



**Universidade Federal Da Grande Dourados**  
**Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia**



**JOSÉ AUGUSTO DE SANT'ANA LIMA**

**INFLUÊNCIA DAS ROTAS DE PREPARAÇÃO NA DINÂMICA DE FORMAÇÃO DE  
FASES CRISTALINAS EM FILMES DE FLUORETO DE POLIVINILIDENO  
(PVDF)**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Orientador**  
**Eriton Rodrigo Botero**

**DOURADOS-MS**  
**2023**



**JOSÉ AUGUSTO DE SANT'ANA LIMA**



**INFLUÊNCIA DAS ROTAS DE PREPARAÇÃO NA DINÂMICA DE FORMAÇÃO DE  
FASES CRISTALINAS EM FILMES DE FLUORETO DE POLIVINILIDENO  
(PVDF)**

**Orientador: ERITON RODRIGO BOTERO**

Dissertação de mestrado submetida ao programa de pós-graduação em Ciência em Tecnologia Ambiental, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental na área de concentração em Ciência Ambiental.

**DOURADOS**

**2023**

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

L732i Lima, José Augusto De Sant'Ana.  
Influência das rotas de preparação na dinâmica de formação de fases cristalinas em filmes de fluoreto de polivinilideno (PVDF) [recurso eletrônico] / José Augusto De Sant'Ana Lima. -- 2023.  
Arquivo em formato pdf.

Orientador: Eriton Rodrigo Botero.  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2023.  
Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:  
<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. Fluoreto de polivinilideno (PVDF). 2. Fase Eletroativa (Fea). 3. Ferroelectricidade. I. Botero, Eriton Rodrigo. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

## Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer aprovado, para a tese intitulada: "**Influência das Rotas de Preparação Na Dinâmica de Formação de Fases Cristalinas em Filmes de Fluoreto de Polivinilideno (pvdf)**", de autoria de **José Augusto de Sant'Ana Lima**, apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.



Documento assinado digitalmente  
ERITON RODRIGO BOTERO  
Data: 03/03/2023 11:50:43-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

---

Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero  
Presidente da Banca Examinadora



Documento assinado digitalmente  
FLAVIO PAULO MILTON  
Data: 03/03/2023 11:34:52-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

---

Prof. Dr. Flávio Paulo Milton  
Membro Examinador



Documento assinado digitalmente  
FABIO LUIS ZABOTTO  
Data: 03/03/2023 11:41:58-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

---

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

Dourados/MS, 03 de março de 2023.



Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

Área de Concentração: Ciência Ambiental

Linha de Pesquisa: DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS E MATERIAIS PARA O CONTROLE AMBIENTAL

**DECLARAÇÃO DE PARTICIPAÇÃO À DISTÂNCIA - SÍNCRONA - EM BANCA DE DEFESA DE MESTRADO /  
UFGD**

Às 08h30 do dia 03/03/2023, participei de forma síncrona com os demais membros que assinam a ata física deste ato público, da banca de Defesa da Dissertação de Mestrado do candidato José Augusto de Sant'Ana Lima, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Considerando o trabalho avaliado, as arguições de todos os membros da banca e as respostas dadas pelo candidato, formalizo para fins de registro, por meio deste, minha decisão de que o candidato pode ser considerado **Aprovado**.

Atenciosamente,

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** ERITON RODRIGO BOTERO  
Data: 03/03/2023 09:25:31-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

---

Eriton Rodrigo Botero  
Fundação Universidade Federal da Grande Dourados



Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

Área de Concentração: Ciência Ambiental

Linha de Pesquisa: DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS E MATERIAIS PARA O CONTROLE AMBIENTAL

**DECLARAÇÃO DE PARTICIPAÇÃO À DISTÂNCIA - SÍNCRONA - EM BANCA DE DEFESA DE MESTRADO /  
UFGD**

Às 08h30 do dia 03/03/2023, participei de forma síncrona com os demais membros que assinam a ata física deste ato público, da banca de Defesa da Dissertação de Mestrado do candidato José Augusto de Sant'Ana Lima, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Considerando o trabalho avaliado, as arguições de todos os membros da banca e as respostas dadas pelo candidato, formalizo para fins de registro, por meio deste, minha decisão de que o candidato pode ser considerado Aprovado.

Atenciosamente,

Flávio Paulo Milton  
Universidade Federal de São Carlos

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** FLAVIO PAULO MILTON  
Data: 03/03/2023 11:34:52-0300  
Verifique em <https://verificador.itl.br>



Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

Área de Concentração: Ciência Ambiental

Linha de Pesquisa: DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS E MATERIAIS PARA O CONTROLE AMBIENTAL

**DECLARAÇÃO DE PARTICIPAÇÃO À DISTÂNCIA - SÍNCRONA - EM BANCA DE DEFESA DE MESTRADO /  
UFGD**

Às 08h30 do dia 03/03/2023, participei de forma síncrona com os demais membros que assinam a ata física deste ato público, da banca de Defesa da Dissertação de Mestrado do candidato José Augusto de Sant'Ana Lima, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Considerando o trabalho avaliado, as arguições de todos os membros da banca e as respostas dadas pelo candidato, formalizo para fins de registro, por meio deste, minha decisão de que o candidato pode ser considerado Aprovado.

Atenciosamente,



Documento assinado digitalmente  
FABIO LUIS ZABOTTO  
Data: 03/03/2023 11:33:30-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

---

Fabio Luis Zabotto  
Universidade Federal do Triângulo Mineiro



ATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA POR JOSÉ AUGUSTO DE SANT'ANA LIMA, ALUNO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO "CIÊNCIA AMBIENTAL".

Aos três dias do mês de março do ano de dois mil e vinte e três, às oito horas e trinta minutos, em sessão pública, realizou-se na Universidade Federal da Grande Dourados, a Defesa de Dissertação de Mestrado intitulada "**Influência das rotas de preparação na dinâmica de formação de fases cristalinas em filmes de fluoreto de polivinilideno (PVDF)**", apresentada pelo mestrando José Augusto de Sant'Ana Lima, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, à Banca Examinadora constituída pelos membros: Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero/UFGD (presidente/orientador), Prof. Dr. Fabio Luis Zabotto/UFTM (membro titular externo), Prof. Dr. Flávio Paulo Milton/UFSCAR (membro titular externo). Iniciados os trabalhos, a presidência deu a conhecer ao candidato e aos integrantes da banca as normas a serem observadas na apresentação da Dissertação. Após o candidato ter apresentado a sua Dissertação, os componentes da Banca Examinadora fizeram suas arguições. Terminada a Defesa, a Banca Examinadora, em sessão secreta, passou aos trabalhos de julgamento, tendo sido o candidato considerado **Aprovado**. O Presidente da Banca atesta a participação dos membros que estiveram presentes de forma remota, conforme declarações anexas. Nada mais havendo a tratar, lavrou-se a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Dourados/MS, 03 de março de 2023.

---

Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero  
Presidente/orientador  
(Participação Remota)

---

Prof. Dr. Fabio Luis Zabotto  
Membro Titular Externo  
(Participação Remota)

---

Prof. Dr. Flávio Paulo Milton  
Membro Titular Externo  
(Participação Remota)



## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Doutor Eriton Rodrigo Botero, meu orientador, pela confiança depositada e todos os conhecimentos adquiridos, além da amizade e paciência ao longo dos anos de trabalho. Pelo seu exemplo como profissional e pessoa, o qual eu tenho grande estima e respeito.

A todos os professores do programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da UFGD.

A Julia Pretto Manfrin, pelos puxões de orelha e insistência para eu continuar, pelo amor, carinho, confiança e apoio depositado em mim.

A minha família, em especial a minha mãe, Laudeani, e meus 5 irmãos, Lenine, Natalia, Igor, Mariana e Evandro.

Aos colegas de laboratório, Patrick, Maycon, Gean e Janderson, e aos técnicos, Esmael, Eliene, Poliane e Willian, pelas dúvidas tiradas, ajudas, e aos diálogos junto com café.

A todos os professores da minha graduação, em especial a professora Marcilene Cristina Gomes.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

*“Quando vocês souberem qual é exatamente a pergunta, vocês saberão o que  
significa a resposta.”*

Douglas Adams

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Solubilidade do PVDF em diversos solventes a temperatura ambiente. (Fonte: Adaptado da referência [22]).....	42
<b>Tabela 2</b> - Nomenclatura criada para amostra de filmes cristalizados a 50 °C. (Fonte: elaborado pelo autor) .....	43
<b>Tabela 3</b> - Nomenclatura criada para amostra de filmes cristalizados a 90 °C. (Fonte: elaborado pelo autor) .....	44
<b>Tabela 4</b> - Percentuais de fases cristalinas presentes nas amostras de um filme produzido sob as mesmas condições da referência [18], o pó puro de PVDF da marca Solef e o espectro digitalizado do manual do fornecedor do pó de PVDF [18], utilizando as equações 25, 26 a e b. (Fonte: autoria própria).....	47

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Esquemática onde campo elétrico a que está submetido um átomo em um cristal é a soma do campo externo aplicado $E_0$ com os campos produzidos pelos outros átomos do cristal (Fonte: referência [3]) .....	13
<b>Figura 2</b> - Esquemática da polarização eletrônica, onde a) o campo elétrico é nulo e b) há um campo elétrico aplicado. (Fonte: elaborado pelo autor) .....	15
<b>Figura 3</b> - Polarização iônica resultante dos deslocamentos relativos de íons eletricamente carregados em resposta a um campo elétrico. (Fonte: elaborado pelo autor) .....	17
<b>Figura 4</b> - Dipolos elétricos permanentes (seta) respondendo à aplicação de um campo elétrico, produzindo polarização de orientação. (Fonte: elaborado pelo autor) .....	17
<b>Figura 5</b> - Variação da polarizabilidade com a frequência, mostrando as contribuições das polarizabilidades dipolar, iônica e eletrônica. (Fonte: referência [3]) .....	19
<b>Figura 6</b> - Classificação dos grupos de simetria cristalina ressaltando os materiais ferroelétricos piezoelétricos e piroelétricos. (Fonte: Adaptado da referência [16]) .....	21
<b>Figura 7</b> - Configuração dos domínios ferroelétricos em um material ferroelétrico: (A) sem a presença de um campo elétrico; (B) com campo elétrico externo aplicado; (C) após remoção do campo elétrico. (Fonte: referência [10]) .....	22
<b>Figura 8</b> - Curva de histerese para um material ferroelétrico. (Fonte: adaptado da referência [7]) .....	22
<b>Figura 9</b> - Conformações da cadeia polimérica do PVDF: (a) TGTG'; (b) TTT - "all-trans" e (c) TTTGTTTG'. (Fonte: Adaptado da referência [19]) .....	(24)
<b>Figura 10</b> - Fases cristalinas e modos de cristalização do PVDF. (Fonte: Adaptado da referência [22]) .....	25
<b>Figura 11</b> - Estrutura da cadeia dobrada para um cristalito de polímero em forma de lamela cristalina. (Fonte: Referência [29]) .....	26
<b>Figura 12</b> - Representação esquemática da estrutura detalhada de um esferulito. (Fonte: Adaptado da referência [30]) .....	27

<b>Figura 13</b> - Representação esquemática de defeitos em cristalitos poliméricos. (Fonte: Referência [29]) .....	28
<b>Figura 14</b> - Diagrama demonstrando níveis energéticos e mudanças que ocorrem durante a absorção da radiação nas regiões (IR), (VIS) e (UV). (Fonte: referência [38]) .....	30
<b>Figura 15</b> - Esquema esquematizando o funcionamento de um FTIR. (fonte: referência [14]) .....	32
<b>Figura 16</b> - Principais configurações experimentais utilizadas na obtenção de espectros FTIR, sendo (a) Transmissão e (b) Reflexão Total Atenuada (ATR). (Fonte: Adaptado da referência [50,47]) .....	33
<b>Figura 17</b> - Modos vibracionais moleculares. + movimento para fora da página; - movimento para dentro de página. (Fonte: referência [51]) .....	34
<b>Figura 18</b> - Diagrama de fluxo para a identificação das fases $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ ; 840* e 510* representa bandas no intervalo de 837 – 841 e 508 – 512 $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente; 776# e 833# refletem possíveis variações baseadas em processos específicos. (Fonte: adaptado da referência [54]) .....	35
<b>Figura 19</b> - Diagrama de Jablonski. (Fonte: Referência [57]) .....	36
<b>Figura 20</b> - Deslocamento de Stokes do espectro de excitação e emissão em amostras fluorescentes. (Fonte: Referência [59]) .....	37
<b>Figura 21</b> - Esquema de um espectrofotômetro, com um único comprimento de onda incidente. (Fonte: Adaptado da referência [60]) .....	38
<b>Figura 22</b> - Diagrama de preparação dos filmes de PVDF com polimerização a 50°C (Fonte: elaborado pelo autor) .....	43
<b>Figura 23</b> - Diagrama de preparação dos filmes de PVDF com polimerização a 90°C (Fonte: elaborado pelo autor) .....	44
<b>Figura 24</b> - Espectro de FTIR para diferentes amostras de PVDF um filme produzido sob as mesmas condições da referência [18] (preto), espectro digitalizado do manual do fornecedor do pó de PVDF (vermelho) [22], e o pó puro de PVDF da marca Solef (azul). O tracejado é referente ao número de onda 1275 $\text{cm}^{-1}$ fase $\beta$ , a linha em 1234 $\text{cm}^{-1}$ é referente a fase $\gamma$ e o pontilhado em 763 $\text{cm}^{-1}$ pico característico da fase $\gamma$ . (Fonte: elaborado pelo autor) .....	46

<b>Figura 25</b> - Espectros de FTIR para as amostras de PVDF: a) Amostra sintetizada a 50°C por 24h (5024) e b) Amostra sintetizada a 90°C por 24h (9024). Gráfico de Absorbância em função do número de onda. (Fonte: elaborado pelo autor)	48
<b>Figura 26</b> - Valores de ( $f_{EA}$ ) calculados seguindo a equação 25 para todas as amostras deste trabalho. As barras de erro são referentes as médias calculadas em triplicata. (Fonte: elaborado pelo autor).	49
<b>Figura 27</b> - Imagens dos filmes de PVDF obtidas microscópio óptico. a) 5024; b) 5024TT; c) 5048; d) 5058TT; e) 9004; f) 9004TT g) 9024; h) 9024TT; i) 9048; j) 9058TT, a barra representa o tamanho de 5 $\mu$ m. (Fonte: elaborado pelo autor).	50
<b>Figura 28</b> - Tamanho médio das áreas dos esferulitos em função da porcentagem de $f_{EA}$ . As barras de erro do $f_{EA}$ são referentes as médias calculadas em triplicata, e da área são referentes ao erro do cálculo do software (Fonte: elaborado pelo autor).	51
<b>Figura 29</b> - Espectroscopia de emissão de fluorescência das amostras de PVDF. (Fonte: elaborado pelo autor).	52
<b>Figura 30</b> - Espectro das áreas das curvas de fluorescência em função da porcentagem de $f_{EA}$ . As barras de erro do $f_{EA}$ são referentes as médias calculadas em triplicata, e da área são referentes ao erro do cálculo do software (Fonte: elaborado pelo autor)	53

## RESUMO

Compostos a base de fluoreto de polivinilideno, ou PVDF, têm se tornado um dos polímeros semicristalinos mais atraentes da indústria devido a sua ampla aplicabilidade, podendo ser utilizados em dispositivos sensores, armazenamento de energia e comunicações ópticas. Polímeros de PVDF possuem vantagens em relação a outros materiais, chamados de tradicionais, devido ao seu peso leve, boa resistência mecânica e alta estabilidade à umidade, produtos químicos e abrasão. O PVDF pode cristalizar em diferentes fases cristalinas, sendo elas:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ , e aglomerados entre elas. Dentre estas fases cristalinas as fases  $\alpha$  e  $\delta$  são caracterizadas por serem apolares, sem grande interesse na indústria eletrônica, já as fases  $\beta$  e  $\gamma$  demonstram polaridade espontânea e podem ser usadas como dispositivos ferroelétricos.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência das rotas de síntese na dinâmica de formação de fases cristalinas de filmes de PVDF tendo como principal meta a obtenção das fases eletroativas ( $f_{EA}$ ), ou seja, aquelas que possuem polaridade. Foram preparados filmes de PVDF a partir da dissolução do polímero em dimetilformamida (DMF) e posterior remoção do solvente e polimerização, em duas temperaturas, 50°C e 90°C, e em intervalos diferentes de tempo, de 24h e 48h, além de tratamento térmico em mais altas temperaturas.

As caracterizações estruturais por FTIR mostraram que o tempo de síntese de 48 horas é o que mais favoreceu a formação das fases eletroativas ( $f_{EA}$ ) para as duas temperaturas de preparação, chegando a concentrações relativas superiores a 80%. Além disso, verificou-se que os valores de  $f_{EA}$  destas amostras possui uma relação direta com a temperatura de secagem e o tratamento térmico posterior. Pelas análises de microscopia óptica verificou-se que há uma tendência de aumento do tamanho da área dos esferulitos em função dos valores de concentração de  $f_{EA}$ . Assim como nas caracterizações por espectroscopia de fluorescência em que foi observado a relação da intensidade de fluorescência com a quantidade relativa de  $f_{EA}$ . Por todas as caracterizações observa-se que a concentração de  $f_{EA}$  em torno de 80% marca o limite que o material passa a ter as propriedades eletroativas otimizadas em função da rota de síntese.

**Palavras-chave:** Fluoreto de polivinilideno (PVDF); Fase Eletroativa ( $f_{EA}$ ); Ferroeletricidade.

## ABSTRACT

Compounds based on polyvinylidene fluoride, or PVDF, have become one of the most attractive semicrystalline polymers in the industry due to their applicability, being able to be used in sensor devices, energy storage, and optical communications. PVDF polymers have advantages over other materials due to their light weight, good mechanical strength, and high temperature, chemical, and abrasion stabilities. PVDF crystallizes in different crystalline phases:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , and  $\delta$ , and clusters between them. These crystalline phases, such as  $\alpha$  and  $\delta$ , are non-polar, without a great interest in the electronics industry. By the way, the  $\beta$  and  $\gamma$  phases have spontaneous polarity and can be used as ferroelectric devices.

This work aims to investigate the influence of synthesis conditions on the formation of crystalline phases on PVDF films, goal the obtation of electroactive phases ( $f_{EA}$ ). PVDF films were prepared from the dissolution of the polymer in dimethylformamide (DMF) and subsequent removal of the solvent and polymerization at 50°C and 90°C, and at different times, 24h and 48h. In addition a thermal treatment in higher temperatures was performed to enhance the phase formation.

The characterization by FTIR observe that the synthesis for 48 hours has major formation of electroactive phases ( $f_{EA}$ ) for both preparation temperatures, reaching relative concentrations greater than 80%. In addition, it was identified the  $f_{EA}$  values have a direct relationship with the drying temperature and subsequent heat treatment. The optical microscopy analysis showed an increase in size of the spherulite area as a function of the  $f_{EA}$  concentration values. The characterizations by fluorescence spectroscopy also demonstrate a relationship between the fluorescence intensity and relative amount of  $f_{EA}$ . It was observed for all characterizations the  $f_{EA}$  concentration around 80% marks the limit that the material has as optimized electroactive properties.

**Keywords:** Polyvinylidene fluoride (PVDF); Electroactive Phase ( $f_{EA}$ ); Ferroelectricity.



## SUMÁRIO

1. Dielétricos .....	11
1.1. Materiais dielétricos.....	11
1.2. Polarização em dielétricos .....	12
2. Ferroeletricidade .....	20
3. Polímeros ferroelétricos .....	23
3.1. Cristalização em esferulitos .....	26
3.2. Defeitos em polímeros .....	28
3.3. Ferroeletricidade em polímeros.....	29
4. Métodos de espectroscopia de interação da radiação com a matéria .....	30
4.1. FTIR para a análise das fases cristalinas no PVDF .....	31
4.2. Fluorescência na detecção de regiões polares .....	37
5. Objetivos.....	41
5.1. Geral .....	41
5.2. Específicos.....	41
6. Materiais e métodos.....	42
6.1. Obtenção dos filmes de PVDF .....	42
6.2. Caracterização por FTIR .....	45
6.3. Microscopia ótica .....	45
6.4. Espectroscopia de Fluorescência .....	45
7. Resultados e discussão .....	46
7.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier .....	46
7.2. Microscopia ótica .....	50
7.3. Fluorescência.....	52
8. Conclusão.....	54
Referências bibliográficas .....	55

## 1. Dielétricos

### 1.1. Materiais dielétricos

Em um material dielétrico (também conhecido como isolante elétrico), ao contrário de um condutor elétrico, a aplicação de um campo elétrico ( $E$ ) produz uma redistribuição de carga a nível molecular ou atômico, de modo que o campo dentro do material não é anulado, criando o que se chama de polarização. Em materiais dielétricos ordinários essa polarização ocorre apenas quando um campo elétrico é aplicado de modo que a polarização é proporcional ao campo elétrico, chamada também de polarização linear. [1] Para o caso da relação linear entre polarização elétrica e campo, tem-se:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (1)$$

onde  $\chi_e$  é a suscetibilidade elétrica,  $\varepsilon_0$  (permissividade no vácuo) é utilizada para que  $\chi_e$  seja adimensional, e  $\vec{E}$  é o campo elétrico total, sendo este:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_p \quad (2)$$

tal que o campo elétrico externo  $\vec{E}_0$  corresponde ao campo de polarização do material, a qual produz seu próprio campo interno  $\vec{E}_p$ , nomeado como campo de polarização.

No caso, para dielétrico lineares tem-se que o deslocamento elétrico, ou indução elétrica  $D$ , pode ser escrito como:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3)$$

Substituindo  $P$  da expressão 1 na 3, temos que:

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} \\ \vec{D} &= \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} \end{aligned} \quad (4)$$

Assim, a própria indução é proporcional ao campo  $\vec{E}$ , de forma que podemos escrever a indução  $\vec{D}$  como sendo:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (5)$$

onde  $\varepsilon$  é a permissividade do material.

É comum definirmos:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = (1 + \chi_e) = \varepsilon_r \quad (6)$$

$\varepsilon_r$  é a permissividade relativa ou também chamada de constante dielétrica (k). Nota-se que a suscetibilidade está relacionada com a constante dielétrica do meio, portanto, para o vácuo, a suscetibilidade será zero. É o alto valor de polarização e alta constante dielétrica que justificam a aplicação de materiais dielétricos em capacitores. [1,2]

## 1.2. Polarização em dielétricos

Como vimos, ao submeter um material dielétrico sob um campo elétrico externo<sup>1</sup> ocorre o que chamamos de polarização, onde este campo faz com que os centros de cargas se dissociem, invertam seus sinais ou reorientem os dipolos elétricos inerentes ao material na direção do campo. Tal rearranjo visa anular o efeito do campo elétrico externo, criando um campo elétrico interno.[1] Entretanto, em materiais dielétricos ditos ferroelétricos, mesmo após a remoção do campo elétrico

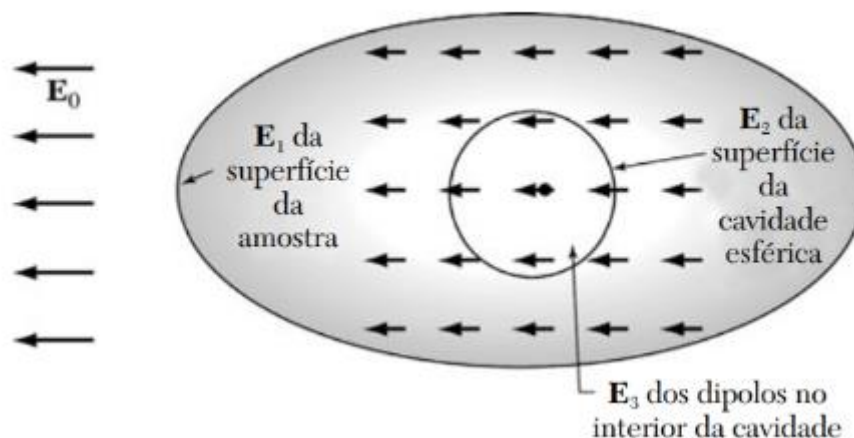
---

<sup>1</sup> As propriedades isolantes elétricas dos dielétricos estão diretamente relacionadas à grande diferença de energia entre as bandas de valência e condução, nas quais eles possuem um número extremamente pequeno de elétrons em comparação aos materiais condutores, pois a diferença de energia entre as bandas de valência e condução é de cerca de 4 e 8 eV, que é grande o suficiente para manter a maioria dos elétrons na banda de energia mais baixa. Somente sob um campo elétrico suficientemente alto, conhecido como campo de ruptura dielétrica, o material dielétrico se ioniza e se torna condutor. [1,2]

externo, continua a existir uma polarização remanescente, gerando um tipo de efeito memória no material. [1]

Devido ao rearranjo interno das cargas em um dielétrico o valor campo elétrico externo aplicado em um material dielétrico é diferente do valor do campo responsável pela polarização do material, denominado como campo molecular ( $E_m$ ).

Para encontrar os valores de  $E_m$  utiliza-se um sistema de placas paralelas nas superfícies do dielétrico. Considera-se quando um material dielétrico ferroelétrico está sujeito a uma diferença de potencial devido ao campo externo ( $E_0$ ) as cargas no interior do dielétrico se reorientam na tentativa de anular a presença de  $E_0$ , formando na superfície seu próprio campo interno de despolarização ( $E_1$ ). Em dielétricos ferroelétricos, o movimento das paredes de domínio separa os domínios ferroelétricos com diferentes orientações e favorece a orientação de domínios na direção do campo aplicado. Na superfície desta parede forma-se também um campo elétrico ( $E_2$ ) devido a redistribuição das cargas na superfície da amostra, e no interior das paredes dos dipolos reorientados formam o campo elétrico  $E_3$ . [3] Um esquema dos campos internos em dielétricos ferroelétricos é mostrado na Figura 1.



**Figura 1** – Esquemática dos campos elétricos originados em um material dielétrico ferroelétrico submetido a um campo elétrico externo. O campo total é a soma do campo externo aplicado  $E_0$  com os campos produzidos pelo rearranjo atômico no cristal (Fonte: referência [3])

Assim, para calcular o campo molecular ( $E_m$ ), utiliza-se a soma dos campos envolvidos.

$$E_m = E_0 + E_1 + E_2 + E_3 \quad (7)$$

O campo superficial de despolarização, chamado de  $E_1$  é expresso pela densidade de carga superficial ( $n \cdot P$ ), assim:

$$E_1 = \frac{nP}{\epsilon_0} \quad (8)$$

$E_2$  é o campo gerado pelas cargas polarizadas na superfície interna da cavidade virtual centrada no átomo de referência, e pode ser escrito como o de Lorentz:

$$E_2 = \frac{1}{3\epsilon_0} P \quad (9)$$

$E_1 + E_2$  é o campo criado pela polarização uniforme do objeto que cria a cavidade.

Ao abordar a estrutura cristalina de um material, apenas seu campo  $E_3$  depende de sua forma. Para o caso de sítios atômicos cúbicos simétricos em amostras esféricas,  $E_3 = 0$  se todos os átomos puderem ser substituídos por dipolos pontuais paralelos entre si. Assim, o campo molecular,  $E_m$ , conhecido como campo local, pode ser escrito como:

$$E_{local} = E + \frac{1}{3\epsilon_0} P \quad (10)$$

onde

$$E = E_0 + E_1 \quad (11)$$

Definimos a constante dielétrica ou permissividade elétrica relativa ( $\epsilon$ ) de um meio isotrópico ou cúbico em termos do campo macroscópico  $E$ .

$$\epsilon = \frac{\epsilon_0 E + P}{\epsilon_0 E} = 1 + \chi_e \quad (12)$$

A relação proporção entre o momento dipolar ( $p$ ) e o campo elétrico local na posição do átomo é dada em termos da polarizabilidade ( $\alpha$ ).

$$p = \alpha E_{local} \quad (13)$$

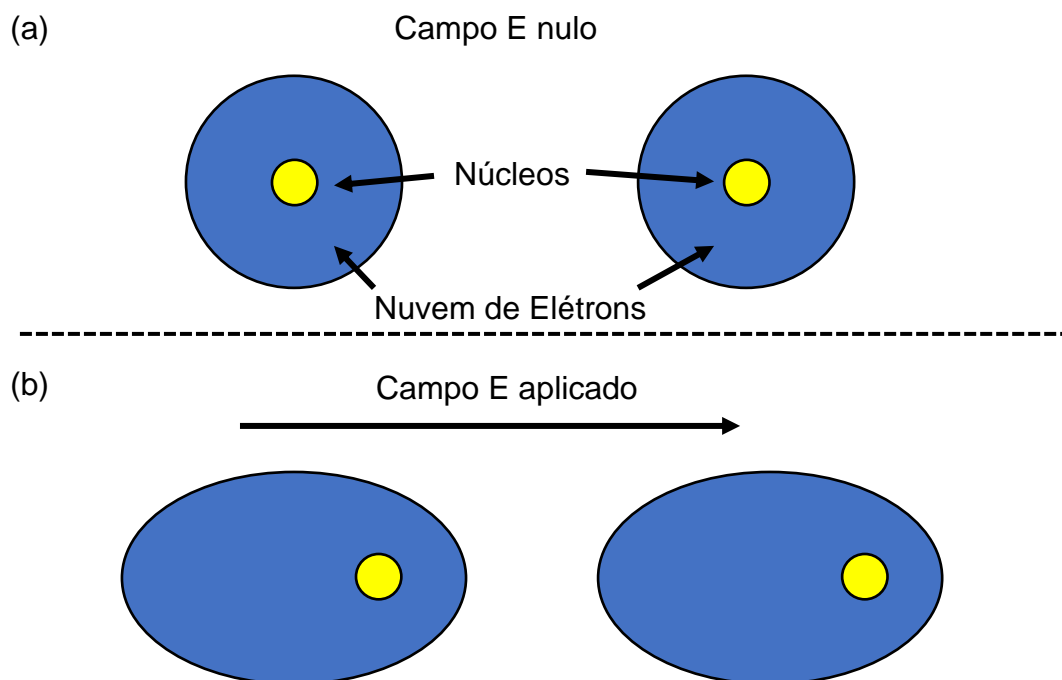
A relação entre a constante dielétrica e o número de dipolos (N) no material é dada por:

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N\alpha \quad (14)$$

Que é chamada de relação de Clausius-Mossotti.

Em materiais ferroelétricos, a disposição dos momentos dipolares atômicos ou moleculares, sejam eles permanentes ou induzidos no material, é a principal causa de sua alta polarizabilidade. A aplicação de um campo elétrico externo, pode induzir a polarização por três maneiras, sendo elas: eletrônica ( $P_e$ ), iônica ( $P_i$ ) e orientacional ( $P_o$ ). [1]

A polarização eletrônica ( $P_e$ ) ocorre em todos os materiais dielétricos e existe apenas enquanto há campo elétrico presente, resultando em um deslocamento do centro da nuvem de elétrons carregados negativamente em relação ao núcleo positivo do átomo sob a ação de um campo elétrico, como representado na Figura 2. [1, 2]



**Figura 2** - Esquematização da polarização eletrônica, onde a) o campo elétrico é nulo e b) há um campo elétrico aplicado. (Fonte: elaborado pelo autor)

Considerando a carga do elétron distribuída uniformemente em uma esfera de raio R e a carga positiva concentrada no centro, a polarização da nuvem eletrônica pode ser estimada. A criação de um dipolo elétrico atômico se dá pelo deslocamento nos centros de gravidade devido a aplicação de um campo elétrico, assim, este deslocamento é dado por:

$$x = \frac{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot R^3}{Q_n} E \quad (15)$$

Onde R é o raio da esfera ou do átomo,  $Q_n$  é a carga elétrica do núcleo e E é o campo elétrico. [4]

Esse deslocamento das cargas produz um momento na esfera dado de acordo com:

$$\mu = Q_n \cdot x = 4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot R^3 \cdot E \quad (16)$$

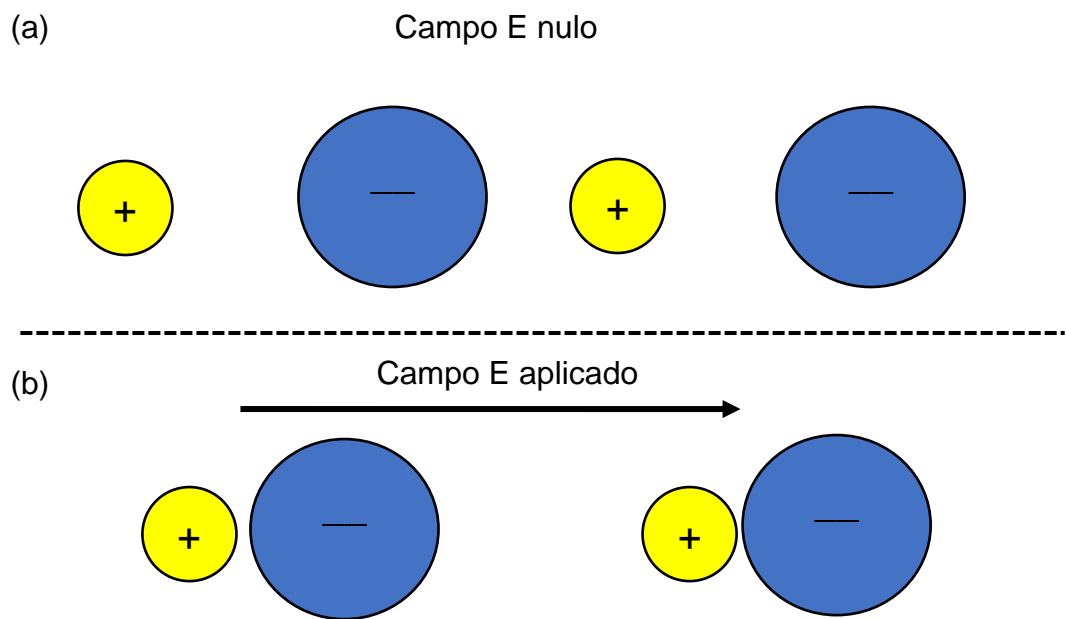
Onde,  $\mu$  é o momento do dipolo elétrico induzido pelo campo elétrico.

Portanto, a polarizabilidade eletrônica de um material ( $\alpha$ ) é definida como:

$$\alpha = \frac{\mu}{E} = 4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot R^3 \quad (17)$$

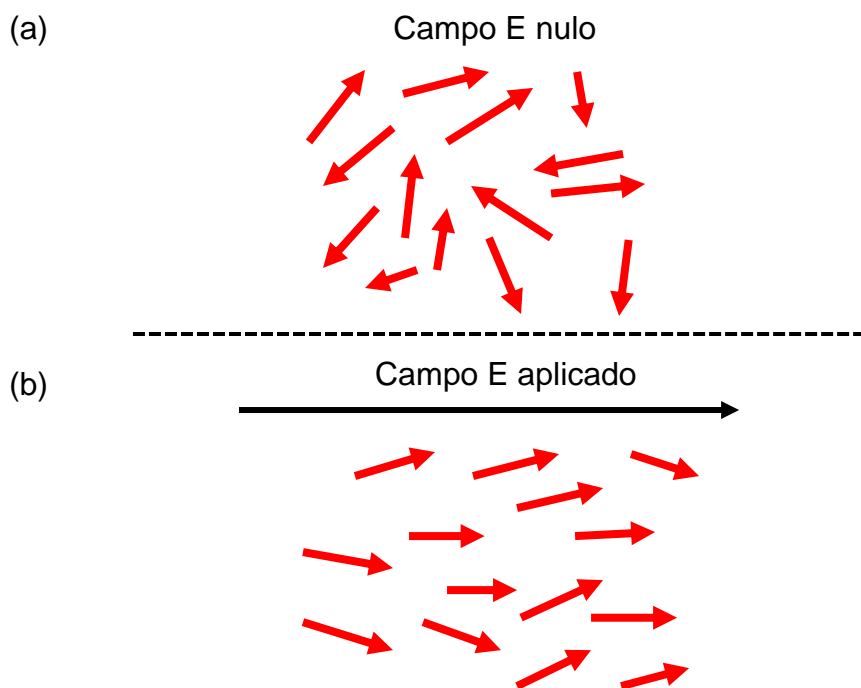
A polarização iônica ( $P_i$ ) ocorre apenas em materiais iônicos. O campo aplicado move os cátions em uma direção e ânions na direção oposta, demonstrado na Figura 3, criando um momento de dipolo resultante.[2] A magnitude do momento de dipolo de cada par de íons  $p_i$  é igual ao produto do deslocamento relativo  $d_i$  vezes a carga de cada íon, como segue:

$$P_i = q d_i \quad (18)$$



**Figura 3** – Esquematização da polarização iônica resultante dos deslocamentos relativos de íons eletricamente carregados em resposta a um campo elétrico. (Fonte: elaborado pelo autor)

A polarização orientacional ( $P_o$ ) ocorre apenas em substâncias com um momento de dipolo permanente. A polarização é o resultado da rotação do momento de dipolo permanente para se orientar na direção do campo aplicado, conforme mostra a Figura 4. [1,4]



**Figura 4** - Esquematização dos dipolos elétricos permanentes (setas) respondendo à aplicação de um campo elétrico, produzindo polarização de orientação. (Fonte: elaborado pelo autor)



A tendência de alinhamento dos dipolos é contraposta pelas vibrações dos átomos, de modo que a polarização diminui conforme a temperatura aumenta. [1] A polarização total  $P$  de um material sob a ação de um campo elétrico é igual à soma das polarizações eletrônica, iônica e de orientação ( $P_e$ ,  $P_i$  e  $P_o$ , respectivamente), [1] assim:

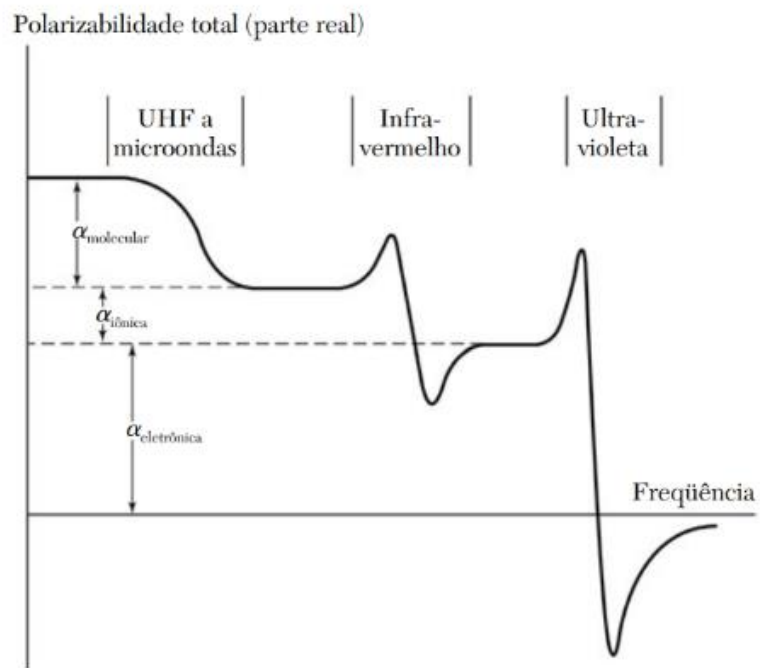
$$P = P_e + P_i + P_o \quad (19)$$

Além dos três mecanismos de polarização já citados, existem os mecanismos de polarização de carga espacial ( $P_{ce}$ ) também conhecido como polarização interfacial, a qual envolve as cargas espaciais situadas nas interfaces do material. E a polarização de parede de domínio ( $P_{pd}$ ) a qual ocorre somente em materiais dielétricos ferroelétricos com diferentes orientações, favorecendo os domínios orientados na direção do campo. Assim, para calcular a polarização total de um dielétrico, utiliza-se a soma de todas as polarizações:

$$P = P_e + P_i + P_o + P_{ce} + P_{pd} \quad (20)$$

Os diferentes mecanismos de polarização têm tempos de reorientação específicos. Esses tempos determinam a frequência das oscilações naturais do material. Se um mecanismo de polarização não atingir sua orientação preferencial em tempo hábil, ele não contribuirá para a polarização do material. Conseqüentemente, materiais com tempos de reorientação lentos não podem atingir altos níveis de polarização. [1,3]

A Figura 5 mostra como a polarização dielétrica depende da frequência do campo circundante. Quando um mecanismo de polarização para de funcionar, o valor da polarização cai significativamente. A polarização é independente da frequência enquanto está operando na faixa em que o mecanismo se desfaz. [1,3]

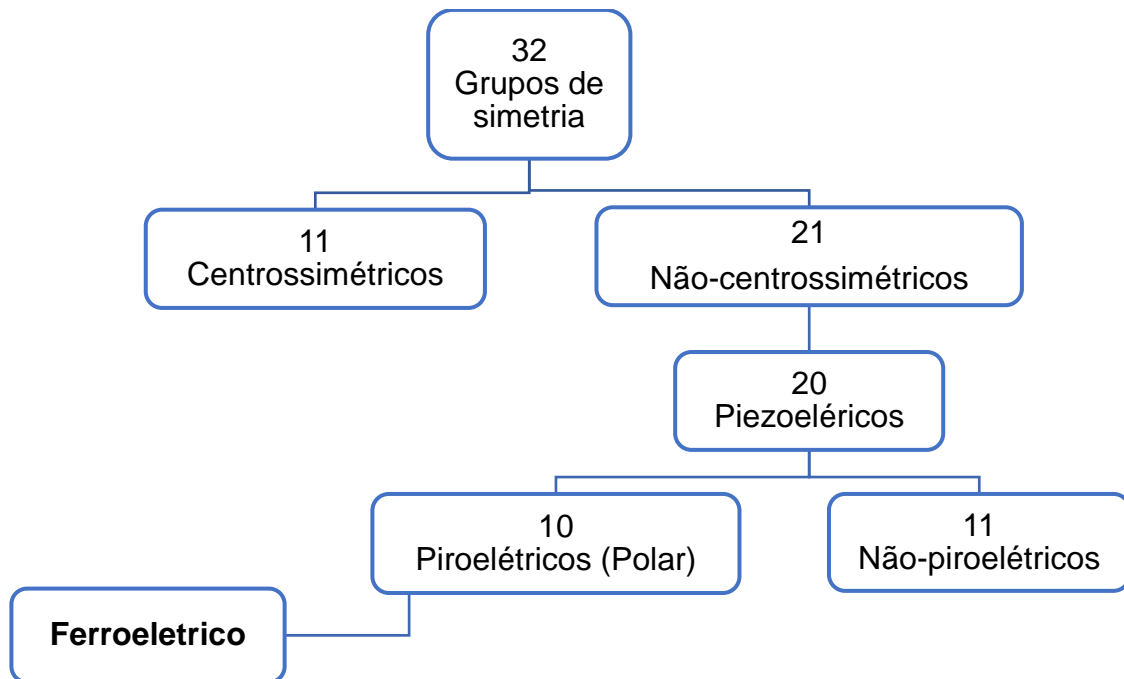


**Figura 5** - Variação da polarizabilidade com a frequência, mostrando as contribuições das polarizabilidades dipolar, iônica e eletrônica. (Fonte: referência [3])

## 2. Ferroeletricidade

A ferroeletricidade é uma propriedade observada em uma classe de materiais dielétricos que na ausência de um campo elétrico externo, e em determinadas temperaturas, são caracterizados pela presença de polarização elétrica espontânea e permanente. Além disso, em materiais ferroelétricos a ação de um campo elétrico externo suficientemente alto muda a direção da polarização. A resposta dos materiais ferroelétricos à dependência da polarização de um campo elétrico externo aplicado é caracterizada pela chamada curva de histerese ferroelétrica, cujo primeiro ciclo foi documentado por Joseph Valasek. [5,6]

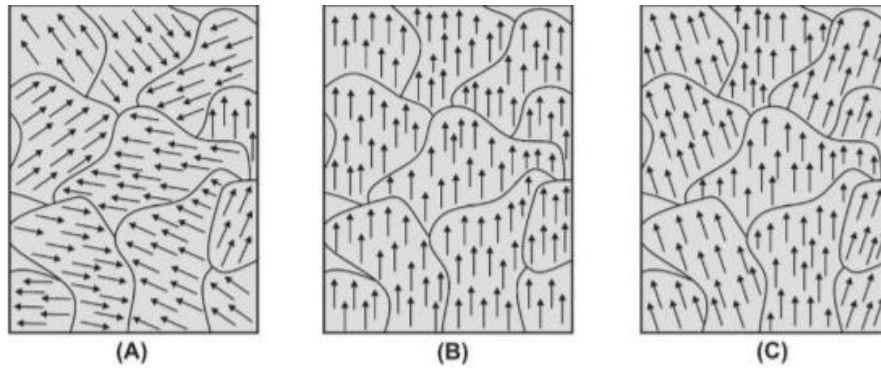
Todas as estruturas cristalinas da natureza podem ser classificadas em 32 classes cristalinas, como demonstrado na Figura 6. Desses 32 grupos cristalinos, 11 têm simetria central, sobrando 21 grupos. No entanto, um desses 21 grupos possui um centro de inversão, restando 20 grupos com propriedades assimétricas. [10,11,12] Desses 20 grupos, apenas 10 possuem um único eixo polar na ausência de um campo elétrico aplicado, o que resulta em polarização elétrica espontânea. Se a polarização espontânea pode ser revertida por um campo elétrico aplicado externamente, resultando na formação de um ciclo de histerese, a este grupo denomina-se de ferroelétricos. Logo, a ferroeletricidade é associada a mudanças de ordem estrutural nos materiais através da aplicação de um campo elétrico externo. [15,16]



**Figura 6** - Classificação dos grupos de simetria cristalina ressaltando os materiais ferroelétricos piezoelétricos e piroelétricos. (Fonte: Adaptado da referência [16])

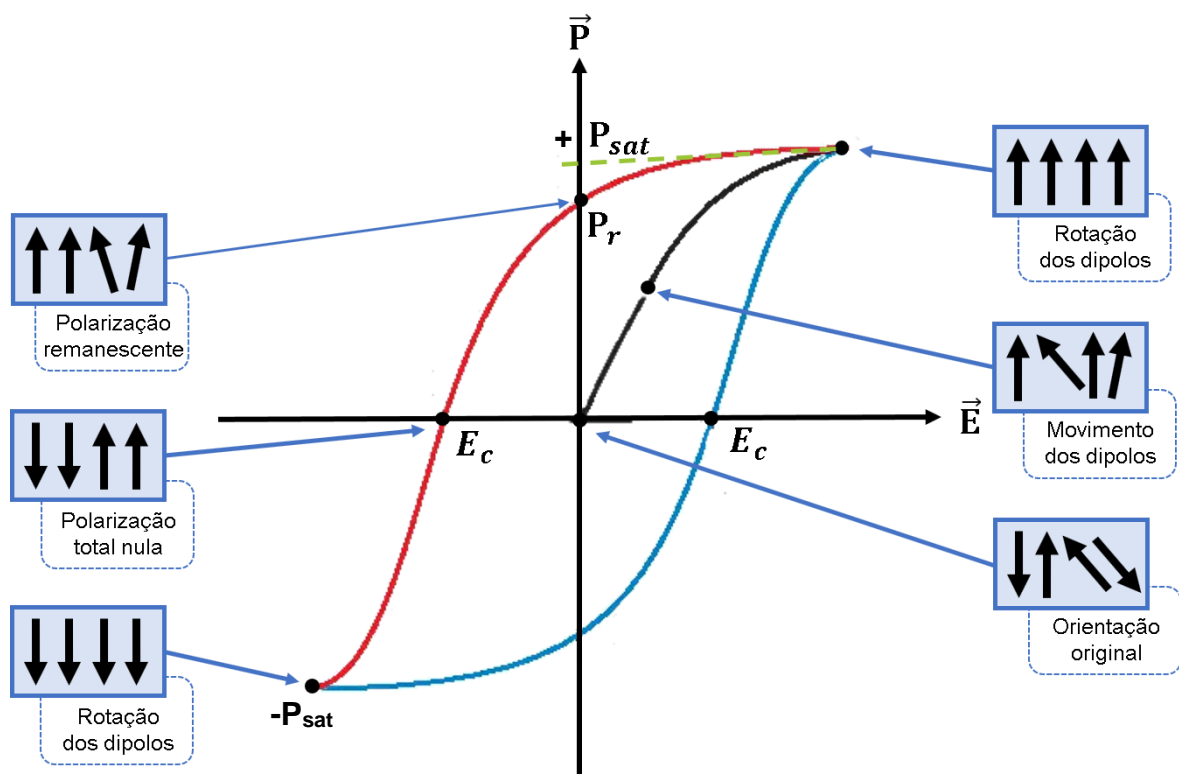
A polarização elétrica em materiais ferroelétricos cristalinos normais ocorre por meio de transições estruturais ao longo do cristal, dando origem a microdomínios polarizados chamados de domínios ferroelétricos, que surgem somente em temperaturas abaixo de uma temperatura característica, a temperatura de Curie. [5,7,8,9]

Um material ferroelétrico pode ser representado por três estados de domínios distintos, como mostrado na Figura 7: sem a presença de um campo elétrico, o material apresenta seu estado natural, não polarizado (Figura 7A); domínios alinhados na direção de um campo elétrico externo (Figura 7B); e a presença de uma polarização remanescente no material após a retirada do campo externo, conhecida como efeito memória (Figura 7C).[10,11]



**Figura 7** - Configuração dos domínios ferroelétricos em um material ferroelétrico: (A) sem a presença de um campo elétrico; (B) com campo elétrico externo aplicado; (C) após remoção do campo elétrico. (Fonte: referência [10])

Para a melhor compreensão, os efeitos de alinhamento dos domínios, e subsequente surgimento da polarização elétrica, em função do campo externo podem ser representados pela curva de histerese elétrica, mostrada na Figura 8.

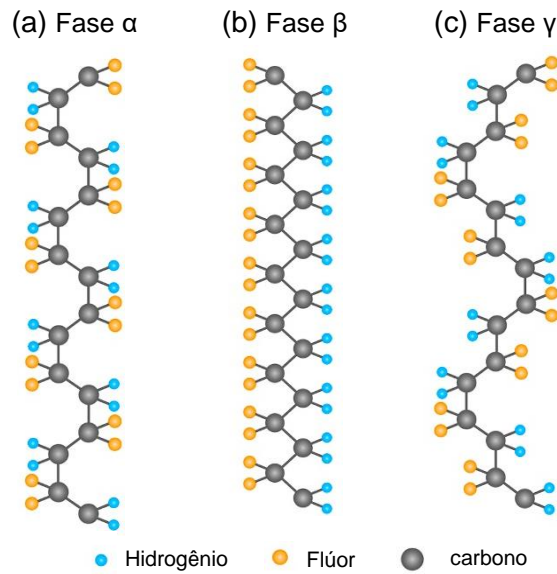


**Figura 8** - Curva de histerese típica para um material ferroelétrico. (Fonte: adaptado da referência [7])

Na curva de polarização elétrica, ou ciclo de histerese ferroelétrica, inicialmente, antes de um campo elétrico ser aplicado, os dipolos no material estão orientados aleatoriamente, e nenhuma polarização é observada (ponto 0,0) [7,11]. À medida que o campo aumenta, os dipolos começam a se alinhar na direção do campo, e uma polarização não nula se forma no material. Os valores desta polarização aumentam em função do campo elétrico até atingir seu valor máximo, que extrapolado no eixo das abcissas indica o valor da Polarização de Saturação ( $+P_{\text{sat}}$ ). Quando o campo é reduzido a zero, a maioria dos dipolos permanecem alinhados na direção do campo e o material apresenta polarização residual, ou remanescente ( $P_R$ ). Para um campo elétrico suficientemente grande aplicado em sentido oposto ao inicial, a polarização do material atinge seu valor zero novamente. Este campo é chamado campo coercitivo ( $E_C$ ). À medida que a intensidade do campo elétrico aumenta nesta nova polaridade, os dipolos tendem a se alinhar na nova direção do mesmo, e um novo valor de polarização de saturação, oposto ao inicial, é observado ( $-P_{\text{sat}}$ ). Se continuar a modulação do campo elétrico em ciclos, tem-se como resposta a curva de histerese elétrica completa. [7,11,12,13]

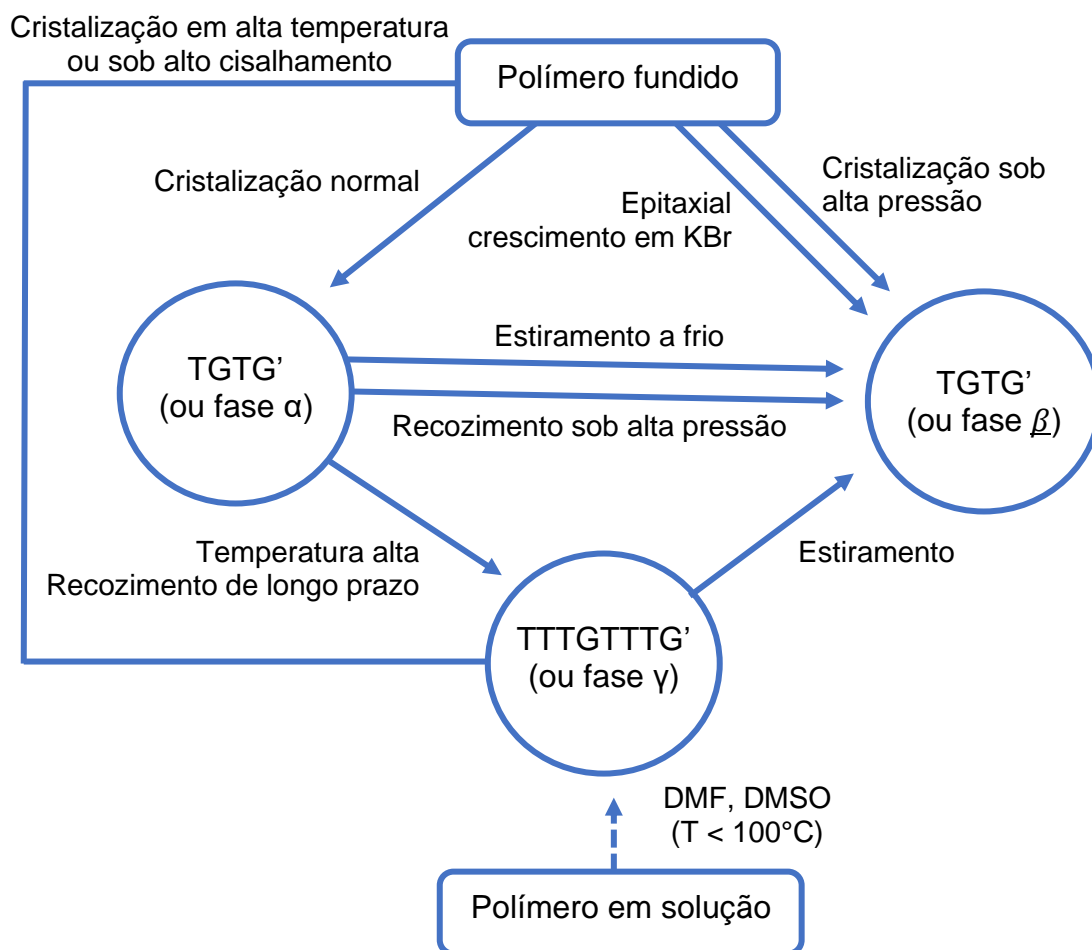
### 3. Polímeros ferroelétricos

O fluoreto de polivinilideno (PVDF) é um polímero semicristalino derivado do monômero ( $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ ) o qual pode-se cristalizar em diferentes fases cristalinas, sendo elas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ , como também aglomerados entre elas. Das fases cristalinas, as fases  $\alpha$ , (conformação TGTG') e  $\delta$  são apolares sem muito interesse na área eletrônica. A fase  $\alpha$  forma-se naturalmente no cristalito tornando-se a mais numerosa. A fase cristalina  $\beta$ , altamente polar (conformação *all trans*, TTTT), converge as propriedades piezoelétricas mais intensas. A fase polar  $\gamma$  é a intermediária (conformação TTTGTTTG') a qual chama a atenção por ser uma fase ferroelétrica e por fornecer resistências maiores a descargas elétricas quando comparado com o material na fase  $\beta$ . A fase  $\gamma$  pode ser obtida por cristalização isotérmica, cristalização em solução ou pela adição de cargas. [17,18] A Figura 9 mostra um esquema de arranjo atômico das três fases mais destacadas do PVDF.



**Figura 9** - Conformações da cadeia polimérica do PVDF: (a) TG TG'; (b) TTT - "all-trans" e (c) TTTG TTTG'. (Fonte: Adaptado da referência [19])

No PVDF pode existir a transmutação entre as fases cristalinas, obtendo uma ou outra de forma majoritária no polímero, dependendo do método de tratamento. A Figura 10 é uma representação esquemática das diferentes fases cristalinas de PVDF obtidas a partir dos polímeros fundidos, ou em solução, e os padrões de cristalização e/ou (pós)tratamento necessários para obtê-los. [20-24]



**Figura 10** - Fases cristalinas e modos de cristalização do PVDF. (Fonte: Adaptado da referência [22])

Ao contrário da fase  $\beta$ , a fase  $\gamma$ , outra fase polar do PVDF, embora também exiba eixos polares, e propriedades ferroelétricas, tem sido menos utilizada para aplicações devido, principalmente, à dificuldade em analisar a sua cristalinidade. [25] Esta fase é geralmente obtida pela conversão do estado sólido ( $\alpha$ - $\gamma$ ) em temperaturas próximas à temperatura de fusão ou pela adição de vários preenchedores, como argila, ao PVDF. [26, 27] As formas esféricas, conhecida como esferulitos, de fase  $\gamma$  crescem a uma taxa mais lenta do que os de fase  $\alpha$ , e também atingem um tamanho menor quando a cristalização é concluída. Um dos fatores responsáveis por este fenômeno, é o seu aparecimento tardio, uma vez que parte do polímero já cristalizou na fase  $\alpha$ . [28] As amostras com fase cristalina polar  $\gamma$  possuem mais facilidade e controle do processo de obtenção, já que os únicos parâmetros controlados são a temperatura e o tempo de tratamento térmico. Tendo isso em vista pode-se afirmar que a fase  $\gamma$  apresenta maior estabilidade térmica quando comparada aos polímeros

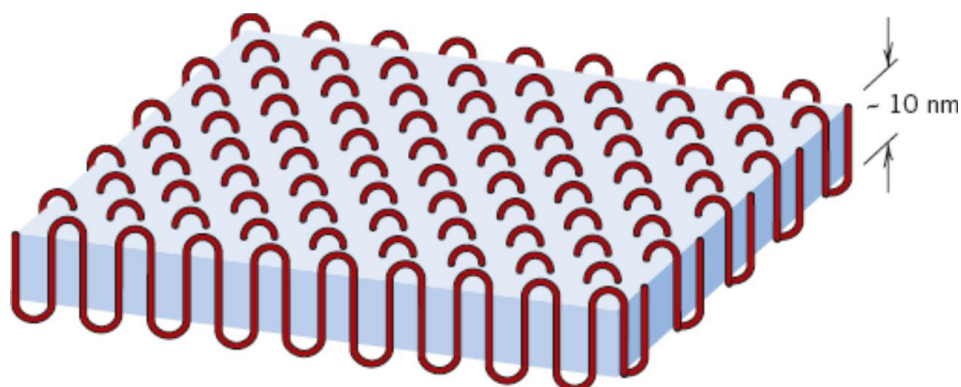


de PVDF com fase majoritariamente  $\beta$ . Porém, ainda é incerto na literatura os valores das constantes piezoelétricas de polímeros nesta fase, podendo, então tais coeficientes serem menores que os materiais que apresentam fase  $\beta$ .

### 3.1. Cristalização em esferulitos

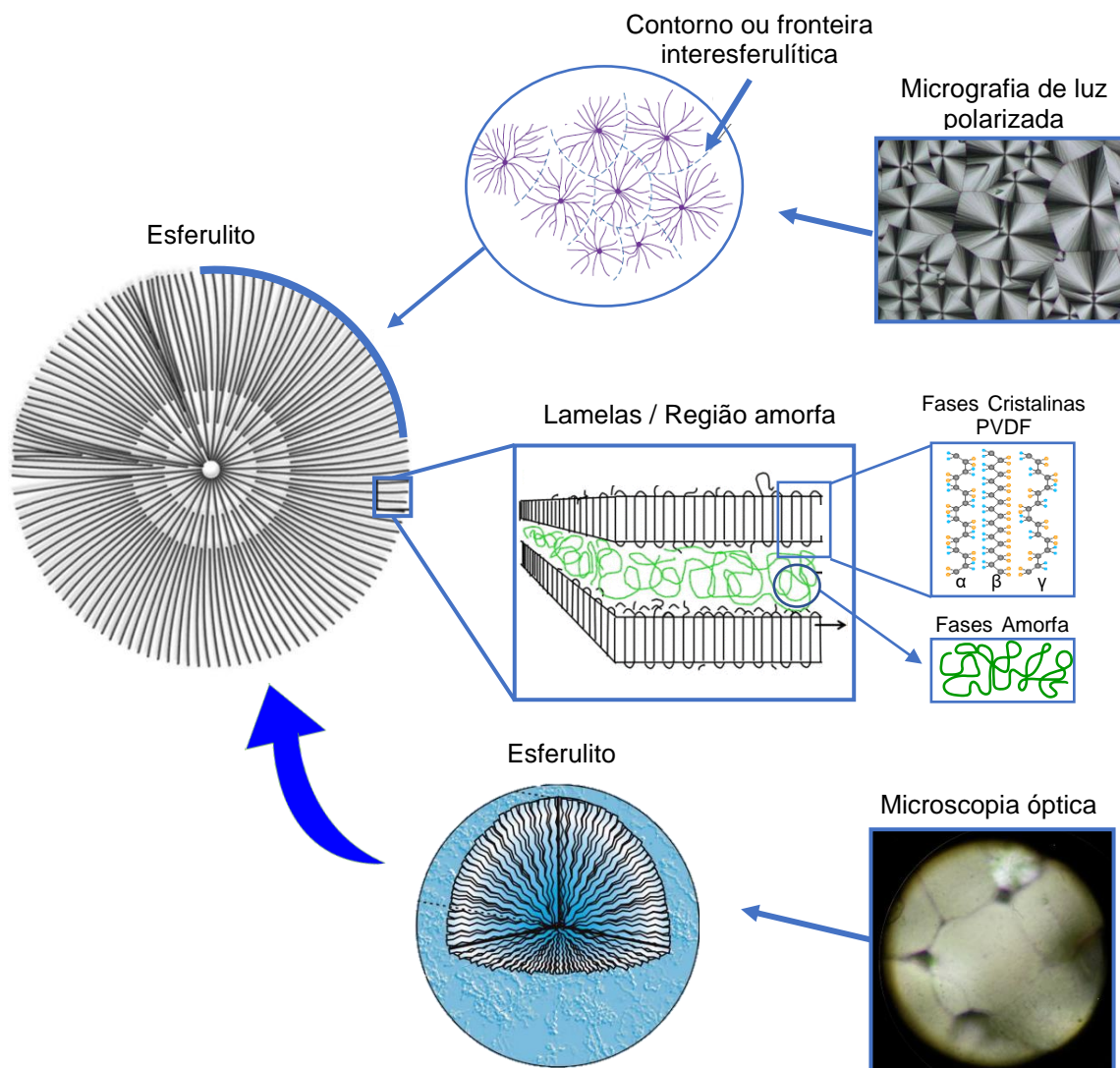
Um polímero semicristalino é composto de pequenas regiões cristalinas, chamadas de cristalitos. Tais regiões cristalinas são alinhadas entre si, preenchidas por pequenas moléculas alinhadas aleatoriamente formando regiões amorfas entre as fases cristalinas, assim, em um polímero fundido podem coexistir regiões cristalinas e amorfas. O crescimento de fases cristalinas a partir de um polímero fundido é iniciado em diferentes partes da amostra simultaneamente, tal que as estruturas cristalinas crescem juntas até que o processo de solidificação seja concluído. [29]

As regiões cristalinas dos polímeros podem ser observadas em regiões que formam folhas finas com formato retangular, chamadas de lamelas, com aproximadamente 10-20 nm de espessura e comprimento de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ . As lamelas se movem para frente e para trás sobre si mesmas, criando a estrutura de uma corrente que se dobra. Cada lamela é composta por um grande número de moléculas que formam as cadeias do polímero. A Figura 11 representa como as longas cadeias poliméricas podem se dobrar e se ligar para formar uma lamela cristalina. [29,30]



**Figura 11** - Estrutura da cadeia dobrada para um cristalito de polímero em forma de lamela cristalina. (Fonte: Referência [29])

As lamelas cristalinas crescem a partir do núcleo e se ramificam formando uma estrutura que possui forma aproximadamente esférica, por isso chamada de esferulito. A Figura 12 mostra a representação esquemática de um esferulido, dando ênfase na região das lamelas cristalinas sendo separadas pelas regiões de fase amorfa. Através de uma micrografia de luz polarizada observa-se as lamelas, onde aparecem como linhas brancas finas dentro de um esferulito. [29,31,32] Conforme a cristalização de uma estrutura esferulítica aumenta de tamanho, as extremidades dos esferulitos adjacentes começam a se tocar, formando contornos. Essas fronteiras estão evidentes na Figura 9, imagem de micrografia. [1,4]



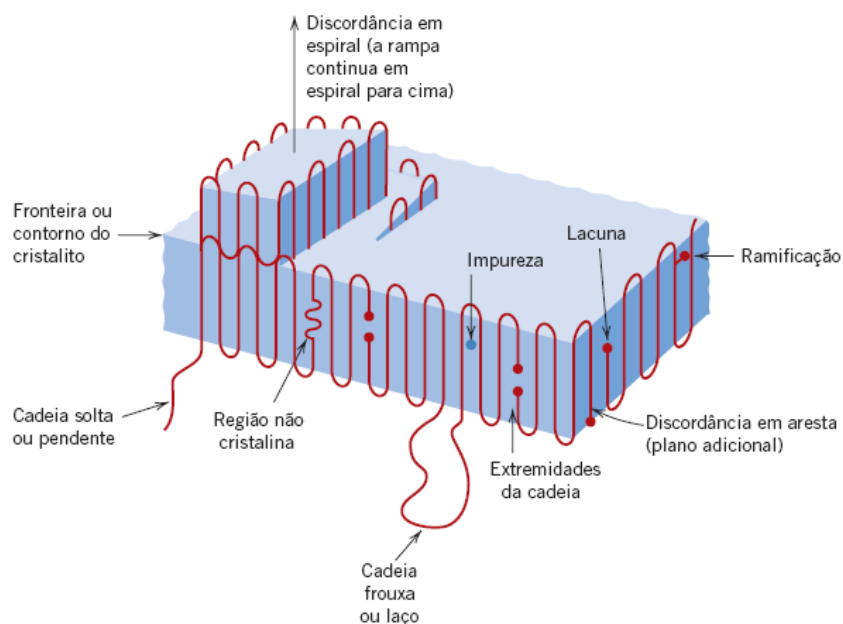
**Figura 12** - Representação esquemática da estrutura detalhada de um esferulito. (Fonte: Adaptado da referência [30])

### 3.2. Defeitos em polímeros

A cristalinidade de um polímero é um parâmetro que depende de diversas variáveis, desde o método de síntese até as propriedades do polímero. Um dos fatores mais relevantes para isso é o tipo de cadeia formada, sendo as cadeias lineares geralmente mais propensas a se organizarem periodicamente, formando regiões ordenadas. Cadeias com grupos laterais ou ramificações tendem a ser menos cristalinas porque é difícil alinhar os grupos ou braços (ramificações) periodicamente, criando regiões desordenadas. [29,33]

No estado cristalino, as cadeias poliméricas tendem a adotar a conformação de menor energia. O dobramento das cadeias poliméricas não resulta em cristalinidade perfeita devido a irregularidades e defeitos que ocorrem durante a cristalização, o que gera defeitos pontuais na estrutura do polímero. No entanto, defeitos adicionais podem surgir de ramificações na cadeia polimérica ou segmentos emergentes do cristal, devido ao fato de que uma cadeia polimérica pode sair de uma lamela e reentrar nela em outro ponto, ou podendo até mesmo neste meio caminho entrar em outra lamela e agir como uma molécula de ligação para este cristal. [29,33]

Defeitos que podem ser associados a um polímero podem ser visualizados na Figura 13.



**Figura 13** - Representação esquemática de defeitos em cristais poliméricos. (Fonte: Referência [29])

### 3.3. Ferroeletricidade em polímeros

Para o fluoreto de polivinilideno (PVDF), devido à formação em um esferulito polimérico, ocorre o alinhamento das lamelas cristalinas em uma conformação helicoidal, chamada de conformação trans, sendo crucial para a polarização. [34,35] O alinhamento dos dipolos ocorre apenas dentro das próprias lamelas cristalinas. Nas regiões amorfas, entre as lamelas, os dipolos não têm um alinhamento consistente devido as cadeias desordenadas. [34,36]

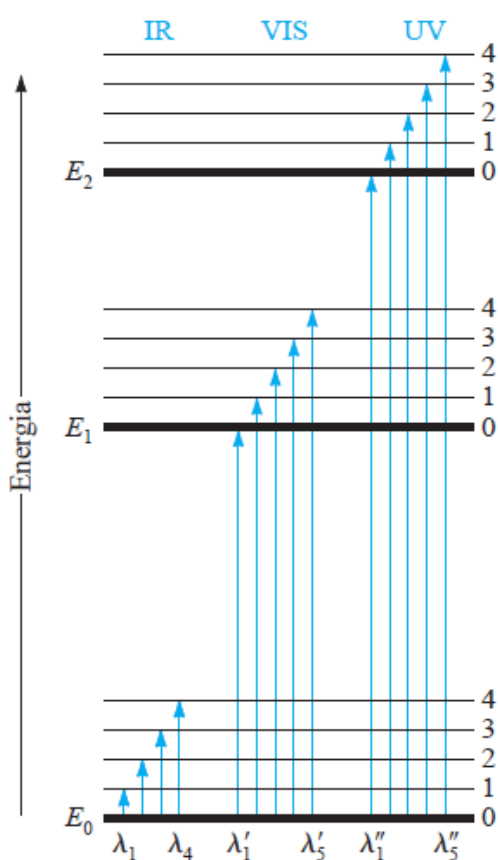
Para o PVDF a parte polar está associada aos átomos de flúor nas moléculas, e a parte não polar está associada aos átomos de carbono e hidrogênio. Sob a influência de um campo elétrico, as moléculas do PVDF rotacionam, fazendo o alinhamento polar em direção ao campo elétrico, enquanto as partes não polares se orientam no sentido oposto. Esse alinhamento ocorre proveniente das interações eletroestáticas entre as partes polares, favorecendo uma orientação ordenada. [36,37]

A ferroeletricidade do O PVDF é conhecida como "ordem-desordem", já que ocorre pela transição de dipolos posicionados aleatoriamente na fase paraelétrica para dipolos organizados na fase ferroelétrica. [36]

#### 4. Métodos de espectroscopia de interação da radiação com a matéria

É definida como espectroscopia um grupo de técnicas analíticas que utilizam a interação da radiação eletromagnética com a matéria para obter informações físicas e químicas sobre um determinado material, sendo estas interações analisadas em determinadas regiões do espectro eletromagnético.

Quando associada a cada estado eletrônico da molécula, a energia presente no estado vibracional é determinada pelas linhas horizontais, representadas por 1, 2, 3 e 4, onde o nível vibracional mais baixo é representado por 0, conforme mostra a Figura 14. Um material poliatômico ao absorver radiação eletromagnética ocorre mudanças dos níveis de energia, comportamento de transição entre níveis de energia demonstrado na Figura 14. Onde, a energia  $E_0$  representa o estado fundamental, e  $E_1$  e  $E_2$  pertencem aos estados eletronicamente excitados da molécula. Cada tipo de radiação, aqui representada por infravermelho (IR), luz visível (VIS) e ultravioleta (UV), contribui para essa mudança de estado de energia de forma diferente, dependendo da energia da radiação [38,39].



**Figura 14** - Diagrama demonstrando níveis energéticos e mudanças que ocorrem durante a absorção da radiação nas regiões (IR), (VIS) e (UV). (Fonte: referência [38])

#### 4.1. FTIR para a análise das fases cristalinas no PVDF

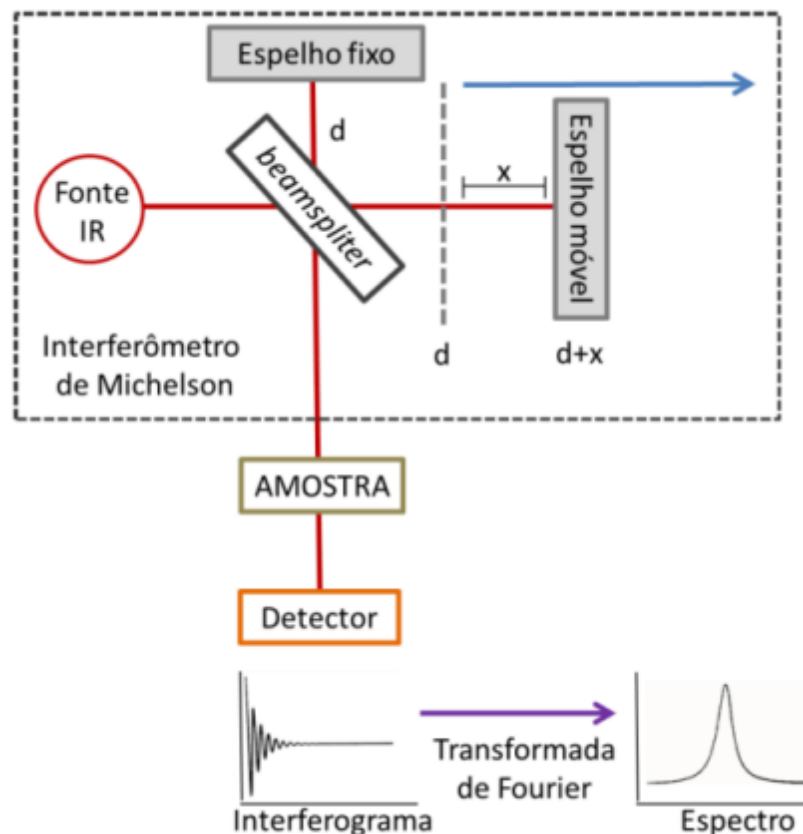
A espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de espectroscopia utilizada para obter um espectro de absorção ou emissão na região do infravermelho. Sendo assim, oferece uma ampla variedade de recursos analíticos pois coleta dados para uma ampla faixa espectral. [38] As medidas de FTIR utiliza um processo matemático como transformada de Fourier para converter os dados brutos no espectro real. [40]

A técnica espectroscopia de absorção por FTIR mede a quantidade de luz que uma amostra absorve em cada comprimento de onda no IR. Em um espectrômetro de infravermelho é gerado um feixe de luz em uma banda larga, contendo todo o espectro de comprimento de onda utilizados para medir. [41] A luz gerada incide em um interferômetro, o qual possui uma variedade de mecanismos para a varredura, produzindo ondas resultantes em uma faixa estreita de comprimentos de onda, as quais são usadas para fazer a varredura. Em um equipamento de FTIR, por meio de transformadas de Fourier converte o comprimento de onda em um domínio inverso, o número de onda em  $\text{cm}^{-1}$ , [42,43]:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (21)$$

sendo  $\lambda$  é o comprimento de onda dado em cm, e  $\tilde{\nu}$  o número de onda em  $\text{cm}^{-1}$  [44]

A Figura 15 demonstra o funcionamento dos espectrofotômetros com transformada de Fourier, onde a radiação é emitida por uma fonte no infravermelho e passa por um interferômetro antes de incidir na amostra. A radiação não absorvida pela amostra atinge o detector e gera um interferograma mostrando a intensidade da radiação detectada em função do deslocamento "x" do espelho em movimento, ou número de onda. [45,46]

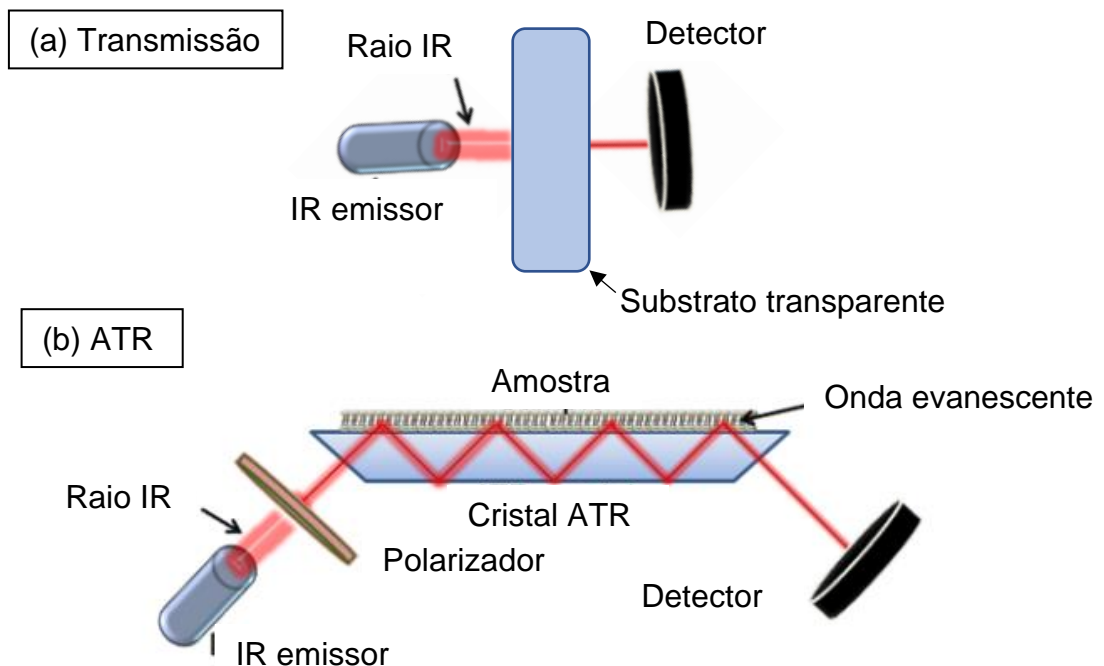


**Figura 15** -Esquema esquematizando o funcionamento de um FTIR. (fonte: referência [14])

Para a medida de espectros de FTIR pode-se utilizar outras maneiras além da absorção: a transmissão (Figura 16a) e a reflexão total atenuada (ATR) (Figura 16b). No modo de transmissão a radiação que passa por uma amostra, sem que ela absorva, é coletada e gerado os espectros. Isso requer colocar a amostra em um substrato que seja transparente à luz infravermelha, como pastilhas de Brometo de Potássio (KBr). [47,48] A refletância total atenuada (ATR) é um acessório do espectrofotômetro utilizado para medir as propriedades de superfície de amostras de filmes sólidos ou finos, em vez de utilizar material a granel. Para a medida, a amostra é colocada sobre um material de reflexão interna com índice de refração superior à do material, podendo ser um diamante, ZnSe, Germânio ou Silício, ocasionando uma reflexão interna total da radiação incidente, a qual penetra no material com uma onda evanescente. A penetração da radiação ( $d_p$ ) na amostra é particular a cada comprimento de onda ( $\lambda$ ) e dependo do índice de refração do elemento de reflexão interna ( $n_1$ ), do índice de refração da amostra ( $n_2$ ), e do ângulo de incidência da

radiação ( $\theta$ ), equação 22. [47, 49] Assim, para medidas em ATR não necessita de substratos especiais e podendo ser realizadas sem preparos específicos da amostra, sendo preciso somente que a amostra seja depositada sob o material de reflexão interna.

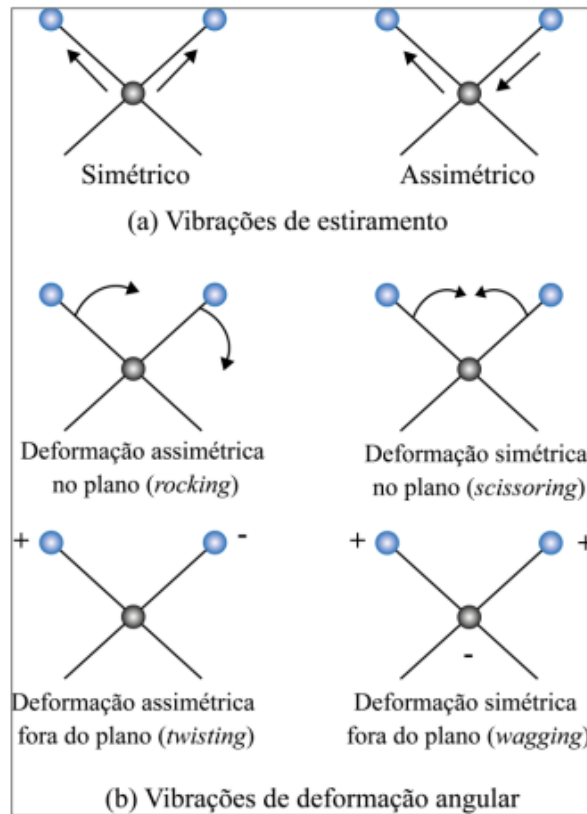
$$d_p = \frac{\lambda/n_1}{2\pi \sqrt{\left[\sin^2 \theta - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2\right]}} \quad (22)$$



**Figura 16** - Principais configurações experimentais utilizadas na obtenção de espectros FTIR, sendo (a) Transmissão e (b) Reflexão Total Atenuada (ATR). (Fonte: Adaptado da referência [50,47])

Ao ser iluminado por uma radiação no infravermelho, as moléculas podem vibrar de duas maneiras diferentes: axialmente (alongamento) — o que significa que elas se alongam ou expandem de forma radial em relação ao núcleo — ou angular (flexão): ocorre quando há deformação angular entre as ligações. dentro ou fora do plano, o que pode levá-las a dobrar ou girar. Ambas as vibrações axiais e ligações angulares são caracterizadas como oscilações moleculares que muitas vezes ocorrem simultaneamente. [39,51] O estado de rotação está relacionado ao movimento que a molécula realiza em torno de seu centro de gravidade. O estado rotacional é sobreposto em cada condição de vibração. [39]





**Figura 17** - Modos vibracionais moleculares. + movimento para fora da página; - movimento para dentro de página. (Fonte: referência [51])

Sendo assim, o valor de energia para uma determinada molécula é calculado somando todas as suas energias individuais, onde:

$$E = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} \quad (23)$$

Assim,  $E_{\text{eletrônica}}$  é a energia associada aos elétrons nos diferentes orbitais externos da molécula;  $E_{\text{vibracional}}$  é a energia da molécula devido às vibrações interatômicas;  $E_{\text{rotacional}}$  é a energia associada à rotação da molécula em torno de seu centro de gravidade. [38,39]

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma das melhores técnicas para distinguir as fases do PVDF, e calcular as Frações das Fases Eletroativas ( $f_{EA}$ ) através dos picos/bandas encontradas. [18,52, 53]

Quando se considera que o material possui somente as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , é comum o uso da equação 24, a qual escreve a absorvância em termos da concentração molar das fases. [17,18,52]

$$f_{(\beta)} = \frac{C_{\beta}}{C_{\alpha} + C_{\beta}} \quad (24)$$

onde  $F_{(\beta)}$  é a fração da fase  $\beta$ ,  $C_{\alpha}$  e  $C_{\beta}$  são as concentrações das fases  $\alpha$  e  $\beta$  em mol/cm<sup>3</sup>.

Pela lei de Lambert Beer, isolando a concentração, temos que:

$$C = \frac{A}{K_{\lambda} \cdot l} \quad (25)$$

onde C é a concentração em mol, A é a intensidade de absorvância,  $K_{\lambda}$  é o coeficiente de absorção molar em um determinado número de onda  $\lambda$ , e l é a espessura da amostra utilizada.

Substituindo C na equação 24 pela expressão obtida na equação 25, a quantificação da fração de fase eletroativa cristalina  $F_{(\beta)}$  em relação a  $\alpha$ , pode-se obter a equação 26, onde  $K_{763}$  e  $K_{840}$  são as absorvâncias em 763 cm<sup>-1</sup> (fase  $\alpha$ ) e 840 cm<sup>-1</sup> (fase  $\beta$ ) respectivamente. [53,54]

$$f_{(\beta)} = \frac{A_{\beta}}{\left(\frac{K_{763}}{K_{840}}\right)A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (26)$$

Para o PVDF,  $K_{840}$  e  $K_{763}$  são 6,1x10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>/mol e 7,7x10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>/mol, respectivamente. [17,18,52,54]

$$f_{(\beta)\%} = \frac{A_{\beta}}{1,26A_{\alpha} + A_{\beta}} \times 100 \quad (27)$$

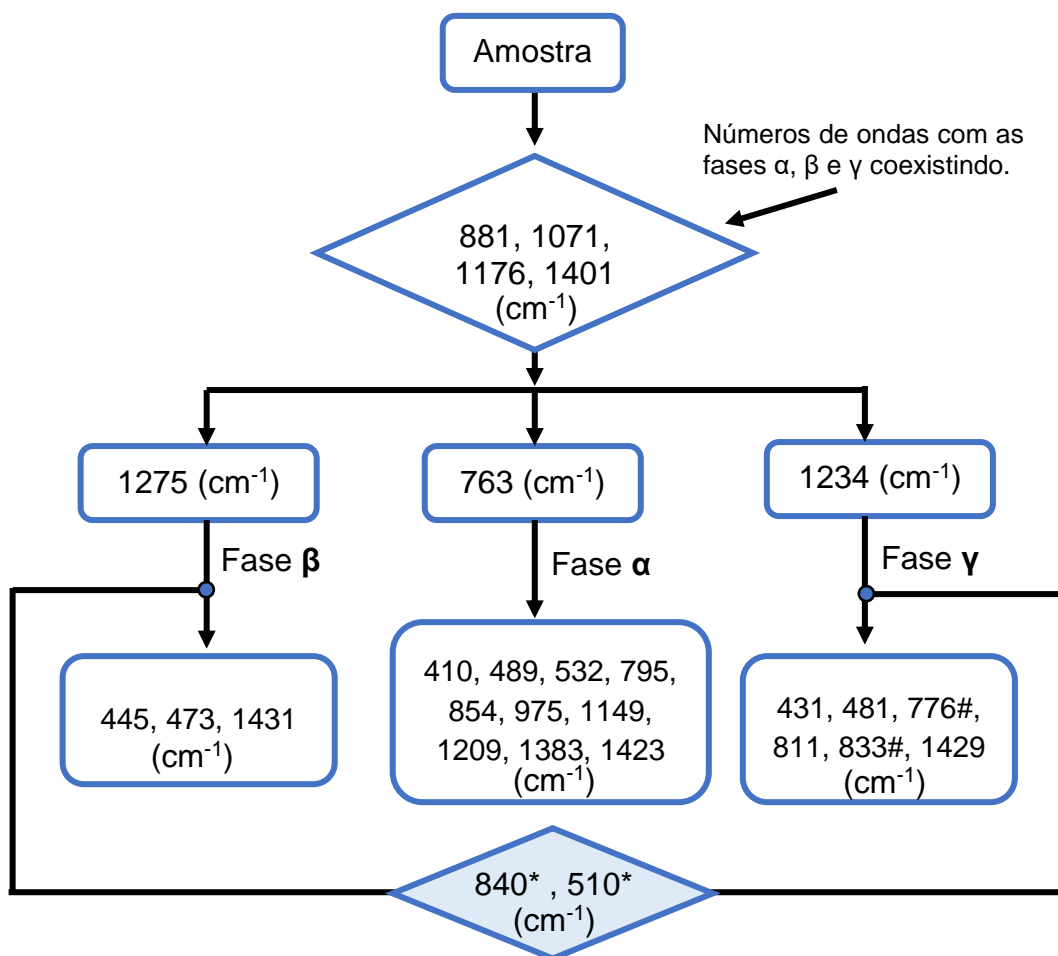
Para os casos de coexistência das fases  $\beta$  e  $\gamma$  no polímero, sendo caracterizadas pelas bandas de absorção em 1275 cm<sup>-1</sup> e para 1234 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, pode-se calcular a porcentagem de cada fase cristalina de forma individual. Para isso utiliza-se as intensidades das absorvâncias máximas e mínimas ao entorno dos números de onda. O cálculo é demonstrado nas equações (28a) e (28b).[54]

$$f_{(\beta)} = f_{EA} \times \left( \frac{\Delta H_{\beta}}{\Delta H_{\beta} + \Delta H_{\gamma}} \right) \times 100\% \quad (28a)$$

$$f_{(\gamma)} = f_{EA} \times \left( \frac{\Delta H_{\gamma}}{\Delta H_{\beta} + \Delta H_{\gamma}} \right) \times 100\% \quad (28b)$$

Onde  $\Delta H_{\gamma}$  e  $\Delta H_{\beta}$  são as diferenças das intensidades entre o máximo de absorvância em  $1234 \text{ cm}^{-1}$  e  $1275 \text{ cm}^{-1}$  e o vale mais próximo, respectivamente.[54]

As bandas características da fase cristalina  $\alpha$  apresentam picos em torno de 410, 489, 532, 614, 763, 795, 854, 871, 975, 1140, 1209, 1383 e  $1423 \text{ cm}^{-1}$  sendo exclusivos para tal fase; os picos exclusivos para a fase  $\beta$  estão em torno de 445, 473, 1275 e  $1431 \text{ cm}^{-1}$ ; e os picos cuja fase  $\gamma$  aparece com exclusividade são 431, 481, 811, 1234 e  $1429 \text{ cm}^{-1}$ . [18,54,55,56] Para o PVDF os picos em torno de  $840 \text{ cm}^{-1}$  e  $510 \text{ cm}^{-1}$  são associados às fases cristalinas  $\beta$ ,  $\gamma$  ou  $\beta + \gamma$ . Há uma relação intrínseca com as bandas no comprimento de onda  $1275$  e  $1234 \text{ cm}^{-1}$ . Se a banda em  $1275 \text{ cm}^{-1}$  estiver presente e no número de onda  $1234 \text{ cm}^{-1}$  não houver pico, isso mostra a ausência da fase  $\gamma$  em todo o sistema. Assim, para os picos em  $840$  e  $510 \text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos somente a fase cristalina  $\beta$ . Caso contrário, se houver um pico em  $1234 \text{ cm}^{-1}$  e não aparecer em  $1275 \text{ cm}^{-1}$ , as bandas em  $840$  e  $510 \text{ cm}^{-1}$  são consideradas apenas como fase  $\gamma$ . Mas, se ambos os picos ( $1275$  e  $1234 \text{ cm}^{-1}$ ) estiverem presentes, as bandas presentes no comprimento de  $840 \text{ cm}^{-1}$  e  $510 \text{ cm}^{-1}$  representam respectivamente as fases cristalinas  $\beta$  e  $\gamma$ . [54] Um esquema de identificação das fases é ilustrado na Figura 18.



**Figura 18** - Diagrama de fluxo para a identificação das fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ;  $840^*$  e  $510^*$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) representa bandas no intervalo de  $837 - 841$  e  $508 - 512 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente;  $776\#$  e  $833\#$  refletem possíveis variações baseadas em processos específicos. (Fonte: adaptado da referência [54])

## 4.2. Fluorescência na detecção de regiões polares

Na espectroscopia de fluorescência, a radiação eletromagnética correspondente à região do espectro eletromagnético entre o ultravioleta próximo (UV), visível (VIS) e infravermelho (IR) é usada como fonte de excitação. Nesse contexto, os métodos espectroscópicos de fluorescência são baseados na medição e interpretação da quantidade de radiação produzida, absorvida ou emitida por uma molécula, íon ou espécie atômica de interesse, conhecido como fluoróforo, nesse intervalo de energia [57]. Quando os fluoróforos são excitados, eles se distinguem por suas bandas de absorção e emissão de radiação eletromagnética. Uma banda pode ser descrita como a faixa de comprimentos de onda que uma molécula permite para esses níveis vibracionais. A fluorescência é caracterizada por tempos de emissão de elétrons de excitação muito curtos, da ordem de  $10^{-8}$  segundos. [51]

Para que ocorra a absorção de um fóton de excitação, deve-se considerar um valor de energia adequado, expresso pela Equação 29:

$$h\nu = \Delta E \quad (29)$$

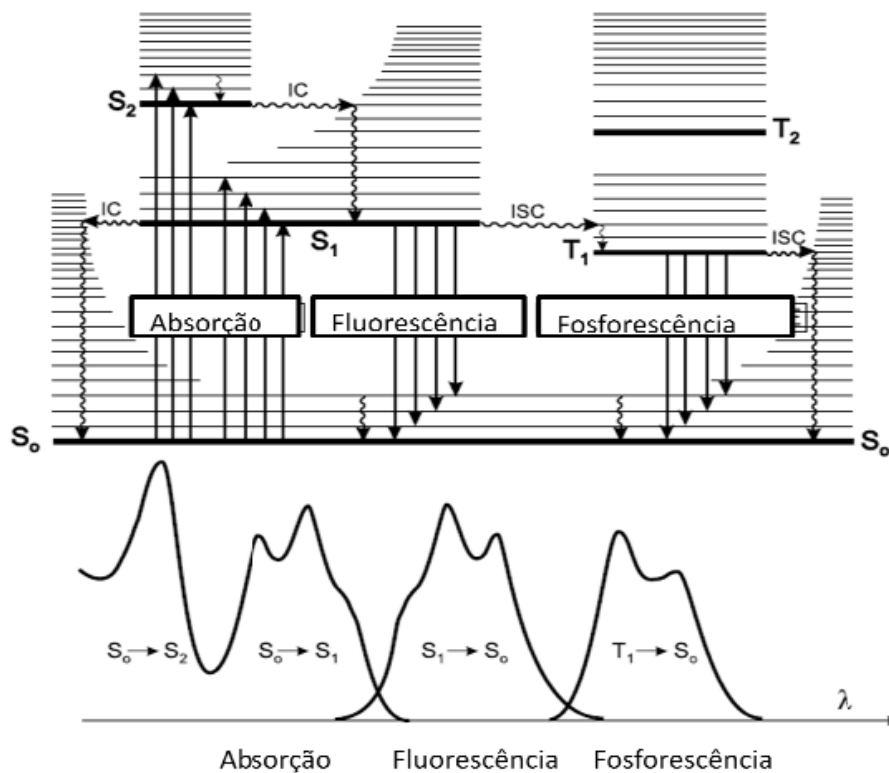
onde:

$h$  = constante de Planck ( $6,63 \times 10^{-34}$  J.s)

$h\nu$  = energia do fóton;

$\Delta E$  = é diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado.

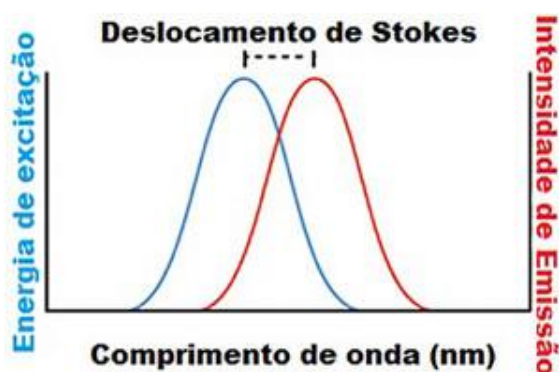
Processos de absorção de radiação eletromagnética, conversão interna, fluorescência, cruzamento intersistemas e fosforescência, está sendo demonstrado no diagrama de Jablonski, Figura 19.



**Figura 19** – Esquemas do diagrama de Jablonski. (Fonte: Referência [57])

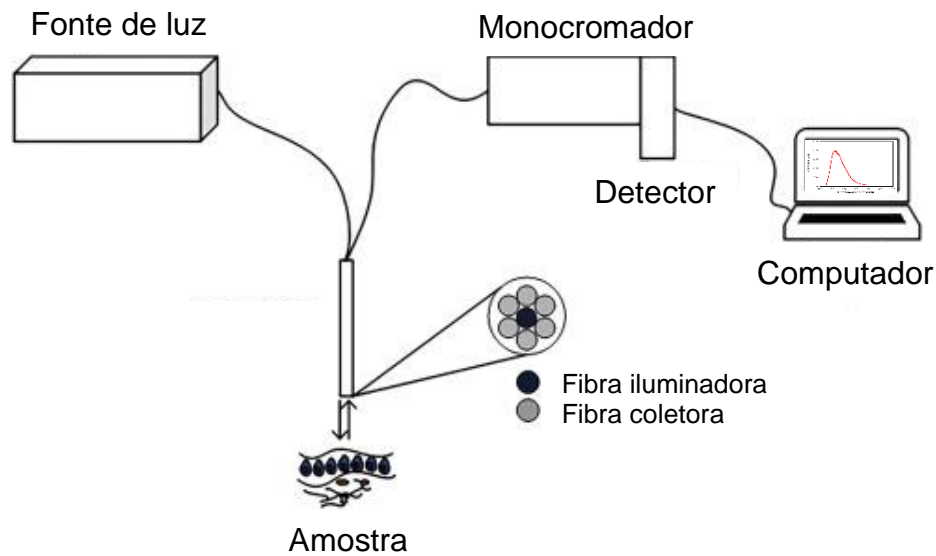
O diagrama de Jablonski demonstrado na Figura 19 representa os níveis energéticos singletos  $S_x$ , e os estados tripletos  $T_x$ . Para cada um desses estados estão associados níveis vibracionais  $x$ , que são representados por números: 0,1,2,..., etc. As linhas retas representam transições eletrônicas radiativas, já as setas onduladas são representadas por transições provocadas por mecanismos não radiativos. [39, 57]

O espectro de emissão é independente da frequência da luz de excitação. Devido ao fato de que após excitada, não importando até qual estado, a nuvem eletrônica relaxa por processos não radiativos até o nível eletrônico  $S_1$ . Tais espectros são obtidos em comprimentos de onda maior (menor energia) do que a luz de excitação, devido a conservação da energia, visto que parte da energia obtida através da absorção de fótons é perdida por vibração da rede, tal deslocamento é denominado de regra de Stokes, Figura 20. [57,58,59]



**Figura 20** – Esquema do deslocamento de Stokes do espectro de excitação e emissão em amostras fluorescentes. (Fonte: Referência [59])

O esquema óptico representado na Figura 21, representa o método de obtenção dos espectros de fluorescência em um equipamento onde um laser de diodo pulsado é utilizado como fonte de excitação com comprimento de onda de emissão central fixo. A luz é transmitida por um cabo de fibra óptica até a amostra (fibra iluminadora). Uma ponteira é utilizada para garantir com que a amostra seja mantida a uma distância da face do feixe de fibras, resultando em uma área de excitação. Após a amostra ser excitada, a luz retorna para um monocromador através da fibra coletora, responsável por analisar todo o espectro de luz recebido. No canal detector é colocado um filtro com o mesmo comprimento de onda incidido para retirar os comprimentos de onda remanescente e resultando somente nos comprimentos de onda de fluorescência. [59]



**Figura 21** - Esquema de um espectrofotômetro, com um único comprimento de onda incidente.  
(Fonte: Adaptado da referência [60])

Em materiais ferroelétricos, as estruturas cristalinas estão ligadas as propriedades eletromecânicas da rede e à polarização, a qual sob a ação de um campo elétrico pode se transformar pela rotação de seus dipolos. Assim, fenômenos únicos estão associados à polarização elétrica e interações com a luz que causam grandes fotostricções.[61] Além disso, a polarização da luz faz com que os ferroelétricos exibam uma propriedade isolante com um *bandgap* razoável, o qual facilita a interação dos fótons com os elétrons, resultando em fotocondutividade ou fotovoltismo, além de respostas fluorescentes. [61,62]

## 5. Objetivos

### 5.1. Geral

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização de filmes de PVDF obtidos em diferentes temperaturas, tempo e submetidas a tratamento térmico e avaliando a influência das rotas de síntese na formação das fases eletroativas ( $f_{EA}$ ), a se dizer  $\beta$  e  $\gamma$ . As propriedades dos filmes obtidos serão avaliadas sob o ponto de vista das propriedades estruturais, microestruturais e de fluorescência.

### 5.2. Específicos

- Sintetizar filmes puros de fluoreto de polivinilideno (PVDF) por meio de métodos de síntese que envolvam a evaporação de solvente;
- Determinar as fases cristalinas e amorfa presentes nos filmes de PVDF;
- Verificar a Influência das rotas e a dinâmica de formação de fases cristalinas na obtenção de filmes de PVDF;
- Calcular a fração de fases eletroativas ( $f_{EA}$ ) nos filmes de PVDF;
- Analisar qualitativamente a influência da rota de síntese na obtenção das fases eletroativas ( $f_{EA}$ ) em polímeros de PVDF.



## 6. Materiais e métodos

### 6.1. Obtenção dos filmes de PVDF

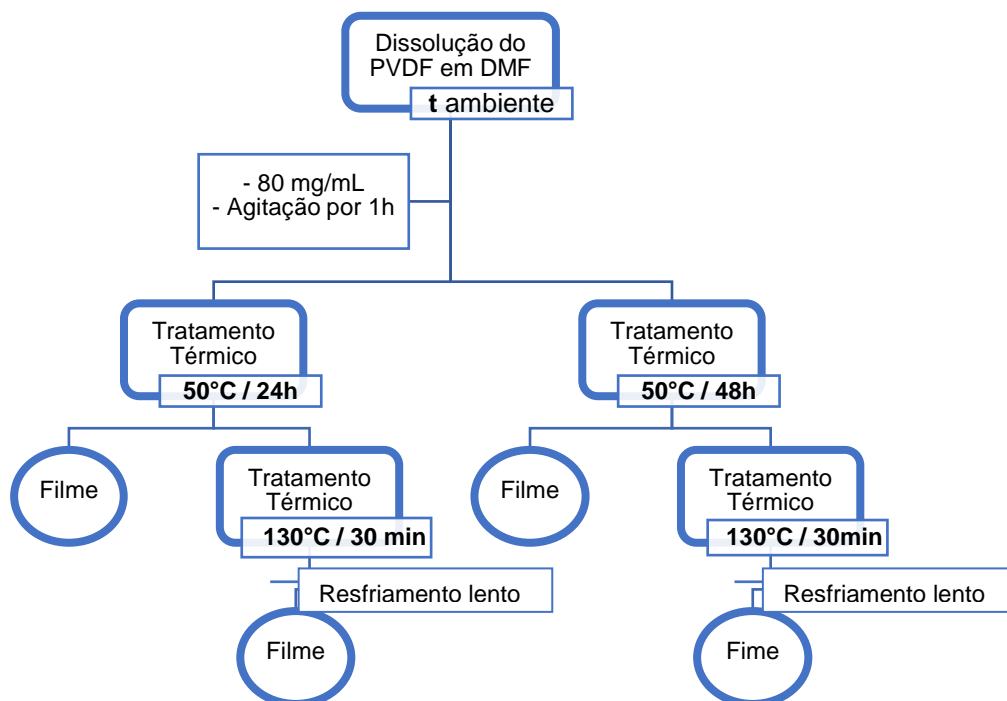
Para a obtenção dos filmes de fluoreto de polivinilideno (PVDF) foi usado o pó de PVDF da marca SOLEF 11010. A Tabela 1 mostra os possíveis solventes para o PVDF. Dentre os solventes, o que apresenta bom grau de solubilidade, é de fácil manipulação em laboratório e que foi utilizado neste trabalho é o dimetilformamida (DMF), com grau de pureza de 99,8% (fornecido por Sigma Aldrich§). Neste caso foi utilizado na proporção de 80mg de PVDF/ml de DMF. [22]. Para evaporação do solvente e polimerização do PVDF foram feitas duas rotas a 50°C e a 90°C, sob diferentes taxas de tempo.

**Tabela 1** - Solubilidade do PVDF em diversos solventes a temperatura ambiente. (Fonte: Adaptado da referência [22])

Solvente	Solubilidade [g/Kg de solvente]	
	Solef 1010	Solef 11010
Acetona	~ 0	15
Metil-etil-cetona	< 10	< 10
Ciclohexanona	< 10	< 10
Acetato de etilo	< 10	< 10
γ butirolactona	< 10	< 10
Diclorometano	< 10	< 10
Dimetilformamida	200	220
Dimetilacetamida	200	210
Tetraidrofurano	< 10	-
N-metilpirrolidona	240	-
Acetona + Tetrahidrofurano (1/1 vol)	< 10	-
Tetrahidrofurano + Dimetilformamida (1/1 vol)	230	-
Dimetilformamida + Metil-etil-cetona (38/62 vol)	260	270

A Figura 22 mostra a rota de síntese dos filmes adotada neste trabalho considerando a temperatura de remoção de solvente e polimerização do filme de 50°C. Foram preparados 4 filmes de aproximadamente 0,5 grama e 0,2 mm de espessura. Dois destes filmes foram retirados da estufa após 24 horas de polimerização e os outros dois após 48 horas. Em um dos filmes de cada tempo (24 e 48 horas) foi adotado o processo de tratamento térmico a 130°C por 30 minutos com

resfriamento lento. Os filmes para esta rota foram denominados seguindo a nomenclatura da Tabela 2.

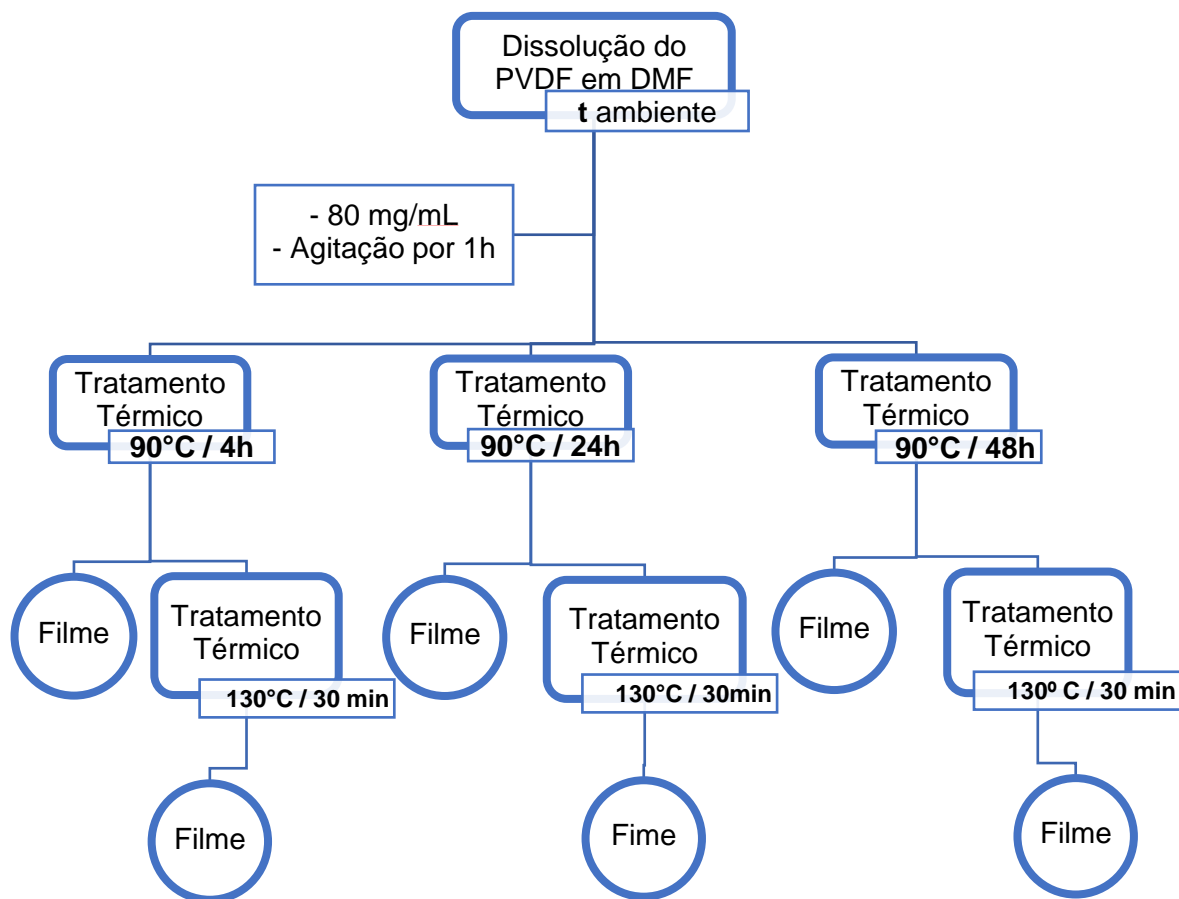


**Figura 22** - Diagrama de preparação dos filmes de PVDF com polimerização a 50°C (Fonte: elaborado pelo autor).

**Tabela 2** - Nomenclatura criada para amostra de filmes cristalizados a 50 °C. (Fonte: elaborado pelo autor)

Condição de preparo	Nomenclatura
Secagem do solvente a 50°C por 24h	5024
Secagem do solvente a 50°C por 24h + tratamento térmico de 130°C por 30 minutos.	5024TT
Secagem do solvente a 50°C por 48h	5048
Secagem do solvente a 50°C por 48h + tratamento térmico de 130°C por 30 minutos.	5048TT

Seguindo os mesmos passos, foram sintetizados filmes polimerizados a 90°C. A Figura 23 mostra a rota de síntese dos filmes e a Tabela 3 apresenta a nomenclatura para das amostras obtidas por esta rota.



**Figura 23** - Diagrama de preparação dos filmes de PVDF com polimerização a 90°C (Fonte: elaborado pelo autor).

Os filmes para esta rota foram denominados conforme a tabela 3.

**Tabela 3** - Nomenclatura criada para amostra de filmes cristalizados a 90 °C. (Fonte: elaborado pelo autor)

Condição de preparo	Nomenclatura
Secagem do solvente a 90°C por 4h	9004
Secagem do solvente a 90°C por 4h + tratamento térmico de 130°C por 30 minutos.	9004TT
Secagem do solvente a 90°C por 24h	9024
Secagem do solvente a 90°C por 24h + tratamento térmico de 130°C por 30 minutos.	9024TT
Secagem do solvente a 90°C por 48h	9048
Secagem do solvente a 90°C por 48h + tratamento térmico de 130°C por 30 minutos.	9048TT

## **6.2. Caracterização por FTIR**

Para a caracterização por FTIR das amostras deste trabalho as medidas foram realizadas em triplicatas utilizando um espectrofotômetro de bancada modelo FT/IR-4100, Jasco Corporation, em temperatura ambiente, com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , 200 varreduras por medida, sob uma região espectral de  $1600\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$ . Todos os materiais foram analisados utilizando Refletância Total Atenuada (ATR).

## **6.3. Microscopia ótica**

A microscopia ótica foi utilizada para examinar a estrutura e a morfologia de materiais com uma ampliação de até 2000 vezes, tornando possível visualizar detalhes das lamelas cristalinas no caso do PVDF. [59] Foi utilizada a microscopia de contraste de fase, também conhecida como microscopia de luz polarizada, a qual a luz que passa por uma amostra tem estados de polarização definidos, gerando diferenças de contrastes em diferentes estados de polarização das regiões do material. [63, 64]

A microscopia ótica de luz polarizada foi realizada diretamente nos filmes utilizando um microscópio biológico Trinocular Nikon Eclipse ME 600 - Modelo ECR1BSNWE9007, com aumento de 2000x. O programa *Image Pro Plus* [65] foi utilizado para analisar a morfologia de filmes de PVDF puro quanto à formação de esferulito e presença de poros e aglomerados, e um software próprio do Grupo de Óptica Aplicada (GOA) desenvolvido pelo pesquisador de pós-doutorado Flávio Paulo Milton para medir a área média dos esferulitos [66].

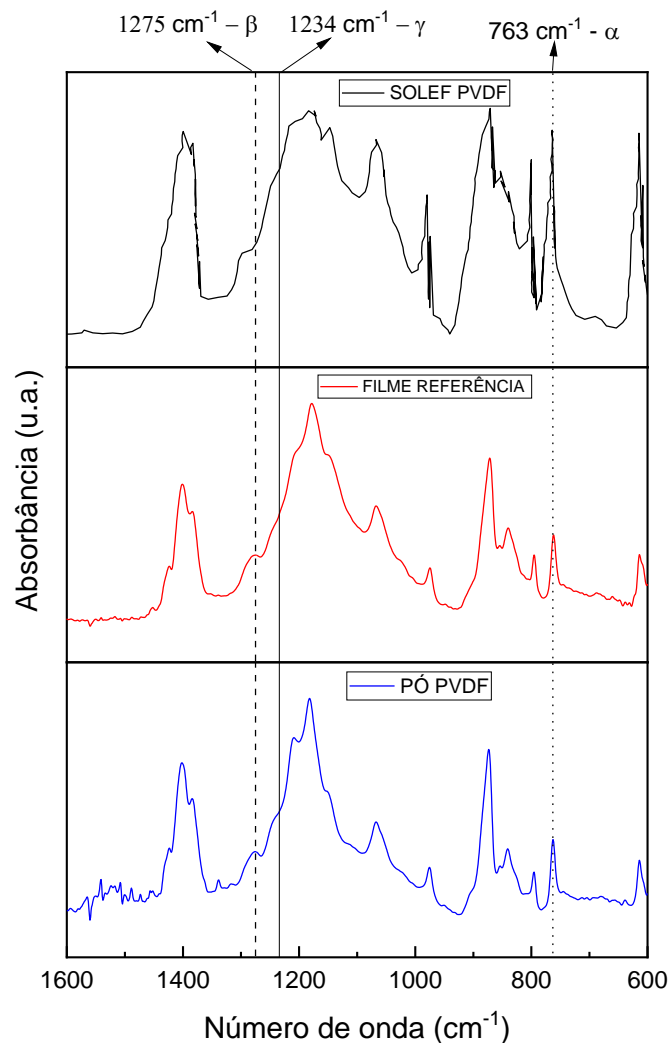
## **6.4. Espectroscopia de Fluorescência**

Para as análises de fluorescência foi utilizado um fluorímetro portátil, com um monocromador SB 2000 FL – OceanOptcs, uma fibra ótica do tipo Y e um computador. A obtenção dos espectros na faixa de 400 nm a 1000 nm foi realizada excitando as amostras com um comprimento de onda de 405 nm com um fator integrador de 15ms.

## 7. Resultados e discussão

### 7.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A Figura 24 apresenta os perfis de absorbância de FTIR de três amostras de PVDF: um filme produzido sob as mesmas condições da referência, diluição no solvente DMF e prensa a frio posterior, denominado como “*filme referência*” [18], o pó puro de PVDF da marca SOLEF (usado como precursor neste trabalho), denominado como “*Pó PVDF*”, e o espectro digitalizado do manual do fornecedor do PVDF, denominado como “*Solef PVDF*” [22]. O objetivo desta análise foi verificar a existência das fases cristalinas  $\beta$  e/ou  $\gamma$  referentes a absorção em números de onda  $1234\text{ cm}^{-1}$  e  $1275\text{ cm}^{-1}$  [54] em amostras que serão abordadas neste trabalho.



**Figura 24** - Espectro de FTIR para diferentes amostras de PVDF um filme produzido sob as mesmas condições da referência [18] (preto), espectro digitalizado do manual do fornecedor do pó de PVDF (vermelho)[22].e o pó puro de PVDF da marca Solef (azul). O tracejado é referente ao número de onda

1275cm<sup>-1</sup> fase β, a linha em 1234cm<sup>-1</sup> é referente a fase γ e o pontilhado em 763cm<sup>-1</sup> pico característico da fase γ. (Fonte: elaborado pelo autor)

Na figura 24, a linha tracejada em 1275 cm<sup>-1</sup> indica o número de onda correspondente a formação da fase β e, de maneira similar, a linha em 1234 cm<sup>-1</sup> indicada no número de onda correspondente a formação da fase gama, e o pontilhado em 763cm<sup>-1</sup> pico característico da fase α. Fica evidente que o espectro digitalizado padrão (SOLEF PVDF) não apresenta um pico em 1275 cm<sup>-1</sup>, ao contrário das outras amostras. A ausência de picos de absorção neste número de onda e em 1234 cm<sup>-1</sup> nesta amostra deixa evidente a ausência de fases β e γ, sendo assim, presença majoritária da fase apolar α. Já para a absorbância em 1234 cm<sup>-1</sup> é observado uma leve banda somente na amostra de PÓ PVDF, o que evidencia que a amostra de Filme apresenta traços apenas de fase β e a amostra de Pó apresenta traços das fases β e γ. [54]

A Tabela 4 apresenta os valores relativos das fases α, β e γ calculados de acordo com as equações 27 e 28 para as amostras cujos espectros estão apresentados na Figura 24.

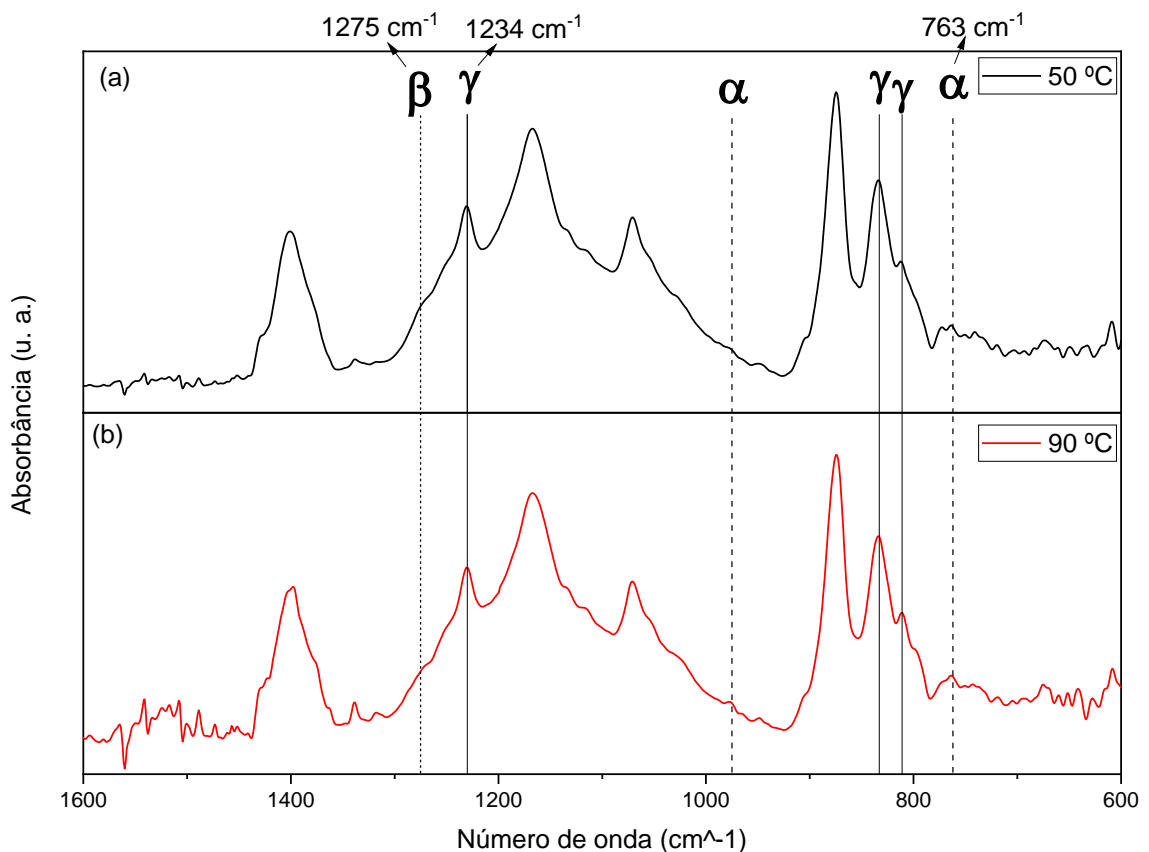
**Tabela 4** - Percentuais de fases cristalinas presentes nas amostras de um filme produzido sob as mesmas condições da referência [18], o pó puro de PVDF da marca Solef e o espectro digitalizado do manual do fornecedor do pó de PVDF [18], utilizando as equações 27 e 28 a e b. (Fonte: elaborada pelo autor)

Fase Cristalina	FILME REFERÊNCIA (%)	PÓ PVDF (%)	SOLEF PVDF (%)
α	54,1 ± 0,3	58,6 ± 0,3	100
β	45,9 ± 0,4	18,7 ± 0,4	-
γ	-	22,7 ± 0,3	-

Observa-se que o material puro, o pó de PVDF precursor das amostras deste trabalho, apresenta uma composição de três fases cristalinas e que o procedimento experimental adotado para a obtenção do filme referência [14] altera as concentrações destas fases. O espectro digitalizado serviu apenas para ilustrar um material com fase majoritariamente não polar (α).

Seguindo a mesma proposta de estudo das fases cristalinas, mas agora para as amostras obtidas neste trabalho seguindo o procedimento experimental da sessão 6.1, a Figura 25 apresenta os espectros de FTIR de duas amostras, uma obtida com

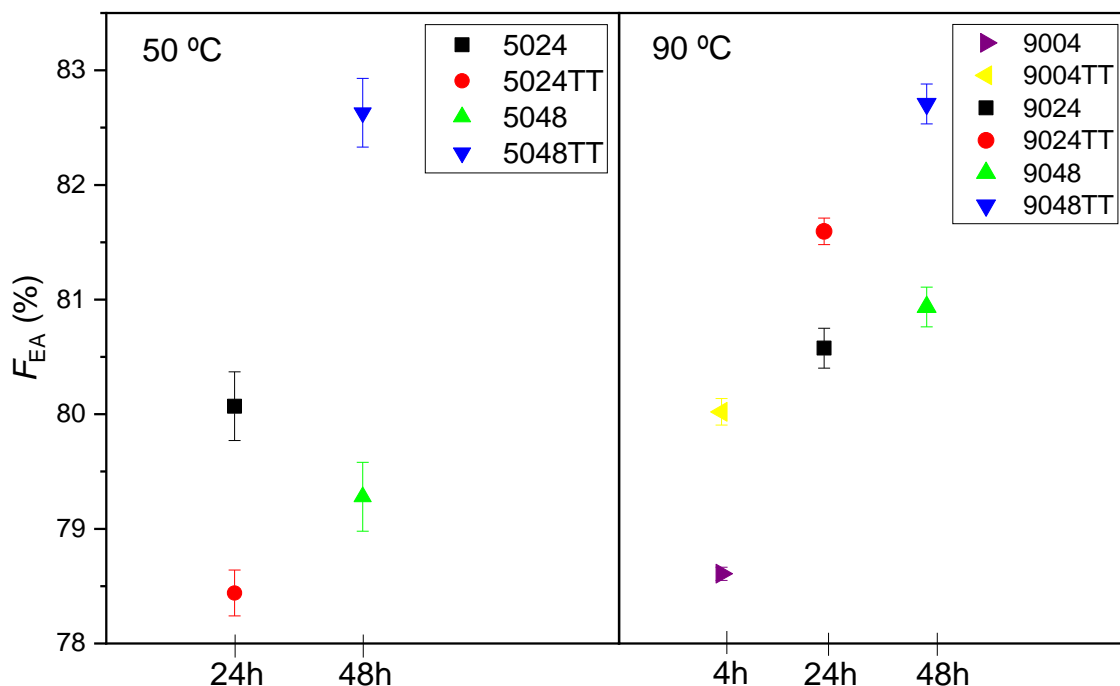
a secagem a 50°C (5024) e 90°C (9024). Os espectros das outras amostras sujeitas a tratamentos térmicos não estão apresentados, visto que não possuem diferenças visuais entre elas, apenas apresentando intensidade de bandas de absorção ligeiramente distintas. As linhas tracejadas representam as posições dos picos de absorbância referentes às fases  $\alpha$ , enquanto que a pontilhada é referente à fase  $\beta$  e as linhas contínuas à fase  $\gamma$ .



**Figura 25** - Espectros de FTIR para as amostras de PVDF: a) Amostra sintetizada a 50°C por 24h (5024) e b) Amostra sintetizada a 90°C por 24h (9024). Gráfico de Absorbância em função do número de onda. (Fonte: elaborado pelo autor)

Ao analisar os espectros da Figura 25, nota-se um pequeno ombro em 1275  $\text{cm}^{-1}$  podendo indicar uma pequena contribuição da fase beta, e a presença do pico em 1234  $\text{cm}^{-1}$ , característico da fase polar  $\gamma$ , tornando meu material com fase majoritária polar  $\gamma$ . Sendo assim, conforme o estudo de Cai *et al*[54], na ausência da banda em 1275  $\text{cm}^{-1}$  e a presença em 1234  $\text{cm}^{-1}$ , o pico de absorção em 840  $\text{cm}^{-1}$  é referente somente a fase cristalina  $\gamma$ , que é a única fase polar destes filmes. A presença de uma pequena banda em 763  $\text{cm}^{-1}$ , associada à presença da fase  $\alpha$ ,

reflete a presença majoritária da fase eletro ativas (EA), neste caso a fase polar  $\gamma$ , devido a intensidade de absorbância. Assim, podemos associar às bandas de 840-833  $\text{cm}^{-1}$  exclusividade às fases  $\gamma$  EA, de modo que as frações destas fases ( $f_{EA}$ ) podem ser calculadas considerando a equação 27. A Figura 26 apresenta os valores de ( $f_{EA}$ ) para todas as amostras preparadas.



**Figura 266** - Valores de ( $f_{EA}$ ) calculados seguindo a equação 25 para todas as amostras deste trabalho. As barras de erro são referentes as médias calculadas em triplicata. (Fonte: elaborado pelo autor).

É fato que tempo de tratamento térmico de 48 horas é o que mais favoreceu a formação de fase EA para as duas temperaturas de preparação, chegando a concentrações relativas superiores a 82%. Para as amostras com tempo de secagem de 24 horas observa-se os valores de  $f_{EA}$  superiores a 80%, indicando que esta condição já produz amostras com grande concentração de fase EA sem a necessidade de tratamentos térmicos mais longos. Para amostras com tempo de secagem inferiores a 24h, já se observa uma redução na porcentagem de  $f_{EA}$ .

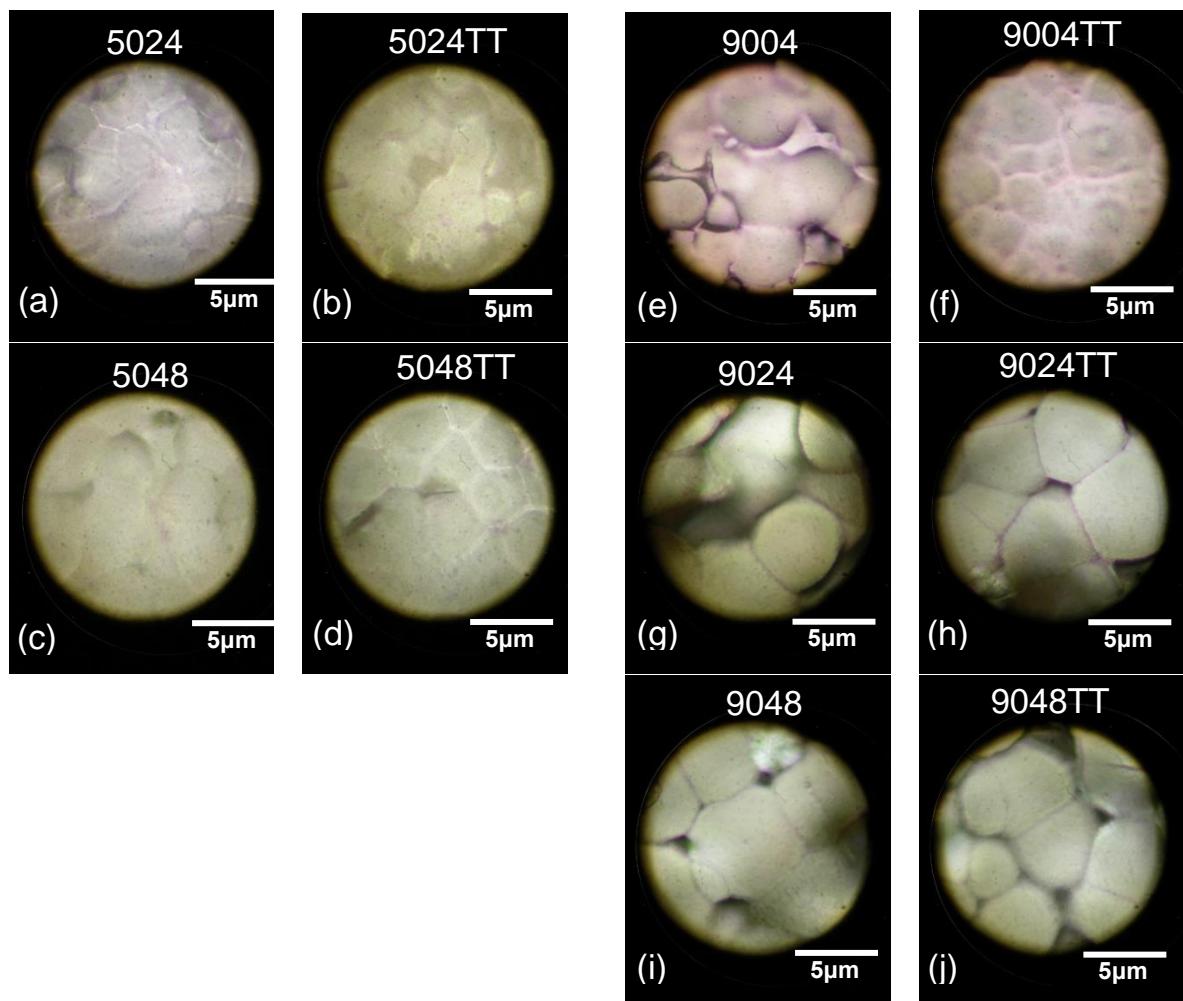
Assim, é possível dizer os valores e  $f_{EA}$  destas amostras é uma função da temperatura de secagem e possui relação com o tratamento térmico, de modo que



poderá ser utilizado como parâmetro para as análises posteriores que são realizadas neste trabalho.

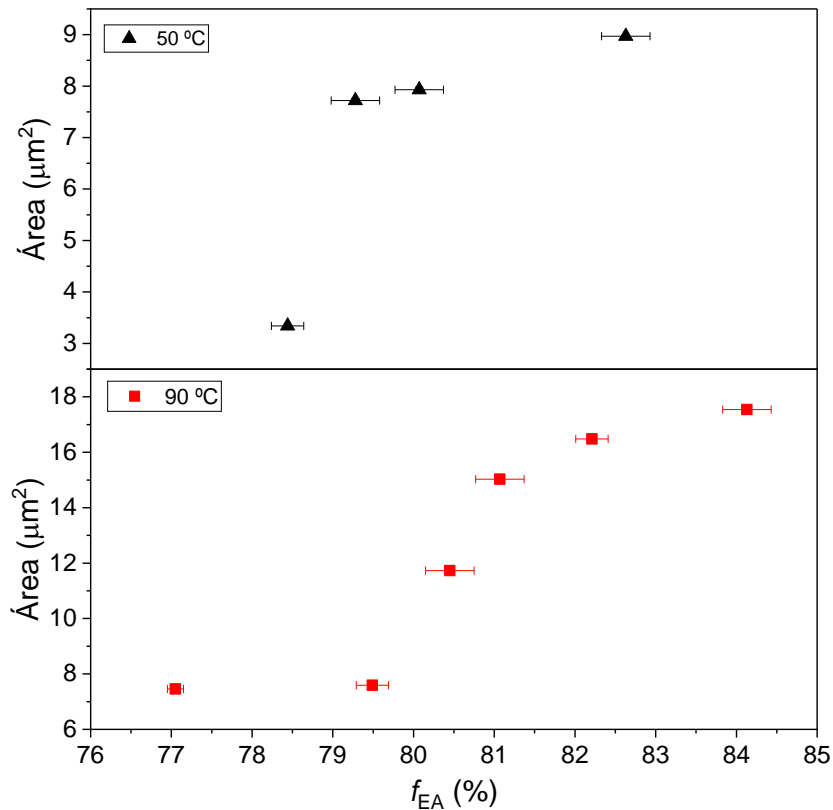
## 7.2. Microscopia ótica

As imagens de microscopia ótica dos filmes de PVDF obtidos em diferentes temperaturas, tempo e com tratamento térmico estão apresentadas na Figura 27. A barra representa o tamanho de 5 $\mu$ m em cada imagem.



**Figura 27** - Imagens dos filmes de PVDF obtidas microscópio ótico. a) 5024; b) 5024TT; c) 5048; d) 5058TT; e) 9004; f) 9004TT g) 9024; h) 9024TT; i) 9048; j) 9058TT, a barra representa o tamanho de 5 $\mu$ m. (Fonte: elaborado pelo autor)

Os valores médios das áreas dos esferulitos em função da porcentagem de  $f_{EA}$ , são apresentados na Figura 28.



**Figura 28** - Tamanho médio das áreas dos esferulitos em função da porcentagem de  $f_{EA}$ . As barras de erro são referentes as médias calculadas em triplicata (Fonte: elaborado pelo autor).

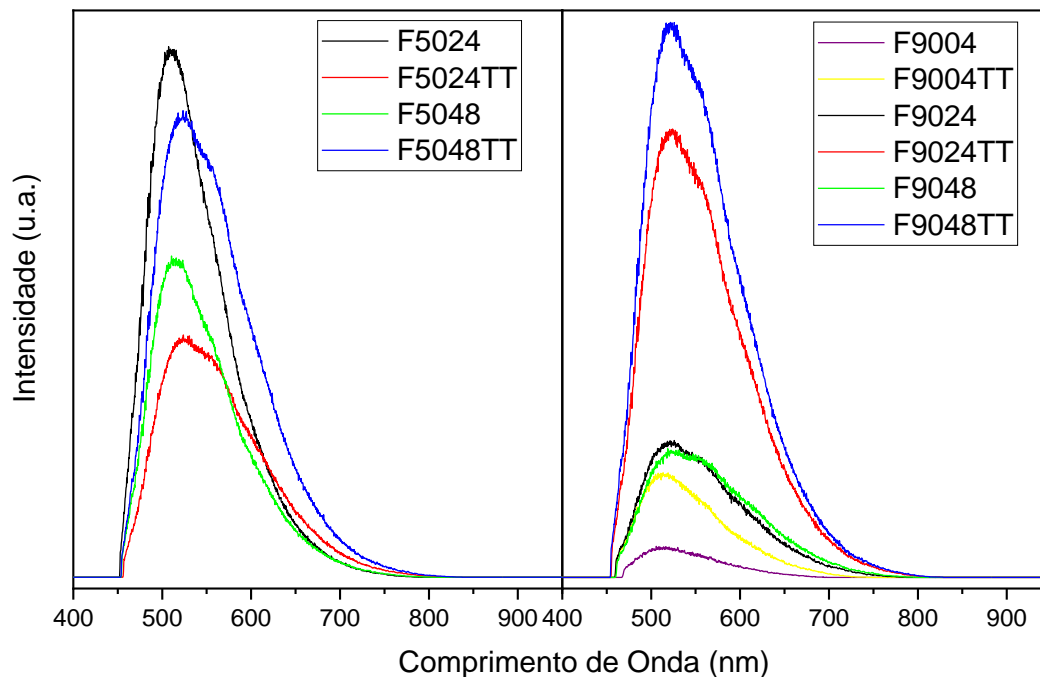
De acordo com o trabalho de Silva *et al*[28], o raio do esferulito aumenta linearmente com o tempo em determinadas temperaturas, indicando uma taxa de crescimento constante ao longo do processo de cristalização. A taxa de crescimento dos esferulitos da fase  $\alpha$  diminui com o aumento da temperatura de cristalização, ao contrário da fase  $\gamma$ . Os esferulitos da fase  $\gamma$  crescem a uma taxa mais lenta do que os esferulitos da fase  $\alpha$  e também atingem tamanhos menores quando a cristalização está completa. A principal razão para esse fenômeno é que os esferulitos associados à fase  $\gamma$  começam a aparecer tardiamente porque parte do polímero já cristalizou na fase  $\alpha$ .

Assim, ao observar a Figura 28, nota-se que os esferulitos das amostras de 90 °C são maiores que as de 50 °C. Para ambas as temperaturas de síntese a tendência de aumento do tamanho da área ocorre para valores de  $f_{EA}$  a partir de 80 %, indicando

que há um valor limite para que ocorra este crescimento, valor esse que é relativo também ao tempo de tratamento térmico. Observa-se que mesmo em mais baixa temperatura, como em 50°C, o fator principal para o crescimento dos esferulitos é o tempo que o material ficou sob a temperatura de tratamento térmico. Para ambos os casos acredita-se que o crescimento dos esferulitos a partir de uma dada condição, tempo de tratamento térmico e/ou valor de  $f_{EA}$  é um comportamento característico do crescimento de fase polar, no caso a fase  $\gamma$ .

### 7.3. Fluorescência

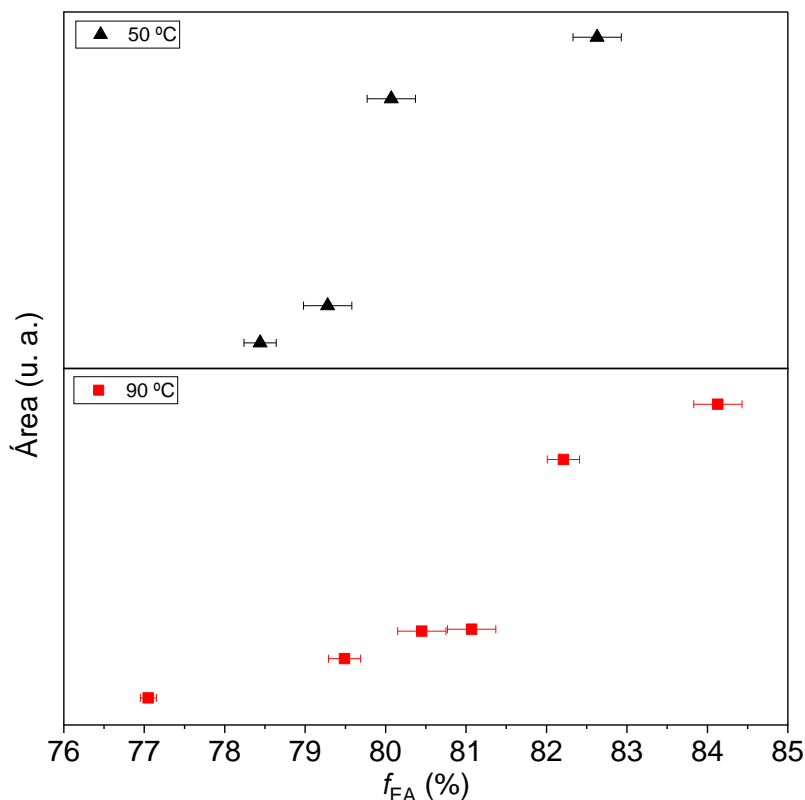
Os espectros de emissão de fluorescência para os filmes de PVDF são apresentadas na Figura 29.



**Figura 29** - Espectroscopia de emissão de fluorescência das amostras de PVDF. (Fonte: elaborado pelo autor)

Os espectros de fluorescência apresentam uma banda alargada entre 450 e 800 nm, com diferentes intensidades e alargamentos, em função do tempo de tratamento térmico e temperatura de síntese. Segundo Dyer [67] as bandas alargadas em torno de 514 nm são devidas à rotação física do grupo polar ( $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ ) do PVDF,

indicando indiretamente a presença de uma fase polar nestes polímeros. Sendo assim, para efeitos de comparação, foi calculada a área abaixo da curva, cujos valores em função do  $f_{EA}$  estão demonstrados na Figura 30.



**Figura 30** - Espectro das áreas das curvas de fluorescência em função da porcentagem de  $f_{EA}$ . As barras de erro do  $f_{EA}$  são referentes às médias calculadas em triplicata, e da área são referentes ao erro do cálculo do software (Fonte: elaborado pelo autor).

Ao analisar a Figura 30, observa-se que também há uma relação entre a área abaixo da curva e a concentração de fases  $f_{EA}$ . Pode-se dizer que existe uma concentração em que o aumento da área abaixo da curva se torna expressivo, que é em torno de 80% de  $f_{EA}$ . Ao considerarmos que a área abaixo da curva é relativa à concentração de fases polares no PVDF, de acordo a referência [42], podemos dizer que a concentração de  $f_{EA}$  em torno de 80% é a responsável pela maior nucleação do restante das fases polares do material, e que até este limite de concentração a polimerização fica disputada entre a formação de fases apolares, como a  $\alpha$ , e polares, como a  $\beta$  e  $\gamma$ , devido ao maior crescimento facilitado da fase  $\alpha$  em mais baixas temperaturas.

## 8. Conclusão

Filmes do polímero PVDF foram sintetizados pelo método de evaporação de solvente e observou-se que houve formação de diferentes fases cristalinas de acordo com a rota empregada.

Os espectros de FTIR mostraram que, para ambas as temperaturas de preparo, o tempo de tratamento térmico de 48 h foi o mais favorável para a formação da fase eletroativa ( $f_{EA}$ ), atingindo concentração relativa superior a 80%, e que o tratamento térmico influenciou na nucleação desta fase, com isso verificou-se também que os valores de  $f_{EA}$  dessas amostras estão diretamente relacionados com a temperatura de secagem e tratamento térmico. Pela análise de microscopia óptica, foi confirmado que os esferulitos da amostra de 90 °C são maiores que os da amostra de 50 °C, e que entre após 80% da  $f_{EA}$  o tamanho dessa região tende a aumentar significativamente, até uma saturação, que se dá em torno de 85%. A análise de fluorescência mostra que há uma relação entre a presença de fases polares e a área abaixo da curva em torno de 514 nm, indicando que a intensidade de fluorescência está diretamente relacionada à quantidade relativa da fase EA. Nota-se também que há um aumento considerável na intensidade de fluorescência quando a fase EA está acima de 80%.

Assim, conclui-se que a rota empregada possui tendência de formação majoritária de fase  $\gamma$  e que as rotas de tratamento térmico são eficientes para a nucleação desta fase, não necessitando de altas temperaturas para formação da fase polar, contudo tal nucleação ocorre após a concentração relativa de fase  $\gamma$  ser superior a 80% em relação a fase  $\alpha$ .

## Referências bibliográficas

- [1] CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 10<sup>o</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC, 882 p., 2020.
- [2] GRIFFITHS, D. J. **Eletrodinâmica**. São Paulo - Pearson Addison Wesley, 402 p., 2011.
- [3] KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8<sup>o</sup> ed. tradução Ronaldo Sérgio de Biasi. - [Reimpr.]. - Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- [4] RAJU, G. G., **Dielectrics in Electric Fields**. Dekker, 2002.
- [5] HAERTLING, G.H. **Ferroelectric ceramics: history and technology**. South Carolina, v. 82, p.797-818, 1999.
- [6] VALASEK, J. **Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt**. Physical Review, v. XVII, n. 4, p. 475, 1921.
- [7] XU, Y. **Ferroelectric Materials and their Applications**. E.S. Publishing, New York, 1991.
- [8] CALLISTER JR, W. D; RETHWISCH, D. G. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2012. 845p.
- [9] XIE, M. et al. **The effects of composition, temperature and hydrostatic pressure on phase transition behaviors in (Pb<sub>1-1.5xLax</sub>)(Zr<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> ceramics**. Research Square, v. 1, p. 1-13, 2020.
- [10] REIS, I. C. **Estudo Das Propriedades Físicas De Sistemas Ferroelétricos Com Estruturas Tipo Aurivillius**. Tese (Doutorado) – Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 150 p., 2015.
- [11] KAO, K. C. **Dielectric phenomenal in solids**. London: Elsevier, 2004.
- [12] SILVA, A. C. D. Síntese de cerâmicas ferroelétricas de PLZT – análise composicional e mecanismos de vacâncias. 2013. 109 f. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013.
- [13] LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and applications of ferroelectric and related materials**. Oxford: Clarendon Press, 1977.
- [14] MEGAW, H. D. **Ferroelectricity and crystal structure. II**. Acta Crystallographica, v. 7(2), p. 187–194, 1954.
- [15] Richard J.D. Tilley. **Understanding Solids**. Wiley, 3rd ed., 2021.

- [16] SAHU, D. R. **Multifunctional Ferroelectric Materials**. IntechOpen, 1rd ed., 158 p., 2021.
- [17] SENGUPTA, D.; et al. **Characterization of Single Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Nanofiber for Flow Sensing Applications**. AIP Advances 7, 10, p. 105205/7, 2017.
- [18] SALMAZZO, G. R.; FALCÃO, E. A.; CAIRES, A. R. L.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A. 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>) 0,98O<sub>3</sub>**. Cerâmica, v. 60, p. 83-87, 2014.
- [19] LU, Lijun; DING, Wenqing; LIU, Jingquan; YANG, Bin. **Flexible PVDF Based Piezoelectric Nanogenerators**. Nano Energy, v. 78, 105251, 2020.
- [20] CHEN, X.; HAN, X.; SHEN, QUN-DONG. PVDF-Based Ferroelectric Polymers in Modern Flexible Electronics. **Advanced Eletronic Materials**, v. 3, issue 5, jan. 2017.
- [21] LEE, C.; PARK, H.; LEE, JU-HYUCK. **Recent Structure Development of Poly(vinylidene fluoride)-Based Piezoelectric Nanogenerator for Self-Powered Sensor**. Actuators, v. 9, issue 57, july 2020.
- [22] SOLVAY. **Solef - PVDF Design & Processing Guide**. EN - v. 2.7, 65 p., 2017.
- [23] XIAO, J.; ZHOU, X.; ZHANG, Q. M.; DOWBEN, P. A. **The effect of defects on the electronic structure of long chain ferroelectric polymers**. Journal of Applied Physics, v. 106, issue 4, aug. 2009.
- [24] FUZARI JUNIOR, G. C. **Propriedades piezo, piroelétrica e dielétrica de compósitos cerâmica ferroelétrica/polímero dopados com polianilina**. 2011. 113 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira – SP, 2011.
- [25] MARTIN, J.; ZHAO, D.; LENZ, T.; KATSOURAS, I.; DE LEEUW, D.M.; STINGELIN, N. **Solid-state-processing of  $\delta$ -PVDF**. Mater. Horiz., v.4, p. 408-414, 2017.
- [26] LOPES, A.C.; COSTA, C.M.; TAVARES, C.J.; NEVES, I.C.; LANCEROS-MENDEZ, S. **Nucleation of the electroactive  $\gamma$  phase and enhancement of the optical transparency in low filler content poly(vinylidene)/clay nanocomposites**. *J. Phys. Chem. C*, v. 115, p. 18076–18082, 2011.
- [27] GARG, T.; DABRA, N. **Dielectric Switching and Ferroelectric Studies of  $\alpha$ ,  $\gamma$  PVDF Phases for Energy Storage Properties**. Integrated Ferroelectrics, 231:1, p. 142-152, 2023.
- [28] SILVA, M. P.; BOTELHO, G.; MACHADO, A. V.; TOLO, A. G.; ROCHA, J. G.; LANCEROS-MENDEZ, S.  **$\alpha$ - and  $\gamma$ -PVDF: Crystallization kinetics**,

**microstructural variations and thermal behaviour.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 122, Issue 1, p. 87-92, 2010.

[29] CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 882 p., 2016.

[30] DINGLER, C. DIRNBERGER, K. LUDWIGS, S. **Semiconducting Polymer Spherulites—From Fundamentals to Polymer Electronics.** *Macromol. Rapid Commun*, 1800601, 2018.

[31] NIKOLOV, S.; LEBENSOHN, R. A.; RAABE, D. **Self-consistent modeling of large plastic deformation, texture and morphology evolution in semi-crystalline polymers.** *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 54, p. 1350–1375, 2006.

[32] SMITH, M. I.; SHARP, J. S.; ROBERTS, C. J. **Giant amyloid spherulites reveal their true colours.** *Soft Matter*, v. 8, p. 3751–3755, 2012.

[33] CAROLINO, A. S. **Estimativa do percentual de cristalinidade de polímeros semicristalinos derivados da anilina através dos padrões de difração de raios x.** 88f, Dissertação (mestrado) - Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Federal do Amazonas, 2017.

[34] E. Fukada. **Introduction: Early Studies in Piezoelectricity, Pyroelectricity, and Ferroelectricity in Polymers.** *Phase Transitions*, Vol. 18, pp. 135-141, 1989.

[35] G. Eberle, H. Schmidt, and W. Eisenmenger. **Piezoelectric Polymer electrets.** *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 3, pp. 624-46, 1996.

[36] Poulsen, M.; Ducharme, S. **Why Ferroelectric Polyvinylidene Fluoride is Special.** *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. v. 17, n. 4, p. 1028-1035, 2010.

[37] MEDEIROS, K. A. R. **Análise da aplicação do PVDF em tubulações para medição de vazão de água.** 2018, 232 p. Tese – Doutorado em Engenharia de Materiais e Processos Químicos Metalúrgicos. Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2018.

[38] SKOOG, D.A., et al. **Fundamentals of Analytical Chemistry.** 8ª edição, ed. T. Learning. Belmont-USA. 91-119, 2006.

[39] OLIVEIRA, R. A. N. **Determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos pireno e benzo[a]pireno em amostras de água com aplicação da técnica de espectroscopia de fluorescência sincronizada com diferentes extrações.** 2015. 74 p., Dissertação - Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados – MS, 2015.

[40] GRIFFITHS, P. R.; DE HASSETH, J. A. **Fourier Transform Infrared Spectrometry.** 2ª ed., 2007.



- [41] Brault, James W. (1996). **Nova abordagem para design de espectrômetro de transformada de Fourier de alta precisão**. *Óptica aplicada*. 35 (16): p. 2891–289, 1996.
- [42] HARIHARAN, P. **Basics of Interferometry**. 2<sup>a</sup> ed., Elsevier, 2007.
- [43] BRAULT, J. W. **New Approach to high-precision Fourier transform spectrometer design**. *Applied Optics*. 35 (16): p. 2891–2896, 1996.
- [44] BARTH, A. **Infrared spectroscopy of proteins**. *Biochim. Biophys.* p. 1073-1101, 2007.
- [45] ARGOV, S.; SAHU, R. K.; BERNSHTAIN, E.; SALAM, A.; SHOHAT, G.; ZELIG, U.; MORDECHAI, S. **Inflammatory bowel diseases as na intermediate stage between normal and câncer: A FT-IR-microspectroscopy approach**. *Biopolymers*, v. 75, p. 284 – 392, 2004.
- [46] REIMAND, J.; WAGIH, O.; BADER, G.D. **The mutational landscape of phosphorylation signaling in câncer**. *Sci. Rep.* v. 3, 2013.
- [47] LIMA, C. A. **Caracterização bioquímica de lesões neoplásicas via espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier**. 67 f. Dissertação (mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- [48] ZANIVAN, S.; COX, J.; MEVES, A.; FASSLER, R.; NEILSON, L. J.; TANG, H. R.; KALNA, G.; MACHESKY, L. M.; VAN REE, J. H.; VAN DEURESEN, J. M.; *et. al.* **In vivo SILAC-based proteomics reveals phosphoretome changes during mouse skin carcinogenesis**. *Cell Rep.* Rep. v. 3, p. 552-566, 2013.
- [49] KAZARIAN, S. G.; CHAN, K. L. A. **ATR-FTIR spectroscopic Imaging: recent advances and applications to biological systems**. *Analyst*, v. 138, p. 1940-1951, 2013.
- [50] AUSILI, A.; SÁNCHEZ, M.; JUAN, C. G. F. **Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: A powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins**. *Biomedical Spectroscopy and Imaging* 4, p. 159–170, 2015.
- [51] OLIVEIRA, V. S. **Análise da autenticidade de cédulas de real utilizando espectroscopia nir portátil e quimiometria**. Dissertação – Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.
- [52] JUNIOR, Rinaldo Gregorio; CESTARI, Marcelo. **Eff ed of Crystallization Temperature on the Crystalline Phase Content and Morphology of Poly (vinylidene Fluoride)**. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 32,859-870. 1994.

[53] AYMAN S. ELMEZAYYEN, A. S.; REICHA, F. M.; EL-SHERBINY, I. M.; ZHENG, J.; XU, C. **Significantly enhanced electroactive  $\beta$  phase crystallization and UV-shielding properties in PVDF nanocomposites flexible films through loading of ATO nanoparticles: Synthesis and formation mechanism.** European Polymer Journal, v. 90, p. 195-208, 2017.

[54] CAI, Xiaomei; LEI, Tingping; SUN, Daoheng; LIN, Liwei. **A critical analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases in poly (vinylidene fluoride) using FTIR.** Royal Society of Chemistry - RSC Adv., v. 7, p. 15382–15389, 2017.

[55] TAN, Zhongyang; WANG, Xuemei; FU, Chao; CHEN, Chunhai; RAN, Xianghai. **Effect of electron beam irradiation on structural and thermal properties of gamma poly (vinylidene fluoride) ( $\gamma$ -PVDF) films.** Radiation Physics and Chemistry, v. 144, p. 48-55, 2018.

[56] LIU, Yang et al. **Free radical decay and micro-structure evolution of PVDF membranes in situ irradiated by synchrotron radiation X-ray.** Polymer Testing, v. 108, p. 107507, 2022.

[57] VALEUR, B.; Berberan-Santos, M. N. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications.** John Wiley & Sons, New Jersey: 2002

[58] LAKOWICZ, J. R.; **Principles of Fluorescence Spectroscopy.** 3rd ed. Springer: New York, 2006.

[59] PAVONI, J. F.; NEVES-JUNIOR, W. F. P.; SPIROPULOS, M. A.; ARAÚJO, D. B. **Uma montagem experimental para a medida de fluorescência.** Desenvolvimento em Ensino de Física • Rev. Bras. Ensino Fís. 36 (4). dez 2014.

[60] LINDON, J. C.; TRANTER, G. E.; HOLMES, J. L. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry.** Academic Press, 2667 p., 2000.

[61] BORKAR, H.; MISHRA, S.; GANGWAR, J.; HARANATH, D.; KUMAR, A. **Electric field modulated photoluminescence in ferroelectric ceramics for photosensitive device applications.** Materials Research Bulletin, v. 152, 111831, 2022.

[62] ZHENG, M.; GUAN, P. **Electric field control of photoluminescence response in lanthanide doped ferroelectric materials: A brief review.** Ferroelectrics, v. 598, p. 152 -158 2022.

[63] HATTORI, Y.; KIMURA, Y.; YOSHIOKA, T.; KITAMURA, M. **Data on optical microscopy and vibrational modes in Diphenyl Dinaphthothienothiophene thin films.** Data in Brief, v. 2019.

[64] JUNIOR, S. V. C. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo, Artliber Editora, 3<sup>o</sup>ed, 2017.

[65] Media Cybernetics. **Image-Pro Plus - application notes**. Silver Spring: Media Cybernetics; 2002.

[66] MILTON, FLAVIO PAULO. **Medir área**. Programa para medir a área de uma superfície através de uma imagem. 2022.

[67] DYER, J.R. **Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds**. Prentice Hall Inc., NJ, USA. 1965.