orgânicas e inorgânicas, possibilitando a visualização da presença dos constituintes do composto em análise. É utilizada no estudo das propriedades eletrônicas de diferentes materiais, e da estrutura de bandas, proporcionando informações relevantes sobre as transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução <sup>[10]</sup>.

### 3.4.3. Espectroscopia de Fluorescência

A espectroscopia de fluorescência envolve a obtenção de um espectro de emissão, pela varredura em uma determinada faixa de comprimentos de onda quando uma amostra é irradiada com um comprimento de onda de excitação fixo. Dessa maneira, registra o sinal de emissão em um único comprimento de onda, onde o espectro é obtido pela varredura nos diferentes comprimentos de onda de excitação <sup>[40;41]</sup>.

A fluorescência ocorre através da transição  $\pi^* \rightarrow \pi$  (entre orbital pi anti-ligante – orbital pi ligante) e em menor escala  $\pi^* \rightarrow n$  (entre orbital pi anti-ligante – orbital não-ligante), em moléculas relativamente rígidas e ricas em elétrons  $\pi$  (como no caso das moléculas aromáticas), contendo ou não heteroátomos em sua cadeia principal. Vale ressaltar alguns fatores que afetam a fluorescência, como a presença de grupos substituintes na molécula, assim como temperatura, pH, solvente e a presença de outras espécies que podem ter um intenso efeito na fluorescência de uma substância, afetando não somente a velocidade dos processos não-radioativos, mas também influenciar na natureza e a energia relativa do estado excitado de menor energia. Deste modo, após serem promovidas para o estado excitado e antes do retorno para o estado fundamental, as moléculas rapidamente se reorientam em torno da molécula. Logo, a energia relativa do estado excitado após a fluorescência pode ser significativamente diferente do que era durante o processo de absorção. Na fluorescência as transições comuns  $\pi - \pi^*$ , a molécula no estado excitado é mais polar e tem caráter mais básico do que quando ela se encontra no estado fundamental <sup>[42]</sup>.



## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1. Materiais**

O solvente empregado nas sínteses foi à dimetilformamida (DMF) com grau de pureza de 99,8% da marca VETEC. O Poli (fluoreto de vinilideno) ou simplesmente PVDF (Solef 11010/1001) foi fornecido por Solvay Solexis e utilizado na forma de pó, sem qualquer purificação. O Óxido de érbio utilizado foi da marca Sigma- aldrich, com grau de pureza de 99,8 %.

### **4.2. Método de obtenção dos filmes**

Para a obtenção dos filmes foi preparada uma solução de PVDF em DMF na concentração de 80 mg/mL, utilizando-se agitação magnética por 60 minutos em temperatura ambiente. O mesmo processo foi realizado na preparação da solução dissolução de óxido de érbio ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) em DMF na concentração de 30,8 mg/mL. Após o preparo das soluções alíquotas da solução polimérica e alíquotas da solução do dopante foram pipetadas e transferidas para tubos de ensaio com as respectivas concentrações do dopante em solução 0; 0,5; 1; 2; 5; 10 e 20% em massa. Tal mistura foi agitada em um Vortex (BiomiXer, QL- 901) por 1 minuto para homogeneização. Em seguida as alíquotas foram transferidas para placas de Petri e submetidas a tratamento térmico de 50 °C por 1h, 90 e 120°C por 5 horas em estufa, para retirada do solvente e formação dos filmes.

### 4.3. Caracterizações

#### 4.3.1. Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A figura 10 representa a imagem de um espectrofotômetro modelo FT-IR - 4100, Jasco Corporation, o qual foi realizado as medias de FT-IR a temperatura ambiente, com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , 250 varreduras por medida e região espectral de  $4000$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ . Os materiais foram analisados diretamente, pois já estavam na forma de filmes. Deste modo as medidas foram utilizadas para avaliar, principalmente, os modos vibracionais referente às fases estruturais do PVDF, a fim de se verificar a formação das diferentes fases cristalinas e amorfas da matriz polimérica.

**Figura 10** - Espectrofotômetro usado nas medidas de FT-IR dos compósitos PVDF/ $\text{Er}_2\text{O}_3$ .



#### 4.3.2. Espectroscopia de Absorção Ultravioleta visível (UV-Vis)

A figura 11 representa à foto do espectro de absorção o qual foram realizadas as análises dos compósitos, um espectrofotômetro de UV-Vis da marca Varian Cary 50. As medidas de absorção foram feitas no intervalo de comprimento de onda ( $\lambda$ ) de  $200$  a  $800\text{ nm}$ .

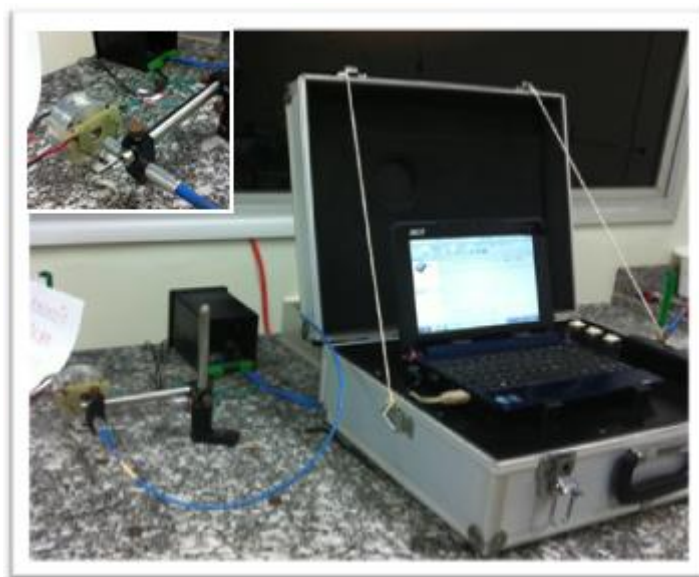
**Figura 11** - Espectrofotômetro usado nas medidas de UV-Vis dos compósitos PVDF/Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



#### **4.3.3. Espectroscopia de Fluorescência**

As medidas de fluorescência, e fluorescência em função da temperatura de 30 á 160 °C foram realizadas em um espectro fluorímetro portátil composto por laser operando em 405 nm, um monocromador (USB 2000 FL/ Ocean Optics), uma fibra do tipo em "Y" e um computador portátil, como observado na foto da figura 12, o *inset* da imagem mostra o forno onde foram realizadas as medidas. Deste modo foi utilizada para avaliar principalmente a influência dos dopantes no espectro de emissão da matriz polimérica. As medidas dos filmes, inclusive o dopante foram analisados em estado sólido.

**Figura 12** – Fluorímetro Portátil usado nas medidas de fluorescência dos compósitos PVDF/Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

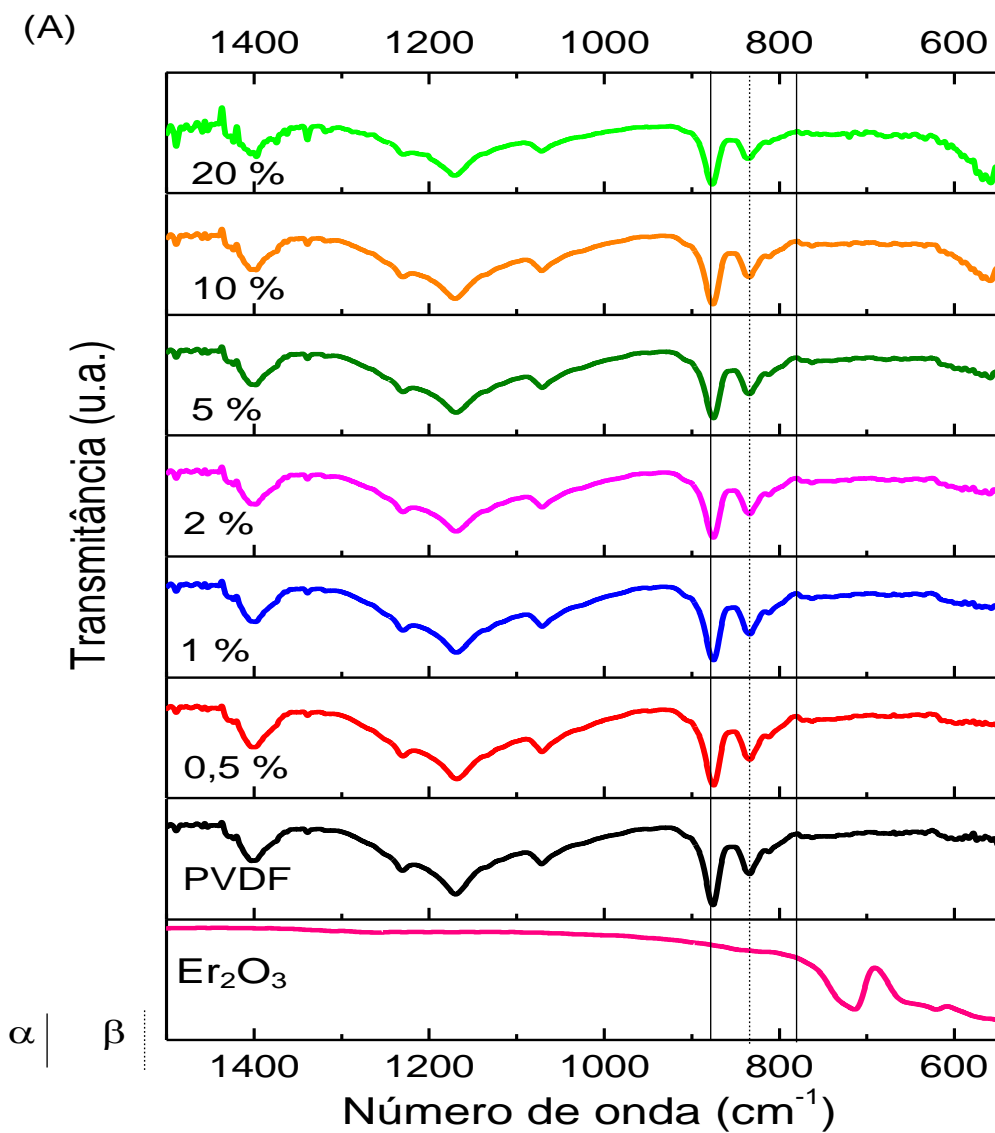
### 5.1. Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

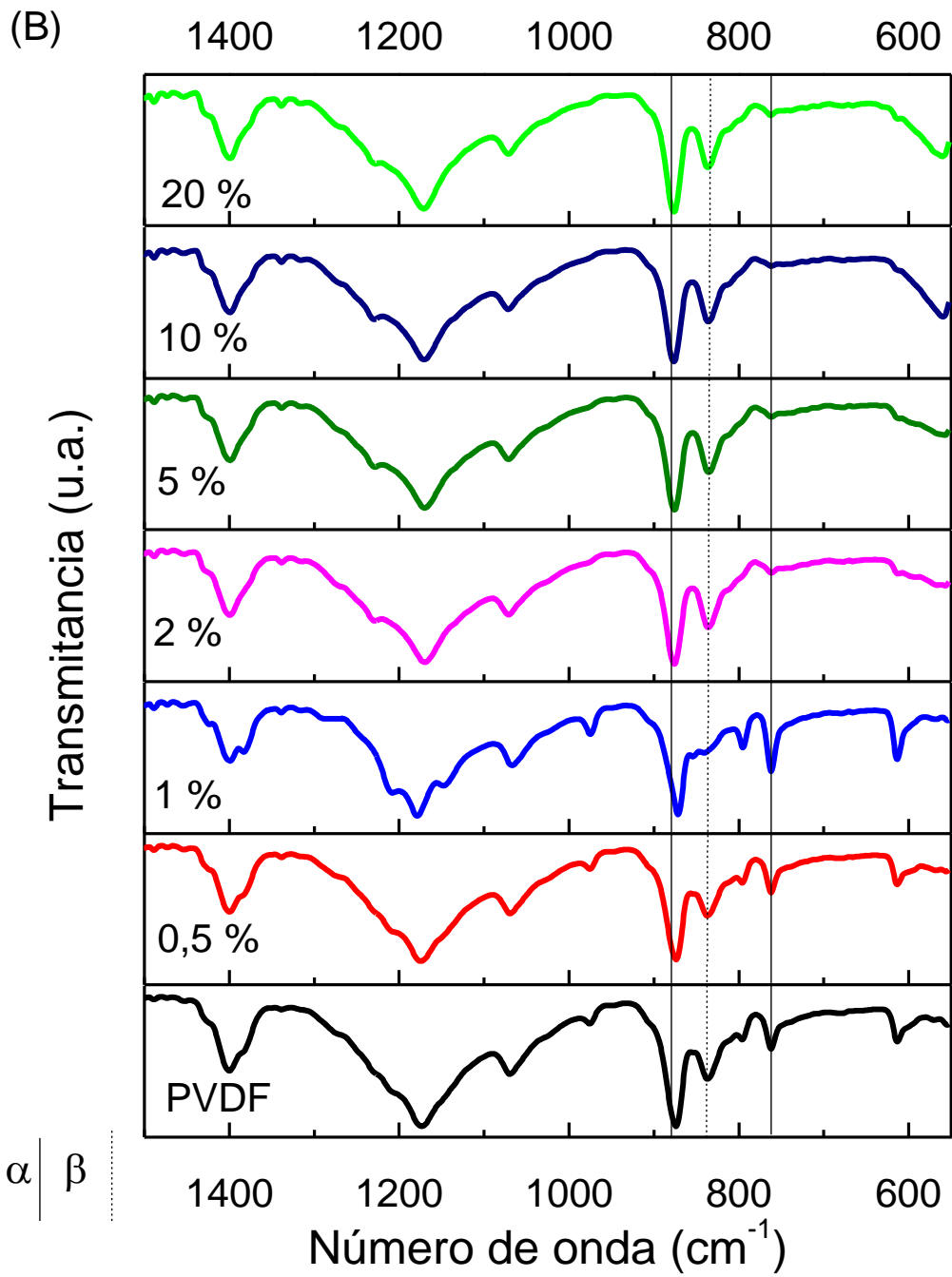
O espectro de infravermelho do óxido de érbio puro (na forma de pó) e dos filmes cristalizados a 50, 90 e 120 °C do PVDF e dos compósitos a base de PVDF/Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são representados nas Figuras 13 (A), (B) e (C) respectivamente. As medidas foram realizadas para verificação da incorporação do dopante na matriz polimérica como para analisar os efeitos causados pelo mesmo ponto de vista estrutural.

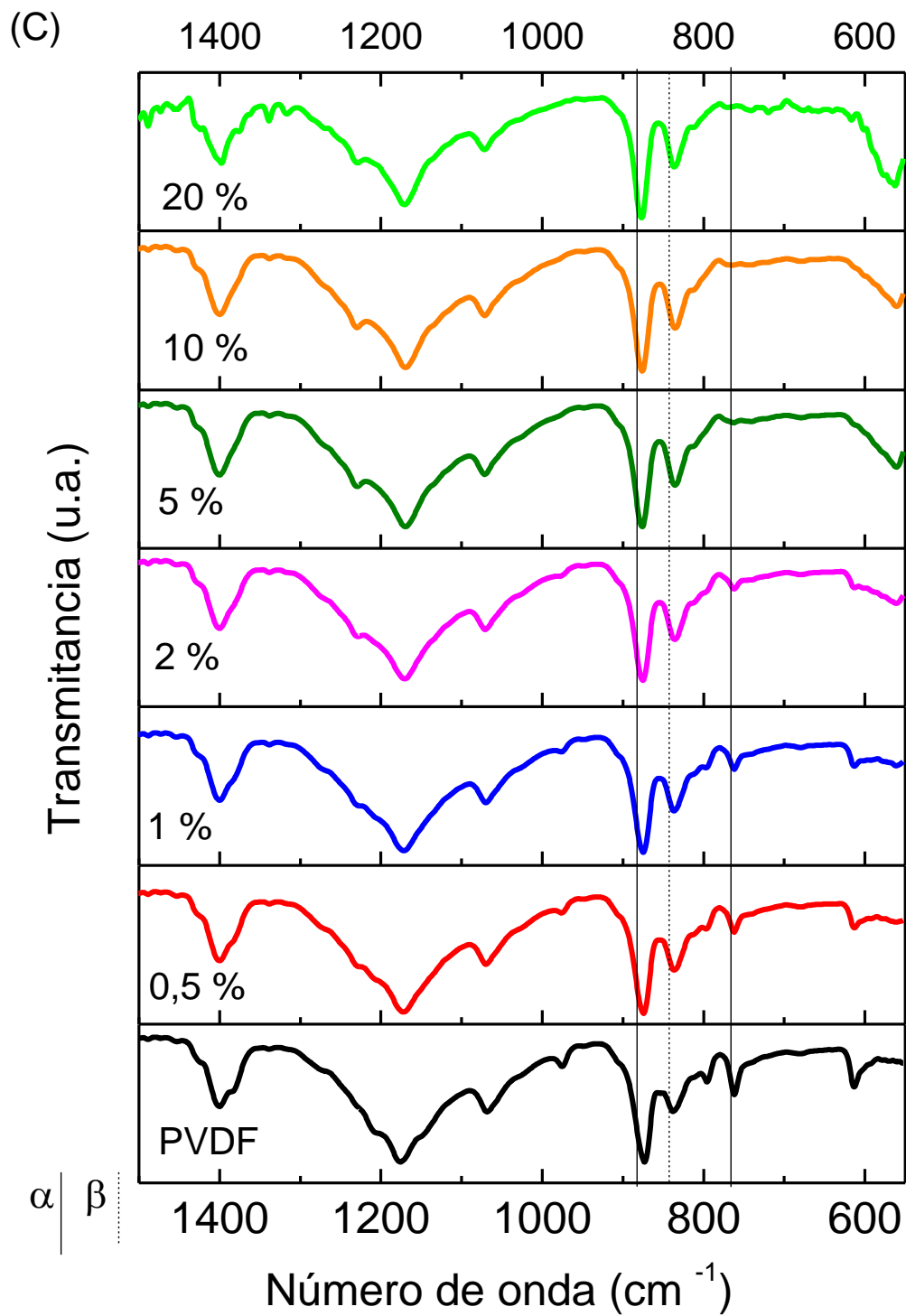
No espectro de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> figura 13 (A) é evidente uma banda próxima a região de 655 cm<sup>-1</sup>, que não pode ser observada em nenhum compósito, devido apresentarem baixa intensidade de absorção em relação à matriz polimérica. Nos filmes dos compósitos são evidentes as bandas vibracionais em 530, 612, 763 e 792 cm<sup>-1</sup> características de fase  $\alpha$  [38;50; 43] e as bandas nas regiões de 510, 838, 877, 1060, 1177, 1398 e 1400 cm<sup>-1</sup>, características de fase  $\beta$  [50; 44; 45; 46; 47], que se encontram detalhados na tabela 1. As bandas características da parte amorfa do PVDF encontram-se na região de 600 e 880 cm<sup>-1</sup>, é observado nos espectros em todos os compósitos, o que evidencia a baixa cristalinidade inerente ao processo de síntese pela rota química.

Em todas as temperaturas de cristalização foi possível identificar picos referentes apenas às fases do PVDF, o que significa que não houve formação de fases indesejadas devido à adição do dopante. Porém ao adicionar o dopante nota-se uma alteração na banda referente à fase  $\beta$  em relação à fase  $\alpha$ , em diferentes temperaturas de cristalização, o qual será discutido na figura 14.

**Figura 13** - Espectro de FT-IR dos filmes do Érbio, PVDF e dos compósitos PVDF/Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a (A) 50 °C, (B) 90 °C e (C) 120°C.







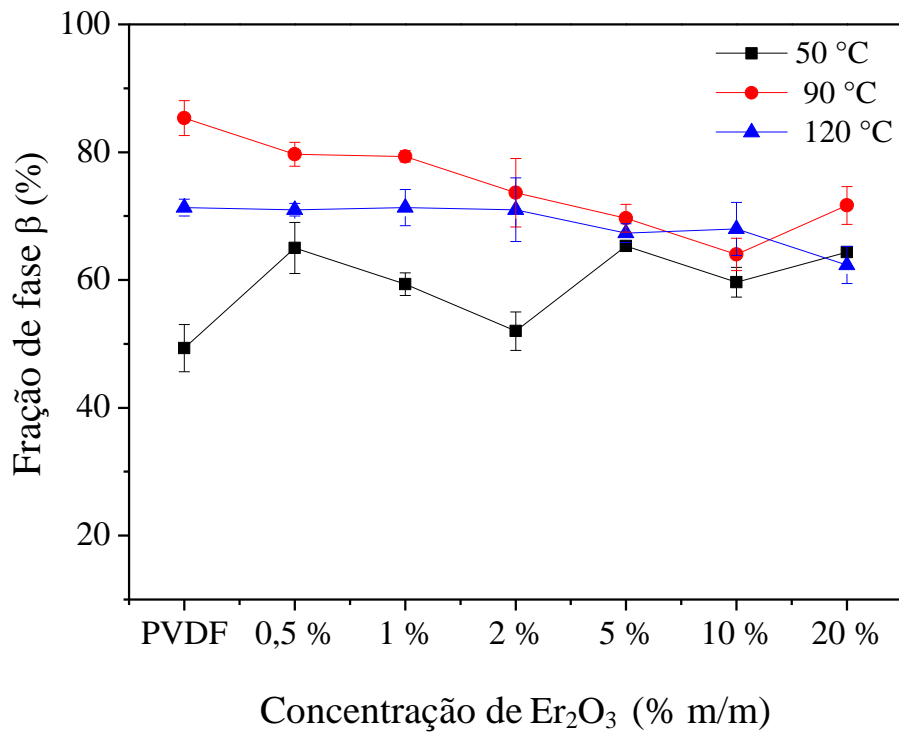
Através da caracterização por FT-IR foi possível quantificar as fases cristalinas do material,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , [48; 49]. Na tabela 1 são apresentadas as bandas características principais com respectivos modos vibracionais referentes às fases cristalinas do PVDF, para os espectros de infravermelho dos compósitos a 50, 90 e 120 °C [38; 50].

**Tabela 1** - Modos vibracionais característicos do PVDF.

<b>Banda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fase</b>	<b>Grupo e modo vibracional</b>
510	$\beta$	Deformação CH <sub>2</sub>
530	$\alpha$	Deformação CF <sub>2</sub>
612	$\alpha$	
763	$\alpha$	Deformação CF <sub>2</sub> e deformação no esqueleto
792	$\beta$	Balanço CH <sub>2</sub>
838	$\beta$	Balanço CH <sub>2</sub>
877	$\alpha$	Balanço CH <sub>2</sub>
950	$\alpha$ e/ou $\gamma$	Deformação CH fora do plano
976	$\beta$	Deformação CH fora do plano
1060	$\beta$	Balanço CH <sub>2</sub>
1177	$\beta$	Balanço CH <sub>2</sub>
1232	$\beta$ e/ou $\gamma$	CH e Balanço CH <sub>2</sub>
1398	$\beta$	Balanço CH <sub>2</sub>
1400	$\beta$	Balanço CH <sub>2</sub>



**Figura 14**–Fração de fase  $\beta$  dos filmes de PVDF/  $\text{Er}_2\text{O}_3$  a 50, 90 e 120°C.



Conforme a figura 14 os compósitos foram caracterizados por FT-IR, a fim de se atribuir as vibrações moleculares como a natureza das ligações e diferentes grupos funcionais de cada filme e determinar as fases cristalinas do PVDF. Para se observar a fração de fase  $\beta$  em relação à fase  $\alpha$  realizou-se o cálculo da concentração desta fase de acordo com a equação (1) <sup>[38]</sup>, através da deconvolução dos picos em torno de 763 e 840  $\text{cm}^{-1}$  <sup>[51; 52]</sup>.

Nota-se que a baixa temperatura de cristalização 50 °C, a variação de fase  $\beta$  tende a apresentar um pequeno aumento, seguida de um decréscimo, os valores dessa fase ficaram em torno de 60 %, em função da adição de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  na matriz polimérica. Enquanto que para temperatura de cristalização de 90 °C os valores de fração de fase  $\beta$  apresentaram uma estimativa de aproximadamente 80 %, tendendo a uma diminuição com o aumento da concentração do dopante. É interessante notar que os compósitos cristalizados a 120 °C apresentaram valores de fração de fase  $\beta$  de 71 % e manteve parcialmente constante com a adição do dopante, obtendo valores superiores aos dos compósitos de 50 °C.

Ao comparar os espectros relativos às temperaturas de cristalização dos filmes de PVDF, observam-se variações na formação de fase  $\beta$ , as quais se devem provavelmente, por ocorrer uma alteração no tamanho dos esferulitos da matriz polimérica em diferentes temperaturas de cristalização, outra hipótese, pode estar relacionada à quantidade relativa de

fase  $\beta$  do material, ou seja, a ferro eletricidade. Os filmes cristalizados à 90°C mostrou ser uma temperatura favorável para obter a formação dessa fase, com visto na literatura <sup>[53]</sup>.

## 5.2 Ultravioleta e visível (UV-VIS)

As medidas de absorção UV-Vis foram realizadas a fim de verificar a presença e os efeitos causados pela adição de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, assim como a influência da temperatura na matriz polimérica. Para melhor interpretação dos resultados experimentais, os espectros foram normalizados pela espessura utilizando a Lei de Beer-Lambert <sup>[54]</sup>, logo se pôde determinar o coeficiente de absorção através do cálculo em função da frequência de fótons pela equação (2) onde:

$$\alpha = 2,303 \frac{A}{d}$$

em que  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $A$  é a absorbância e  $d$  é a espessura da amostra <sup>[55]</sup>.

Através dos *insets* da figura 15 (A), (B) e (C) observa-se os valores da energia de gap ( $E_{gap}$ ), do PVDF puro a 50, 90 e 120 °C a partir da extrapolação da reta representada pela cor vermelha. Para se obter o espectro da energia de Gap utilizou-se o cálculo a partir da dependência do coeficiente de absorção por meio da equação (3) onde:

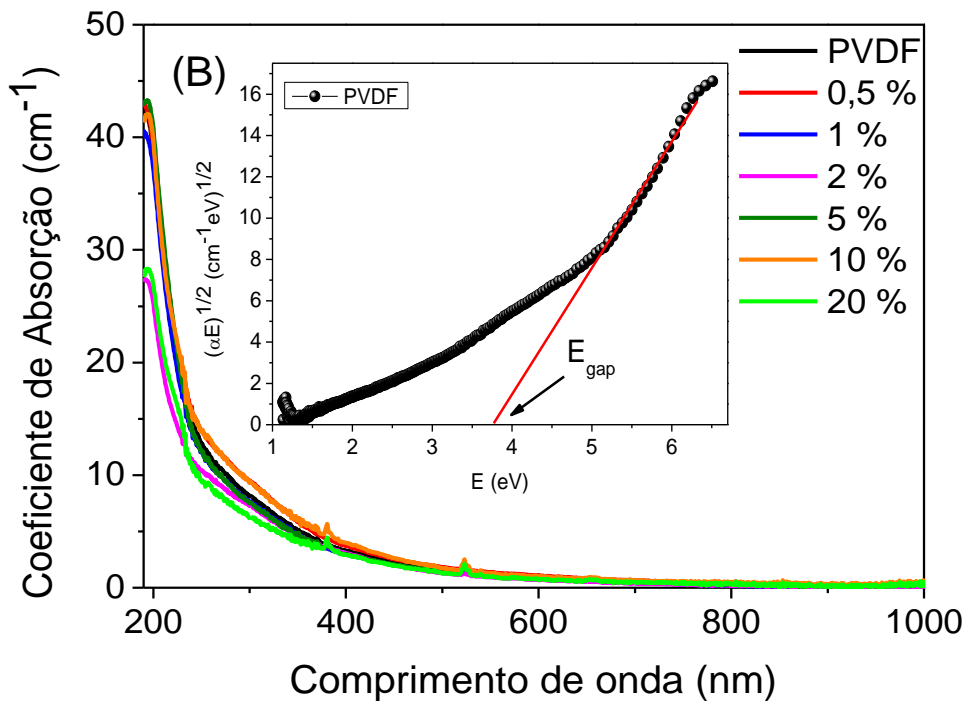
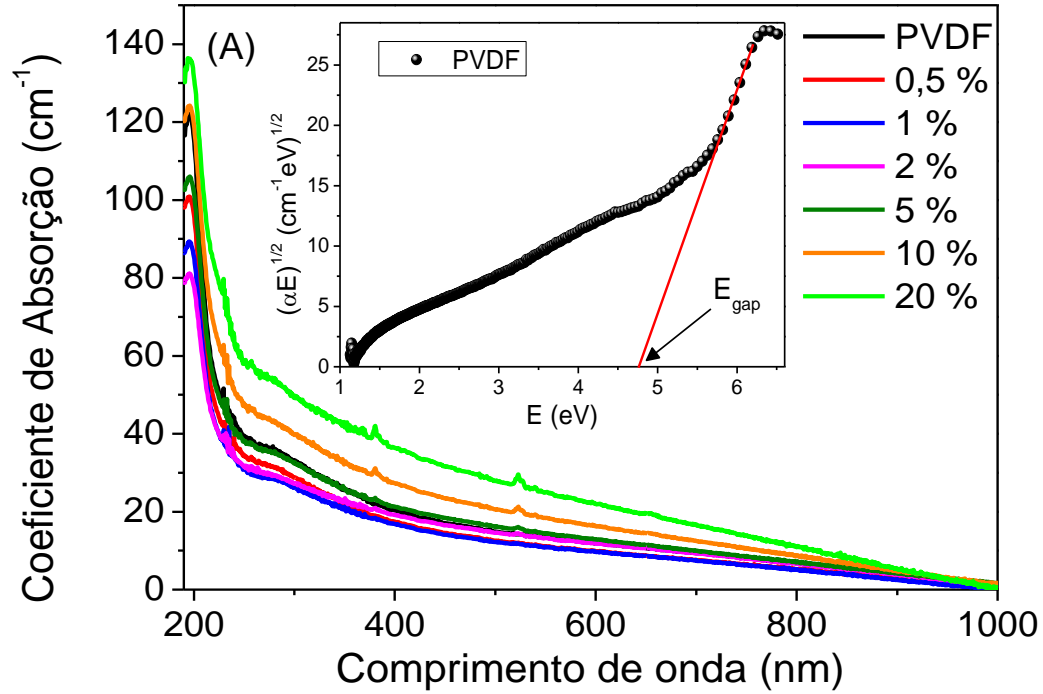
$$E_{gap} = h\nu - \left(\frac{\alpha h\nu}{B}\right)^{1/2}$$

em que  $h$  é constante de Planck,  $\nu$  é a frequência de fótons e  $B$  é uma constante <sup>[55; 56]</sup>. Os cálculos foram realizados em todas as temperaturas de cristalização, em todas as amostras, onde os valores estão representados no gráfico 16.

Deste modo podem-se analisar os espectros de absorção das figuras 15(A) a 50 °C, (B) a 90 °C e (C) a 120 °C dos filmes de PVDF dopados com Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O espectro do PVDF puro curva em preto apresenta uma banda de absorção característica do polímero, com intensidade de absorbância próxima a 200 e 300 nm, as quais podem estar associadas à transição eletrônica que ocorre em fluorocarbonetos (F-C), não evidencia absorção em comprimento de onda mais elevado <sup>[55]</sup>. Nota-se um deslocamento das bandas de absorção com adição do dopante na matriz polimérica em todas as temperaturas de cristalização avaliada. A figura 15 (A) apresenta maior absorção nos filmes, quando comparadas com as figuras 15 (B) e (C) as quais apresentam menor intensidade de absorção em relação ao PVDF, essas mudanças nas

intensidades de absorção refletem na banda de energia <sup>[55; 57]</sup>, o qual pode estar relacionado à formação de fase  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF. Para todas as temperaturas de cristalização utilizadas os filmes com maior concentração de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  10 e 20 % apresentam picos de absorção próximos às regiões de 380 e 525 nm que estão associadas transições ( $^4I_{15/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$ ) e ( $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ ), respectivamente <sup>[58;59]</sup>.

**Figura 15** – Espectro de absorção UV-Vis do PVDF/ Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a (A) 50 °C, (B) 90 °C e (C) 120°C.



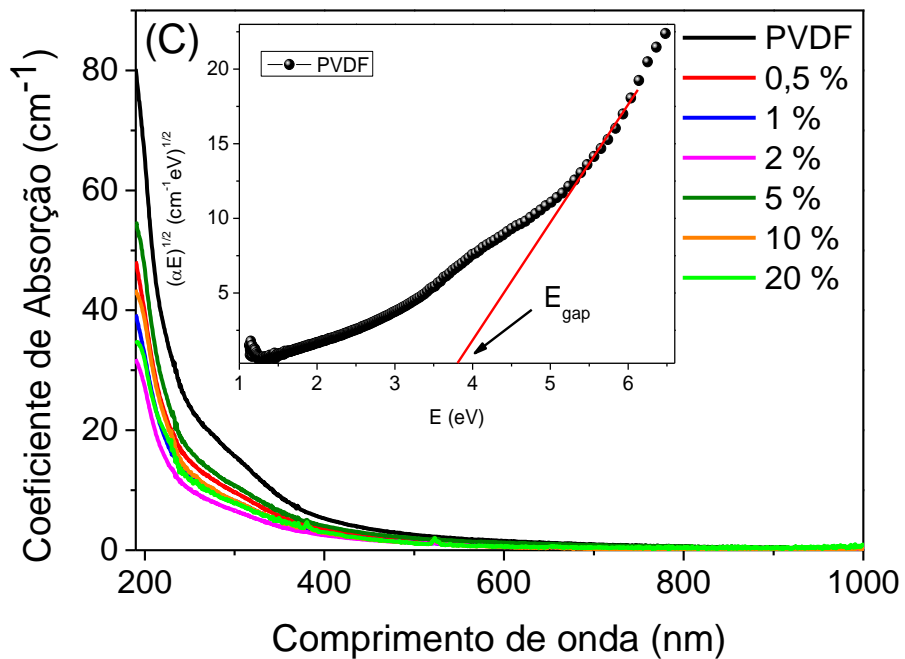
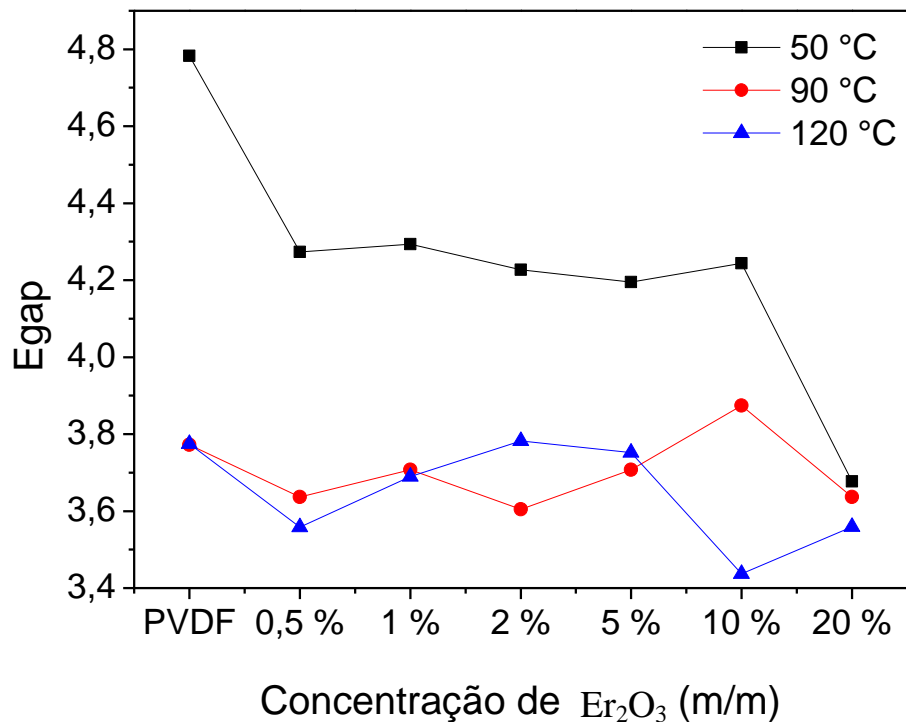


Figura 16–Energia de Gap ( $E_{gap}$ ) do PVDF/  $Er_2O_3$  a 50, 90 e 120°C.



A figura 16 apresenta o espectro dos valores da energia através da banda gap, dos filmes de PVDF e dos compostos PVDF/ $Er_2O_3$  a 50, 90 e 120 °C. Observa-se uma variação

no valor da energia de gap para o PVDF puro correspondente a 4,783; 3,772 e 3,775 eV em diferentes temperaturas de 50, 90 e 120 °C respectivamente, como observado nos insetos da figura 15. Nota-se também que os valores da energia de gap dos compósitos a 90 °C apresentam-se parcialmente constantes. Já os filmes cristalizados em 120 °C possui um pequeno aumento, seguida de um decréscimo. No entanto, os valores são próximos ao comparar com os compósitos cristalizados a 50 °C, que apresentam maiores valores de energia gap, porém o PVDF puro apresenta valor da energia de gap maior que seus compósitos, os quais se mantiveram parcialmente constante com adição do dopante. Uma suposição para essas variações de energia surge devida uma provável alteração na cristalinidade dentro da matriz polimérica [49; 51]. Outra possibilidade está relacionada ao modo de preparo das amostras [55; 56; 57], assim como à quantidade relativa de fase  $\beta$  do material, como observado nas medidas de FT-IR.

### 5.3 Espectroscopia de Fluorescência

As figuras 17 (A), (B) e (C) correspondentes a 50, 90 e 120 °C apresentam os espectros de fluorescência com excitação em 405 nm. Para melhor interpretação dos resultados experimentais, os espectros foram normalizados através do cálculo da área do pico de máxima intensidade, a fim de avaliar a intensidade das bandas.

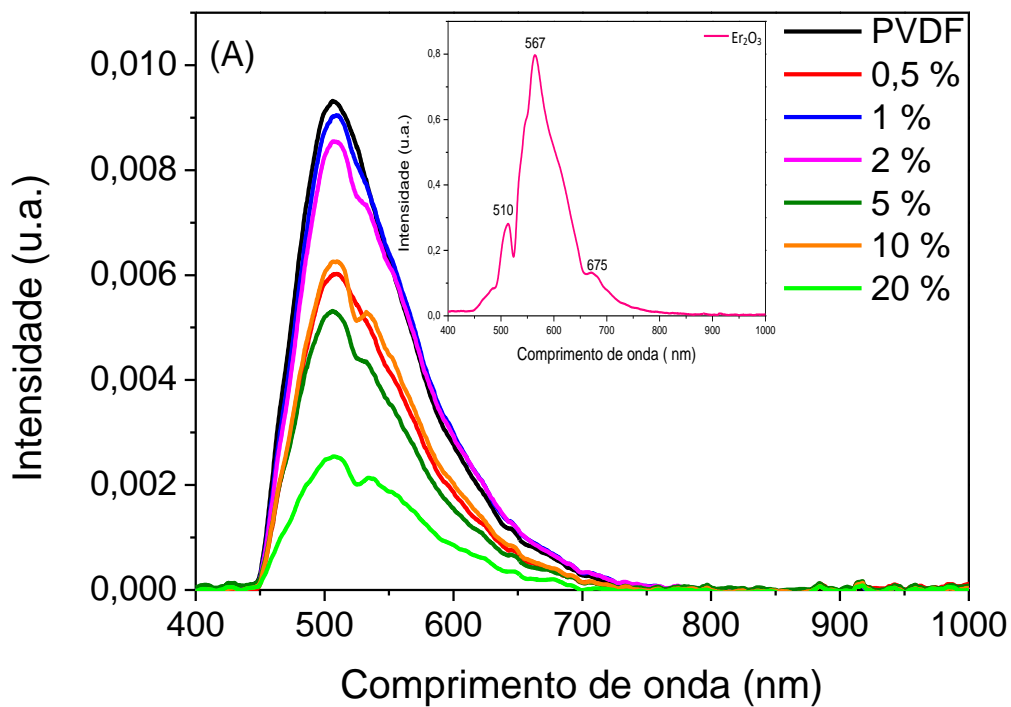
Por meio dos *insets* nas figuras observam-se bandas localizadas em torno de 510, 567 e 670 nm, correspondente a  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ ,  $^2H_{9/2} \rightarrow ^4S_{13/2}$  e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  associadas às transições do  $Er_2O_3$ , de acordo com a literatura [57; 60]. Em especial o Érbio é bem conhecido na transição em região do verde [30]. Deste modo, após a inserção do dopante na matriz polimérica foi possível observar a presença de dois picos próximos a 510 e 531 nm, correspondentes a  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  e  $^4S_{13/2} \rightarrow ^2I_{15/2}$ , em todas as temperaturas de cristalização avaliada [58; 30].

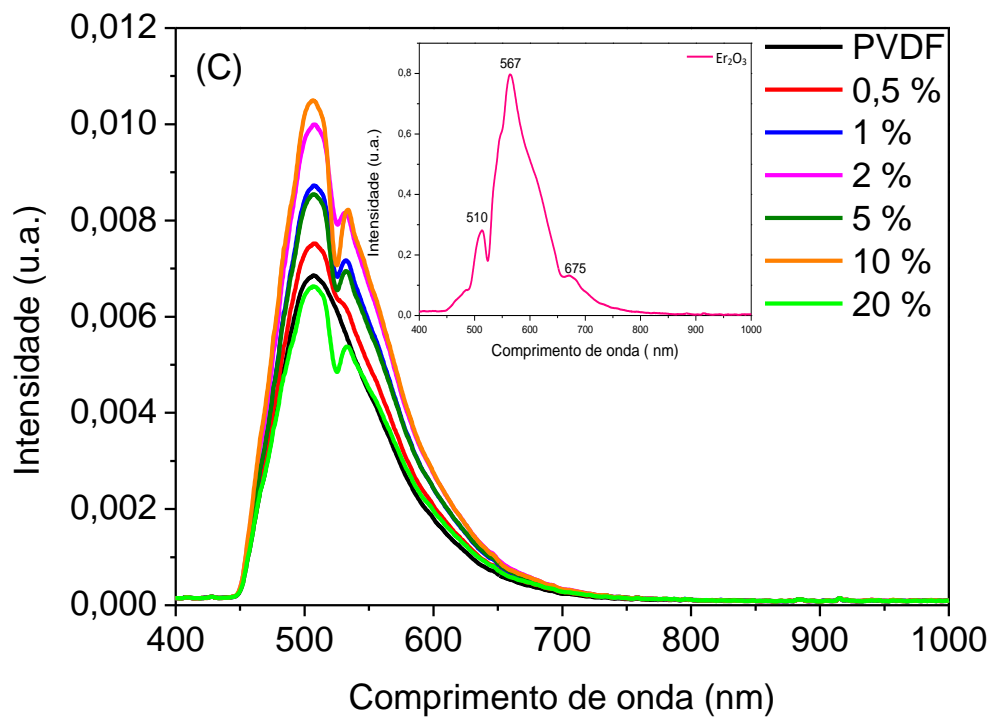
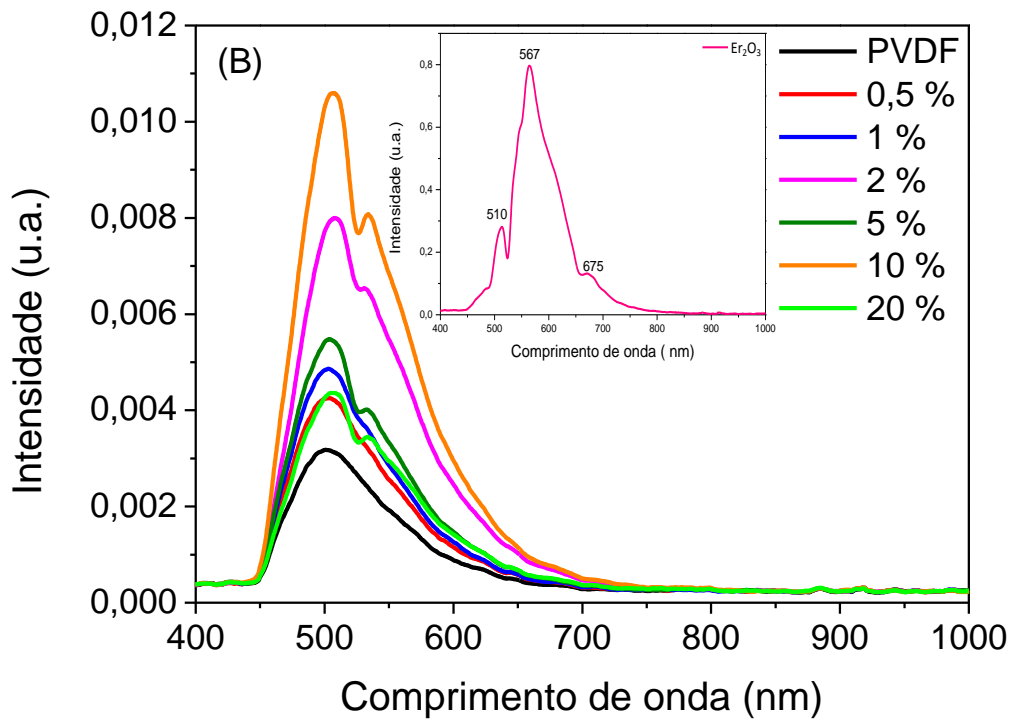
Na figura 17 (A) a 50 °C nota-se que adição do dopante influencia na fluorescência do polímero, porém o espectro de PVDF curva em preto possui um pico de máxima intensidade, indicando que fluorescência do material predomina em relação ao dopante, devido à rotação física do grupo polar ( $CH_2-CF_2$ ) do PVDF [61].

Ao analisar a figura 17(B) a 90 °C nota-se uma intensidade mínima para o espectro de PVDF curva em preto. Observa-se também uma mudança significativa em relação ao alargamento de emissão e intensidade das bandas através da adição do dopante na matriz

polimérica, indicando que a fluorescência do  $\text{Er}_2\text{O}_3$  prevalece em relação ao material. O espectro apresenta um pico de máxima intensidade para o filme com 10 % de dopante, embora essa concentração influencie significativamente na matriz polimérica, levando em consideração o ponto de vista financeiro, essa concentração não é uma das mais favoráveis, pois o filme com 2 % de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  apresenta quase a mesma intensidade de fluorescência, mostrando ser uma concentração ideal para se trabalhar, em relação a custos de produção. Para temperatura de cristalização a 120 °C figura 17 (C), nota-se que adição do dopante influencia na fluorescência da matriz polimérica, apresentando comportamento parecido dos compósitos a 90 °C, em que o íon terra rara prevalece em relação ao polímero.

**Figura 17** - Espectro de Fluorescência do PVDF/  $\text{Er}_2\text{O}_3$  a (A) 50 °C, (B) 90 °C e (C) 120°C.





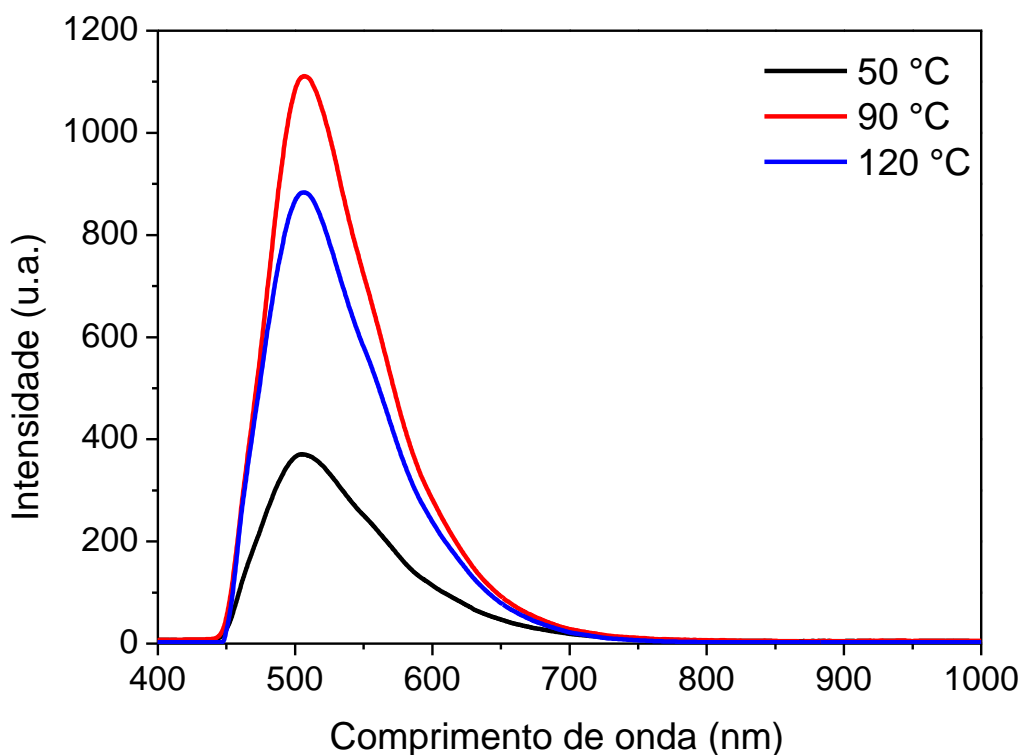
Ao comparar os espectros de fluorescência das temperaturas de cristalização avaliadas, observa-se que para temperaturas de 90 e 120 °C, a adição do dopante influencia na intensidade da fluorescência do PVDF, e a fluorescência do Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> predomina em relação ao



material, o inverso é observado para temperatura de cristalização a 50 °C, em que a emissão natural da matriz polimérica predomina em relação à adição do dopante. Uma hipótese para essa variação se deve provavelmente pela ocorrência do PVDF possuir polarização espontânea (ferroeletricidade) [62; 21], ou seja, interferindo na intensidade de emissão do PVDF quando há uma mudança em sua polarização.

Deste modo, a intensidade de fluorescência do dopante, apresenta uma maior contribuição quando se tem maior formação de fase  $\beta$ , e a intensidade de fluorescência do PVDF, predomina em relação ao dopante quando há uma diminuição dessa fase.

**Figura 18** - Espectro de Fluorescência do PVDF puro a 50, 90 e 120°C.

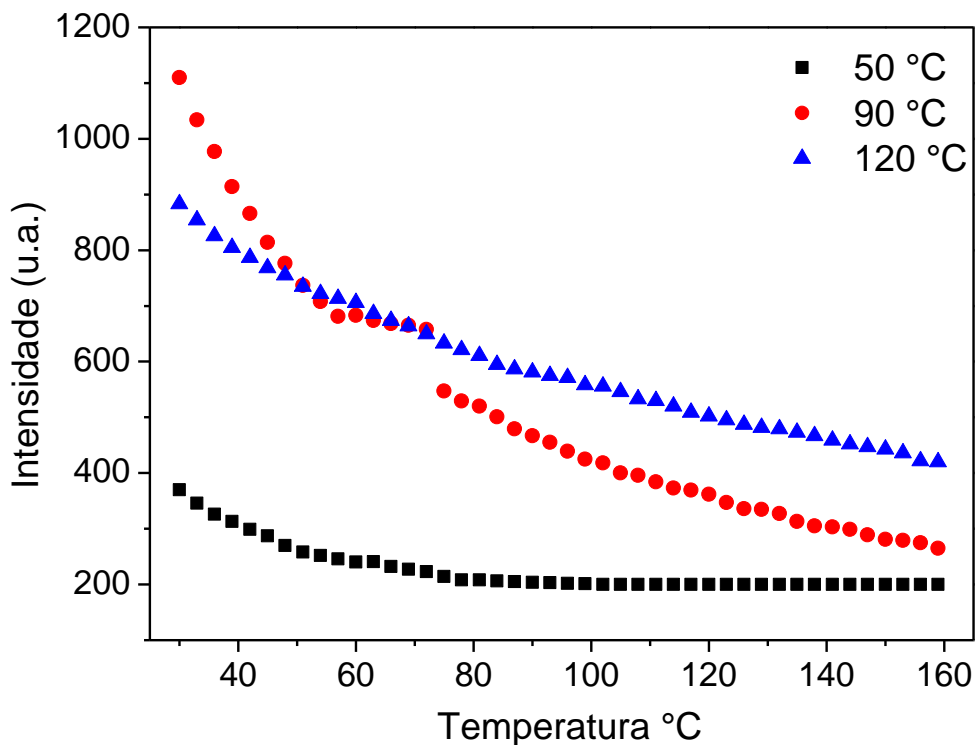


A figura 18 apresenta o espectro de fluorescência dos filmes de PVDF puro a 50, 90 e 120 °C. Ao comparar os espectros em diferentes temperaturas observa-se que o filme cristalizado a 90 °C apresenta maior intensidade de emissão, seguida dos filmes a 120 e 50 °C. Essa variação nas intensidades das bandas se deve a ferroeletricidade do material, mostrando que a intensidade de fluorescência está diretamente relacionada à quantidade relativa de fase  $\beta$ .

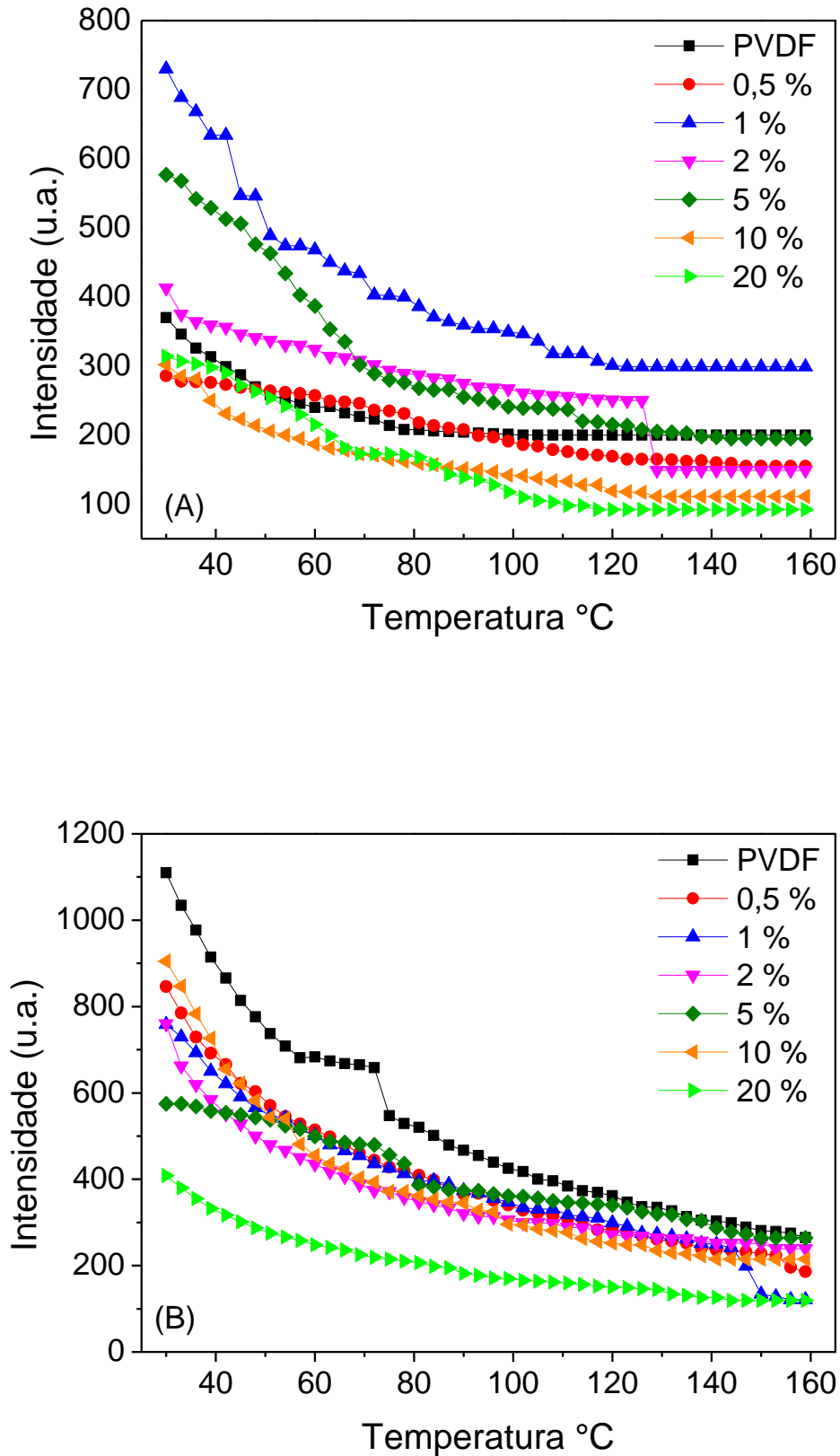
#### 5.4 Fluorescência em função da temperatura

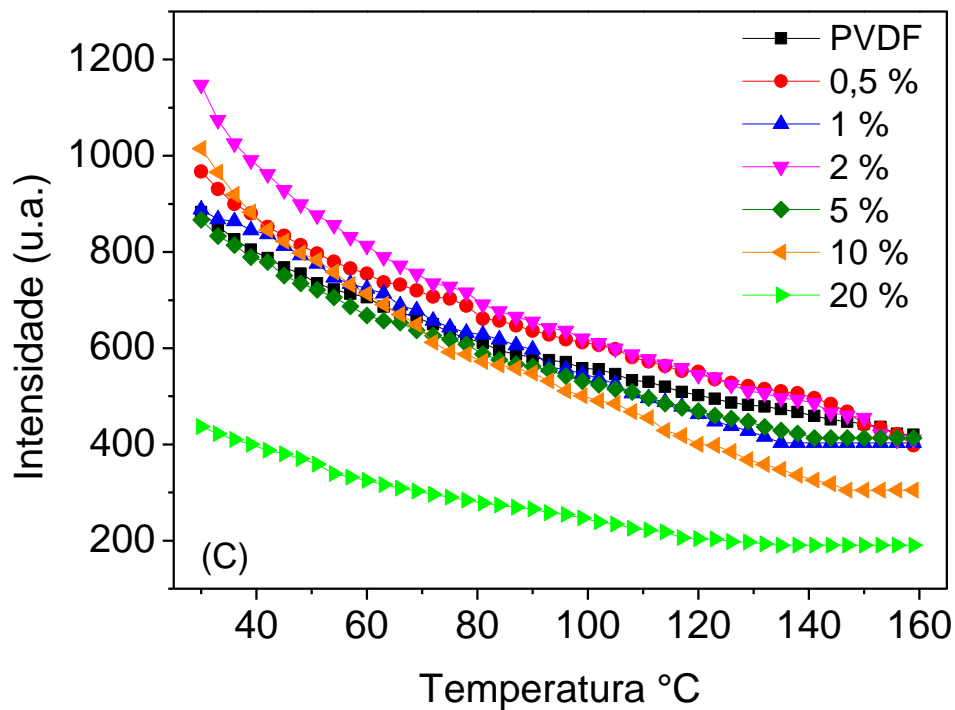
Afigura 19 apresenta a fluorescência em função da temperatura do PVDF puro a 50, 90 e 120 °C. Observa-se em ambos os filmes uma diminuição nas intensidades de fluorescência com aumento da temperatura de 30 até 160 °C. No entanto, com relação à variação de temperatura os filmes cristalizados a 90 e 120 °C apresentam intensidades de fluorescência próximas, em comparação aos filmes cristalizados a 50 °C. Essa variação da temperatura afeta a ferroeletricidade do material, diminuindo a polarização com aumento da temperatura, por consequência, diminuindo a fluorescência do material. Deste modo, o valor da polarização está relacionado com a ferroeletricidade do PVDF. Portanto, acredita-se que as maiores intensidades dos filmes a 90 e 120 °C ocorre por apresentarem maior formação de fase  $\beta$ , como observados em medidas anteriores.

**Figura 19** – Espectro de fluorescência variando a temperatura de 30 até 160 °C do PVDF puro a 50, 90 e 120 °C.



**Figura 20**– Fluorescência variando a temperatura de 30 até 160 °C do PVDF e dos compósitos PVDF/Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 0,5, 1, 2, 5, 10 e 20 %.





As figuras 20 (A), (B) e (C) a 50, 90 e 120 °C mostram a fluorescência em função da temperatura dos filmes de PVDF e de seus compósitos PVDF/Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente. Em ambos os espectros notam-se uma variação nas intensidades de emissão com adição do dopante, assim como uma diminuição na intensidade de fluorescência das bandas com aumento da temperatura <sup>[63]</sup>. Contudo uma hipótese para essa diminuição se deve a ferroeletricidade do material como mencionado anteriormente <sup>[21]</sup>. No entanto, o valor da polarização está relacionado com a ferroeletricidade do material, como já infirmado.

Logo, verificou-se que os filmes cristalizados a 90 ° C possuem maiores intensidades de emissão, por apresentarem maiores concentrações de fase β.

## 6. CONCLUSÃO

Neste trabalho realizou-se um estudo sobre as influências em diferentes temperaturas de cristalização do PVDF e de seus compósitos PVDF/Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtido a partir da cristalização em solução a 50, 90 e 120 °C. Os filmes de PVDF apresentam diferentes fases cristalinas, sendo a fase  $\beta$  de maior importância, para aplicações eletrônicas por apresentar polarização espontânea, ou seja, maiores propriedades eletroativas, fase mais desejada nesse trabalho para esse material.

Os resultados experimentais de FT-IR mostraram que a adição do Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não interferiu na formação de fases do PVDF, devido às bandas de absorção característica do Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ser menor que do polímero, deste modo, houve uma sobreposição das bandas. Através da quantificação da fase  $\beta$ , a temperatura de cristalização a 90 °C favorece a formação dessa fase.

Em relação aos compósitos, a uma pequena diminuição com adição do dopante. Para as demais temperaturas de secagem dos filmes a 50 e 120 °C as porcentagens relativas de fase  $\beta$  mantiveram parcialmente constante.

De acordo com os resultados de caracterização óptica, através das medidas de absorção no UV-Vis foi possível observar as bandas de absorção para todas as temperaturas de cristalização utilizadas, inferindo que as mudanças nas intensidades de absorção refletem na banda de energia, provavelmente por ocorrer uma alteração na cristalinidade dentro da matriz polimérica. As variações nos valores de energia em diferentes temperaturas podem estar relacionadas à quantidade relativa de fase  $\beta$  do material, como observado nas medidas de FT-IR.

Das medidas de espectroscopia de fluorescência pode-se concluir que, as adições do dopante em diferentes temperaturas de cristalização nos compósitos, apresentam mudanças significativas na emissão do PVDF. O qual se deve a quantidade relativa das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF, como visto em medidas anteriores. E, levando em consideração o ponto de vista financeiro, o filme com 2 % de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta uma concentração ideal para se trabalhar, em relação a custos de produção.

Através da fluorescência em função da temperatura infere-se, que a diminuição nas intensidades das bandas da emissão do PVDF, se deve a ferroeletricidade, onde a variação da

temperatura afeta a ferroeletricidade do material, diminuindo sua polarização, por consequência, diminuindo a fluorescência do polímero.

Contudo, esses resultados são muito importantes no ponto de vista tecnológico na área de óptica, pois além de demonstrar que o PVDF pode ser utilizado como matriz hospedeira para elementos terras-raras demonstra a existência de uma relação direta da fluorescência com a ferroeletricidade do polímero.

## **7. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS**

Seria de grande relevância no que se refere à caracterização dos filmes de PVDF, a realização de medidas elétricas, dielétricas e magnéticas, a fim de verificar se a adição dos dopantes favorece as propriedades ferroelétricas atribuídas às estruturas cristalinas da Fase  $\beta$ . Bem como estudos cristalográficos dos filmes por DR-X, para cálculo da cristalinidade do material e determinação das estruturas formadas.

## 8. REFERÊNCIAS

- 
- [ 1 ] FERREIRA, H. P. **Modificação de Poli (Fluoreto de Vinilideno) Induzidapor Radiação Gama para Aplicação como Compósitos Ionomérico de Metal-Polímero**. São Paulo- SP,Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais - Universidade de São Paulo, 2011. Dissertação de Mestrado, 96 p.
- [ 2 ] CANEVAROLO JÚNIOR, S.V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2004.
- [3] MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros**. 2a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.
- [4] ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4a. ed. New York, NY: John Wiley & Sons, 2004.
- [5] TROMBINI, D. C. **Influência da NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> na formação da fase β em compósitos magneto eletricos a Bse de PVDF**. Dourados – MS, Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia Ambiental – UFGD, 2014. Dissertação de mestrado, 66 p.
- [6] CHIANG, C.K.; FINCHER, C.R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A.J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GRAU, S. C; MAcDIAMID, A.G. Phys. **Electricalconductivity in doped polyacetilene**, v. 39, p. 1098, 1977.
- [7] CARDENAS-CONCHA, V. O. Protótipo de conversão de energia eléctrica utilizando o polímero PVDF-β. **Congresso CONAMET/SAM** . Campinas – SP, 2004.
- [8] ZUCOLLOTO,V.; GREGÓRIO FILHO, R.; AVLYANOV, J.; MOTTOSO, L.H.C. “Influência de negro de fumo modificado com polianilina na estrutura de compósitos com poli (fluoreto de vinilideno)”. **Congresso Brasileiro de Polímero**. Gramado – RS, 2001. v. 1, p. 632-635.
- [9] FALCÃO, E. A.; AGUIAR, L. W.; BOTERO, E. R.; CARIÉS, A. R. L.; DOMINGUES, N. L.; CARVALHO, C. T.; RINALDI, A. W. Synthesis and characterization of polyvinilidene fluoride (PVDF) cerium doped, **Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites V: Ceramic Transactions: 1<sup>a</sup> ed. v. 240, p. 257-26, 2013.**
- [10] FARINELLI. B. C. F. **Estudo das técnicas espectroscópicas para a caracterização de materiais: filmes poliméricos e medicamentos**. Dourados-MS, Programa de Pós- Graduação -UFGD, 2015.Dissertação de mestrado, 59 p.
- [11] ZUCOLLOTO,V.; GREGÓRIO FILHO, R.; AVLYANOV, J.; MOTTOSO, L.H.C. “Influência de negro de fumo modificado com polianilina na estrutura de compósitos com

- 
- poli(fluoreto de vinilideno)”. **Congresso Brasileiro de Polímero**. Gramado – RS, 2001. v. 1, p. 632-635.
- [12] XU, Y. *Ferroelectric materials and their applications*. **Amsterdan: North-Holand**, v. 66, p. 362, 1991.
- [13] WASER, R.; BÖTTGER, U.; TIEDKE, S. **Polar Oxides Properties, Characterization and imaging**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [14] KAWAI, H. The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride). **Japanese Journal of Applied Physics**. v. 8, p. 975, 1969.
- [15] HAERTLING, G. H. *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 82, p. 797-818, 1999.
- [16] DESONSHIRE, A. Theory of barium titanate. **Philosophical Magazine**, v. 40, p. 1040-1063, 1949.
- [17] Davies, G. T., Broadhurst, M. G., Mckinney, J. E., Collins, R. E., **Journal of Applied Physics**, v. 49, p. 2992, 1978.
- [18] DROBNY, J.G. **Technology of Fluoropolymers**. 2a ed. Boca Raton, FL: CRC, 2009.
- [19] LOVINGER, A.J. In: BASSET, D.C. *Developments in crystalline polymers*, London, **Applied Science**, p. 196-273, 1982.
- [20] LI-YING TIAN, XIAO-BIN HUANG, XIAO-ZHEN TANG. Study on Morphology Behavior of PVDF-Based Electrolytes. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 92, p. 3839 – 3842, 2004.
- [21] WISNIEWSKI, C. **Caracterização de Polímeros Ferroelétricos: Metodologia e Resultados**. São Carlos - SP, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1999.
- [22] LI-YING TIAN, XIAO-BIN HUANG, XIAO-ZHEN TANG. Study on Morphology Behavior of PVDF-Based Electrolytes. *Journal of Applied Polymer Science*. v.92, p. 3839 – 3842, 2004.
- [23] CAPITÃO, R. C.; GREGÓRIO. Jr. R.; **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 299, 2000.
- [24] UENO. E. M., Gregório Jr, R., **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 4489, 1999.
- [25] HEYMANS. N., ElMohajir, B. E., **Polymer**, v. 42, p. 5661, 2001.
- [26] CUI, Z.; YE, R.; DENG, D.; HUA, Y.; ZHAO, S.; JIA, G.; LI, C.; XU, S. Eu<sup>2+</sup>/Sm<sup>3+</sup> ions co-doped white light luminescence SrSiO<sub>3</sub> glass-ceramics phosphor for White LED. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 3553–3558, 2011.



- 
- [27] DIGONNET, M.J.F., **Rare Earth Doped Fiber Laser and Amplifiers**. 2a ed. New York: Marcel Dekker, 2001.
- [28] ANH QUOC LE QUANG.; BESSON, E.; ROLLAND, H.; MEHDI, A.; CATHERINE REYE. R. C.; LEDOUX-RAK. I. Polymer-based materials for amplification in the telecommunication window: Influence of erbium complex concentration on relevant parameters for the elaboration of waveguide amplifiers around 1550 nm, **Optical Materials**, v. 29, p. 941-948, 2007.
- [29] POLMAN, A. Erbium as a probe of everything. **Physica B**, v. 300, p. 78-90, 2001.
- [30] A.A. ASSAD.; K. DAMAK.; R. LACHHEB.; A. HERRMANN.; E. YOUSEF.; C. RUSSEL.; R. MAALEJ. Spectroscopic and luminescence characteristics of erbium doped TNZL glass for lasing materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 620, p. 129-136, 2015.
- [31] Koechner, W. Solid State Engineering. **Spring-Verlag**, Berlin, 1996.
- [32] ARAUJO, C. B.; Infrared-to-visible CW frequency up conversion of  $ER^{3+}$  -doped fluorinated glasses, **Applied Physics Letters**, v. 68, p. 602-604, 1996.
- [33] DOURADO, E, R. **Preparação e caracterização de hidróxi apatita nano estrutura da dopada com estrôncio**. Rio de Janeiro - RJ, Centro Brasileiro de pesquisas físicas, 2006. Dissertação de mestrado, 128 p.
- [34] XANTOS, M., et.al. Thermoplastic Composites From Maleic Anhydride Modified Post-Consumer Plastics. **Polymer Composites**, v. 16, p. 204-214, 1995.
- [35] KAVC, T., KERN, W. Surface Modification of Polyethylene by Photochemical Introduction of Sulfonic Acid Groups. **Chemical of Materials**, v.12, p. 1053-1059, 2000.
- [ 36 ] COSTA, R. A., et.al. Polyethylene Adhesion: Pretreatment with Potassium Permanganate. **Journal of Applied Polymer Science**, v.37 p. 3105-3117, 1989.
- [37] PERKINS, W. D. Fourier Transform – Infrared Spectroscopy- Part II: Advantages of FT-IR. **Journal of Chemical Education**, v.64, p. 269-271, 1987.
- [38] SALIMI, A.; YOUSEFI, A.A.; FTIR studies of b-phase crystal formation in stretched PVDF films, **Science Direct**, v. 22, p.699-704, 2003.
- [39] MATSUSHIGE, K.; NAGATA, K.; IMADA, S.; TAKEMURA, T. The II crystal transformation of poly (vinylidene fluoride) under tensile and compressional stresses, **Polymer**, v. 21, p.1391, 1980.

- 
- [40] LEE, J. D. **Química inorgânica: um novo texto conciso**. 3a ed. Inglesa de: A new concise inorganic chemistry. São Paulo, 1980.
- [41] ATKINS, P. **Físico-Química Fundamentos**, 3a ed. LTC: Rio de Janeiro, 2001.
- [42] “Espectroscopia de fluorescência” Disponível em: <[http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/6260/6260\\_3.PDF](http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/6260/6260_3.PDF)> . Acesso em 23 de Maio de 2016.
- [43] COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; FILHO, R. G. Caracterização de Filmes de PVDF- $\beta$  Obtidos por Diferentes Técnicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19, pag.183, 2009.
- [44] GREGORIO, J.; CESTARI, M. Effect of crystallization on the crystalline phase content and morphology of poly (vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 32, p. 859, 1994.
- [45] WANG, Q. et al. Microstructure and morphology in the PVDF films doped with BiCl<sub>3</sub>. **Polymer Bulletin**. v. 66, p. 821–830, 2011.
- [46] RINALDO, G. JR. Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  Crystalline Phases of Poly (vinylidene fluoride) Films Prepared at Different Conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 3272–3279, 2006.
- [47] LIU, Y-L. et al. Cooperative Effect of Electrospinning and Nanoclay on Formation of Polar Crystalline Phases in Poly(vinylidene fluoride). **Applied materials and interfaces**. v. 2, p. 1759–1768, 2010.
- [48] LIN Z.; YA W.; FANG H.; SONG. H. Structural and friction characteristics of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVDF composites. **Applied Surface Science**. v. 345, p. 349-354. 2015.
- [49] SÁ, G. F.; et. al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165-195, 2000.
- [50] BORMASHENKI, Y. Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation. **Science Direct**, v. 23, p. 791-796, 2004.
- [51] BEHZAD, M. A.; YOUSEFI, A.; SAMAD. M. B. Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films. **Science Direct**. v. 26, p. 42-50, 2007.
- [52] CHIH-WEN, T.; BIN LI.; LILI SUN.; BROOKS, L.; WEI-HONG, Z. The effects of nano fillers, stretching and recrystallization on microstructure, phase transformation and dielectric properties in PVDF nano composites. **Science Direct** .v. 48, p. 1062–1072, 2012.
- [53] SALMAZZO, G. R. ; FALCÃO, E. A. ; CAIRES, A. R. L. ; GARCIA, D. ; EIRAS, J. ; BOTERO, E. R. . Síntese e caracterização estrutural de compósitos a base de poli (fluoreto de

- 
- vinilideno)/(Pb<sub>0,91</sub>La<sub>0,09</sub>)(Zr<sub>0,65</sub>Ti<sub>0,35</sub>)<sub>0,98</sub>O<sub>3</sub>. Cerâmica (São Paulo. Impresso) , v. 60, p. 83-87, 2014.
- [54] SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, Fundamentos de Química Analítica. 8ª ed. São Paulo: **Norte-Americana: Thomson**, 2006. 689-692 p.
- [55] E.M. ABDELRAZEK.; HOLZE. R. Structural, optical and some physical properties of PVDF films filled with LiBr/MnCl<sub>2</sub> mixed fillers. **Physica B**. v. 406. p. 766-770, 2011.
- [ 56 ] ELASHMAWI. I.S.; ABDELRAZER. E.M.; RAGAB. H.M.; HAKEEM. N.A. Structural, optical and dielectric behavior of PVDF films with different concentrations of iodine. **Physica B**. v. 405. p. 94-98. 2010.
- [57] SOMYA, E. Optical properties and dielectric relaxation of polyvinylidene fluoride thin films doped with gadolinium chloride. **Physica B** .v. 454. p. 197-203. 2014.
- [58] B. TORTECH.; A. BOUKENTER.; et al. Transverse UV-laser irradiation-induced defects and absorption in a single-mode erbium-doped optical fiber. **Physica B**. v. 31.pag. 1296-1299. 2009.
- [ 59 ] YE LI. et al. Enhancement of absorption and near-infrared emission of Er<sup>3+</sup> in Li<sub>2</sub>SrSiO:Ce<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> for Ge solar spectral convertor. **Optical Materials**. v. 36. p. 1871-1873, 2014.
- [60] JESUS, CASTAÑEDA. Saturation effect of up-conversion luminescence from erbium-doped, silica-titania sol-gel powders. **Journal of Rare Earths**, v. 29, p. 420, 2011.
- [61] DYER, J.R. **Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds**. Prentice Hall Inc., NJ, USA. 1994
- [62] RAMOS, M. M. D.; CORREIA, H. M. G.; LANCEROS-MÉNDEZ, S. “Atomistic modelling of processes involved in poling of PVDF”. **Computational Materials Science**.V.33, p. 230–236, 2005.
- [63] B. K. Chandrasekhar, A. S. Bhalla, William B. White. Luminescence of Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> activated ferroelectric-ferroelastic gadolinium molybdate. **Ferroelectrics**. v. 36, p. 415-418, 1981.