



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

Síntese e Caracterização do Poli (Fluoreto de Vinilideno)
Dopado com Complexo de Cério e Complexo de Neodímio

Laís Weber Aguiar

Dourados – MS

2013





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

Síntese e Caracterização do Poli (Fluoreto de Vinilideno)
Dopado com Complexo de Cério e Complexo de Neodímio

Mestranda: Laís Weber Aguiar

Orientador: Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão

“Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Química, da Universidade Federal da Grande Dourados, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Química”.

Dourados – MS

2013



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

A282s Aguiar, Laís Weber.

Síntese e caracterização de poli(flúoreto de vinilideno) dopado com complexo de cério e complexo de neodímio / Laís Weber Aguiar – Dourados-MS : UFGD, 2013.

87 f.

Orientador: Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão.
Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal da Grande Dourados.

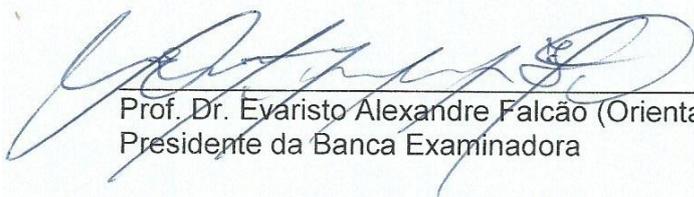
1. Polímeros. 2. Cério. 3. Neodímio. I. Falcão, Evaristo Alexandre. II. Título.

CDD: 547.84

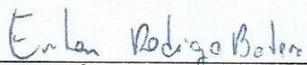


Termo de Aprovação

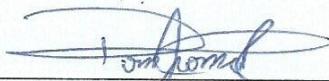
Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Síntese e Caracterização do Poli(Fluoreto de Vinilideno) Dopado com Complexo de Cério e Complexo de Neodímio", de autoria de Laís Weber Aguiar, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.



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



Prof. Dr. Ériton Rodrigo Botero
Membro Examinador (UFGD)



Prof. Dr. Rony Gonçalves de Oliveira
Membro Examinador (UEMS)

Dourados/MS, 29 de outubro de 2013

*“Quem pôs a sabedoria no íntimo, ou quem deu
à mente o entendimento?” (Jó 38:36)*

*“O Senhor é quem dá sabedoria; o conhecimento
e o entendimento vêm Dele” (Provérbios 2:6)*

À meu marido, Raphael Bianchi, pelo amor incondicional e pela enorme paciência e compreensão ao longo deste trabalho e principalmente por ter me encorajado a este desafio.

Aos meus amados pais, Ana Maria e José Carlito Weber, por despertarem em mim a vontade incessante de buscar conhecimento e pelo amor dedicado em minha educação.

À vocês que, dão sentido as minhas conquistas e iluminam a minha vida.

*Compartilham meus sonhos,
minhas alegrias e preocupações, dedico!*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me conceder vida e saúde para a realização deste trabalho;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão, pela dedicação, confiança, paciência, pela presença constante e acima de tudo pelos seus ensinamentos.

Aos meus amados pais, Ana Maria Weber e José Carlito Weber, por todo amor e apoio em minha educação. E a meu irmão, Anderson Weber, pela amizade e exemplo;

Ao meu marido, Raphael Bianchi Chama Aguiar, pelo apoio, paciência e presença nos momentos mais difíceis.

À Deolinda Bianchi por todo apoio e amor.

Ao Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero, por dividir seus conhecimentos e suporte.

Ao Prof. Dr. Cláudio T. de Carvalho pelo fornecimento dos complexos e por dividir seus conhecimentos.

Aos Professores constituintes da banca examinadora, Prof. Dr. Rony Gonçalves de Oliveira,

Ao Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero, ao Prof. Dr. Aguinaldo Lenine Alves e ao Prof. Dr. José Ezequiel de Souza pela atenção dedicada a este trabalho.

Aos demais professores do programa de pós-graduação em química pela colaboração.

Em especial, aos amigos e colegas do grupo de óptica aplicada-GOA, pela preciosa colaboração, por sofrerem e vibrarem comigo, e principalmente pela amizade.

À minha amiga Lis Regiane, por dividir suas lágrimas e por sempre me encorajar.

E a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. Enfim, palavras são poucas para agradecer aos que contribuíram para a realização dessa dissertação.

Muito Obrigada!

RESUMO

O Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) é um polímero semicristalino que apresenta polimorfismo, sendo a fase α a mais facilmente obtida por cristalização de solução. Porém dependendo das condições de processamento é possível a cristalização da fase β , que apresenta várias aplicações, sendo as mais relevantes devidas suas propriedades piroelétricas e piezoelétricas. A preparação de filmes de PVDF dopados com íons terra-raras complexados, alteram as propriedades da matriz polimérica, obtendo um material com interessantes propriedades mecânicas e ópticas. Embora o processo de cristalização por solução de filmes de PVDF seja muito relatado, ainda há a necessidade de novos estudos para o melhor entendimento dos efeitos causados pela adição de dopante nas propriedades estruturais e ópticas. Sendo assim, este trabalho descreve um estudo relativo à síntese e caracterização de filmes poliméricos de poli (fluoreto de vinilideno) dopados com cério e neodímio, usando complexos desses metais com o ligante 3,4-metilenodioxicinamato ($C_{10}H_8O_4$), tendo como objetivo unir as propriedades dos mesmos com as propriedades do PVDF e ainda verificar a influência do ligante coordenado aos metais. Os compósitos na forma de filmes foram preparados nas seguintes concentrações 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 % (m/m) e caracterizados por FT-IR e Raios-X, ao qual foi estimada a porcentagem relativa da fase β e a identificação da incorporação dos dopantes na matriz polimérica. Além de análises nos compósitos por termogravimetria (TG), em que foi evidenciada a estabilidade das amostras com a adição dos dopantes. Já para a caracterização das propriedades ópticas foram realizadas medidas de absorção molecular no UV-Vis e espectroscopia óptica de fluorescência para verificação do aumento da emissão com a adição de dopante e determinação das energias de transições eletrônicas hipersensitivas. Os resultados evidenciaram um alargamento no espectro de emissão do PVDF para região de comprimento de onda do laranja, em função da adição de neodímio na matriz, isso para as amostras dopadas com complexo de neodímio. Por outro lado, ocorreu a transição de fase β para fase α , indicando melhores propriedades mecânicas e ópticas. Com isso, os resultados experimentais mostraram que a matriz de PVDF dopada com íons de neodímio complexado ao ligante trans 3,4-metiledioxicinamato é candidata em potencial para aplicações ópticas, tal como emissor de luz branca.

Palavras-chave: Matrizes Poliméricas; PVDF; Neodímio; Cério

ABSTRACT

The polyvinylidene fluoride (PVDF) is a semicrystalline polymer presenting polymorphism, being the α phase more easily obtained by crystallisation from solution. But depending of processing conditions is possible crystallization of the β phase, which has several applications, the most relevant are piezoelectric and pyroelectric properties, due their properties. The preparation of PVDF films doped with rare-earth ions compound alter the properties of the polymer matrix, obtaining a material with interesting optical and mechanical properties. Although the process of crystallization solution of PVDF film is much reported, there is still a need for further studies to better understand the effects caused by addition of dopant on the structural and optical properties. Thus, this essay describes a study on the synthesis and characterization of polymeric films of poly (vinylidene fluoride) doped with cerium and neodymium, using these metal compound with the ligand 3,4-methylenedioxybenzoate ($C_{10}H_8O_4$), aiming to unite the same properties with the properties of PVDF and also check the influence of the ligand coordinated to the metal. The form of the composite films were prepared in the following concentrations 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1.0 % (w / w) and characterized by FT-IR and X-ray, which was estimated relative percentage of the β phase and the identification of the incorporation of dopants in the polymer matrix. The composite was analyze by thermogravimetry (TG), which showed the stability of the samples with the addition of dopants. As for the characterization of the optical properties was made measured molecular absorption in the UV-Vis and fluorescence spectroscopy, checking for the emission increase with the addition of dopant and determination of electron transitions energies of hypersensitivity. The results showed an extend of the emission spectrum of the PVDF wavelength region of from orange, due to the addition of neodymium in the matrix, that for samples doped with neodymium compound. On the other hand, there was a transition from β phase to α phase, indicating improved optical and mechanical properties. Thus the experimental results showed that the PVDF matrix doped with neodymium ions coordinated the ligand 3,4- trans methylenedioxybenzoate is a potential candidate for optical applications, such as white light emitter.

Keywords: Polymeric Matrices; PVDF; Neodymium; Cerium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação esquemática da polimerização do polifluoreto de vinilideno (PVDF).....	27
Figura 2. Representação de estruturas apresentadas pelo PVDF: esferulitos, lamelas, cristalitos, e matriz amorfa da molécula.....	30
Figura 3. As células unitárias de PVDF (A) alpha: α , (B) delta: δ , (C) gama: γ , e (D) beta: β em forma de cristais vistos ao longo dos eixos de conformações de cadeia esquemáticas, em sequências rotacionais (E) TGTG (α / δ), (F) TTTGTTTG' (γ), e (G) to todo-trans (β). As esferas vermelhas representam (Flúor), cianos (Carbono) e azuis (Hidrogênio). A Projeção de instruções de dipolo é indicada pelas setas verdes.....	31
Figura 4. Diagrama parcial de energia para possível transição eletrônica do cério trivalente.....	34
Figura 5. Diagrama parcial dos níveis de energia do neodímio (Nd^{3+}).....	35
Figura 6. Espectros no infravermelho de filmes de PVDF cristalizados à 60°C a partir da solução de PVDF/DMF da Vetec purificado e não purificado.....	39
Figura 7. a) Fórmula estrutural do PVDF, em b) o polímero como material de partida em pó e em c) filme obtido com a síntese de cristalização por solução.....	39
Figura 8. Imagens das amostras de PVDF.....	40
Figura 9. Espectros de infravermelho (FT-IR) do PVDF - MCA (3,4-metilenodioxicinamato).....	45
Figura 10. Fração de fase β nos filmes de PVDF-MCA(3,4-metilenodioxicinamato) em função da concentração de dopante na matriz.....	46
Figura 11. Medidas de absorbância para os compostos constituintes da matriz polimérica.....	48
Figura 12. Medidas de absorbância para os compostos constituintes da matriz polimérica.....	49
Figura 13. Espectros de fluorescência dos filmes de PVDF/MCA.....	50
Figura 14. Espectros de infravermelho do PVDF-Nd(MCA) ₃	51

Figura 15. Fração de fase β nos filmes de PVDF-Nd(MCA) ₃ em função da concentração de dopante na matriz.....	52
Figura 16. Perfis de difração de raios-X, a temperatura ambiente, dos filmes de PVDF/Nd(MCA) ₃	53
Figura 17. Termogravimetria dos filmes de PVDF dopados com complexo 3,4-metilenodioxicianamato de neodímio.....	54
Figura 18. Medidas de absorvância para o complexo 3,4 metilenodioxicianamato de neodímio.....	55
Figura 19. Medidas de absorvância para o complexo 3,4 metilenodioxicianamato de neodímio na matriz polimérica.....	56
Figura 20. Espectro de fluorescência dos filmes de PVDF/Nd(C ₁₀ H ₇ O ₄) ₃	57
Figura 21. Diagrama de energia do Nd ³⁺ apresentando as transições observadas no espectro de fluorescência do complexo de neodímio.....	58
Figura 22. Espectros de infravermelho do PVDF-Ce(MCA) ₃	59
Figura 23. Fração de fase β nos filmes de PVDF-Ce(MCA) ₃ em função da concentração de dopante na matriz.....	60
Figura 24. Termogravimetria dos filmes de PVDF dopados com complexo 3,4-metilenodioxicianamato de cério.....	61
Figura 25. Absorvância para complexo de cério.....	62
Figura 26. Medidas de absorvância para o complexo 3,4 metilenodioxicianamato de cério na matriz polimérica.....	63
Figura 27. Medidas de fluorescência do PVDF dopado com complexo de cério.....	64
Figura 28. Diagrama de energia do Ce ³⁺ apresentando as transições observadas no espectro de fluorescência do complexo de cério.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Configuração eletrônica para os terras-raras nos estados neutro e trivalente.....	32
Tabela 2. Dados espectroscópicos no infravermelho.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS

PVDF – Poli(fluoreto de vinilideno)

DMF – Dimetilformamida

MCA – 3,4-Metilenodioxicinamato

Abs – Absorbância.

F_{β} – Fração de Fase Beta.

C_{β} – Concentração de Fase Beta.

C_{α} – Concentração de Fase Alfa.

K_{λ} – Coeficiente de Absorção Molar.

l – Espessura da Amostra.

I_0 – Radiação Incidente.

I – Radiação Transmitida.

T – Transmitância.

TG – Termogravimetria

FT-IR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	23
2.OBJETIVO	25
2.1.Objetivos Gerais.....	25
2.2.Objetivos Especificos.....	25
3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DE LITERATURA	27
3.1.Polímeros e Materiais Ferroelétricos.....	27
3.2. Poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF.....	29
3.3. Os íons terra-raras.....	31
3.3.1 Cério.....	33
3.3.2. Neodímio.....	34
4.MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1.Materiais.....	37
4.2.Síntese dos filmes.....	37
4.2.1.Considerações gerais sobre a síntese.....	38
4.3.Caracterização.....	41
4.3.1.Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	41
4.3.2. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível.....	41
4.3.3. Espectroscopia de Fluorescência.....	42
4.3.4. Caracterização por Difração de Raios X.....	42
4.3.5. Caracterização por Termogravimetria.....	42
5.RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1.Filmes de PVDF dopados com ácido 3,4-metilenodioxicinâmico.....	43
5.1.1.Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR).....	43
5.1.2. Espectroscopia de absorção no UV-Vis.....	47
5.1.3.Espectroscopia de fluorescência.....	49
5.2.Filmes de PVDF dopados com 3,4-metilenodioxicinamato de neodímio.....	50
5.2.1.Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR).....	50
5.2.2.Difração de Raios X.....	52
5.2.3.Termogravimetria (TG).....	53
5.2.4.Espectroscopia de absorção no UV-Vis.....	54
5.2.5.Espectroscopia de fluorescência.....	56
5.3.Filmes de PVDF dopados com 3,4-metilenodioxicinamato de cério.....	58
5.3.1. Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR).....	58
5.3.2. Termogravimetria (TG).....	60
5.3.3. Espectroscopia de absorção no UV-Vis.....	61
5.3.4. Espectroscopia de fluorescência.....	63
6. CONCLUSÃO	65
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	67
REFERÊNCIAS	69
ANEXO A - PRODUÇÕES CIENTÍFICAS	75

1 INTRODUÇÃO

O polifluoreto de vinilideno (PVDF) tem atraído a atenção de várias pesquisas desde a década de 40, com estudos sobre a morfologia desse material, mostrando diversas fases cristalinas no PVDF, conhecidas por fase α , β , γ , δ , ϵ ¹. O que envolve três conformações de cadeia diferente, ou seja, TGTG' (T-trans, G-gauche⁺, G'-gauche⁻) para as fases apolares α e δ , TTTT para a fase polar β , e TTTGTTTG' para as fases polares γ e ϵ ²⁻³. Entre essas cinco fases, a fase α (alpha), é a mais fácil de ser obtida e sua importância está relacionada às excelentes propriedades mecânicas, que por sua vez se relacionam a fase ser apolar e termodinamicamente estável, formando-se a partir do resfriamento sem qualquer necessidade de controlar as condições⁴⁻⁵.

Por outro lado, a fase β (beta) depende de condições específicas de processamento, por não ser termodinamicamente estável devido a elevada força de repulsão entre os grupos CF₂ adjacentes⁴, porém é uma fase mais polar, com excelentes propriedades piezoelétricas⁶ observadas em 1969, após ser mecanicamente estirado e submetido à ação de um campo elétrico externo aplicado. O PVDF apresenta também propriedades piroelétricas evidenciadas em 1971, além de exibir polarização espontânea (ferroelectricidade)^{1, 6-7}.

Embora o PVDF tenha um coeficiente piezoelétrico menor em comparação com cerâmica e cristais, ainda é preferido em muitas aplicações tecnológicas devido ao seu baixo custo e alta flexibilidade^{4,8-9} e, dentre essas aplicações tecnológicas está a construção de sensores piroelétricos, transdutores eletromecânicos, eletro-acústicos, sensores, atuadores⁸, baterias de lítio, revestimentos de tubos e recipientes de armazenamento¹⁰. Já para aplicações que requerem emissão na região visível do espectro eletromagnético, tais como, componentes ópticos e lâmpadas fluorescentes¹¹ é necessário que o polímero PVDF apresente transparência na região visível do espectro eletromagnético. Alguns trabalhos têm reportado que a adição de compostos inorgânicos, tal como, óxido de zircônio, confere ao PVDF transparência¹². Nesse sentido, o estudo das propriedades ópticas do PVDF é interessante porque os mesmos podem apresentar anisotropia óptica do índice de refração (birrefringência) induzida por campo elétrico, e esse efeito possibilita a criação de obturadores ópticos, mostradores e memórias ópticas¹³.

Sendo assim, materiais poliméricos dopados com complexo lantanídeos tem despertado atenção por sua utilidade em laser e amplificador óptico, apresentando longos tempos de vida de luminescência¹⁴. Dos 17 elementos químicos que constituem o grupo dos lantanídeos na tabela periódica destacam-se para este trabalho o neodímio (Nd³⁺) e o cério

(Ce³⁺), que apresentam luminescência que é atribuída à transição $4f^3$ e $4f^1 - 5d^1$ do estado excitado para o estado fundamental¹⁴⁻¹⁵. A absorção e emissão dos íons lantanídeos está associada ao preenchimento incompleto dos níveis 4f que causa um aumento da carga nuclear, levando (como forma de compensação) à contração da camada 4f, que irá situar-se internamente aos níveis $5s^25p^6$ atuando como cascas, que blindam os níveis 4f do átomo às perturbações externas.¹⁵ Para tanto, a dopagem do PVDF com os complexos desses metais coordenados ao ligante 3,4 metilenodioxicinâmato, podem alterar as propriedades ópticas, podendo ser um material utilizado como fonte de luz de estado sólido para fins de iluminação¹⁶ Outras aplicações relatadas na literatura, são como substituto para as lâmpadas incandescentes convencionais e lâmpadas fluorescentes¹⁷ em dispositivos Eletroluminescentes Orgânicos (OLEDs), assim como, na produção de displays planos e finos utilizados na

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de filmes poliméricos de PVDF dopados com complexos de neodímio e cério coordenados à 3,4 metilenodioxinamato, com o intuito de melhorar as condições de processamento por cristalização de solução do PVDF dopado, para obter filmes na fase β e avaliar o comportamento espectroscópico dos compósitos em diferentes concentrações.

2.2 Objetivos Específicos

- ❖ Sintetizar filmes de Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) dopados com complexo 3,4-metilenodioxicinamato de cério e de neodímio pela rota de cristalização por solução, utilizando complexos desses metais com o ligante 3,4 dimetilenodioxicinâmato.
- ❖ Unir as propriedades dos mesmos com as propriedades do PVDF e ainda verificar a influência do ligante coordenado aos metais.
- ❖ Verificar a incorporação dos dopantes na matriz polimérica e os efeitos causados sobre as fases cristalinas do PVDF, assim como, a porcentagem de fase β , com uso da técnica de espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier e difração de raios-x.
- ❖ Determinar a estabilidade das matrizes em relação a perda de massa pela técnica de termogravimetria (TG).
- ❖ Estudar o comportamento óptico dos filmes e dos complexos utilizando-se técnicas como a espectroscopia UV-vis, espectroscopia de Fluorescência e determinar as transições eletrônicas hipersensitivas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DE LITERATURA

Esta revisão tem como objetivo relatar a importância de materiais poliméricos ferroelétricos, as propriedades estruturais e ópticas do PVDF, assim como, descrever os metais e complexos utilizados neste trabalho e suas características.

3.1. Polímeros e Materiais Ferroelétricos

Polímeros são substâncias constituídas por moléculas muito grandes, as quais são chamadas de macromoléculas, que, por sua vez, são formadas por subunidades que se repetem¹⁹. As subunidades que são utilizadas para sintetizar polímeros são chamadas de monômeros, e as reações pelas quais os monômeros são unidos são chamadas de polimerizações¹⁹, sendo que, muitas dessas reações podem ser iniciadas por radicais. O difluoreto de vinilideno (VDF), por exemplo, é o monômero utilizado para sintetizar o poli(fluoreto de Vinilideno) (PVDF), cuja reação é mostrada na Figura 1. Este monômero é um gás a condições normais de pressão e temperatura, sendo o seu ponto de ebulição de aproximadamente 85 °C. A síntese comercial deste monômero envolve reações de pirólise gasosa. Já o polímero é um material plástico da família dos fluoropolímeros, com múltiplas ligações carbono flúor fortes. É utilizado em geral em aplicações que requerem a mais alta pureza, força e resistência ao calor e a solventes, como ácidos e bases.²⁰

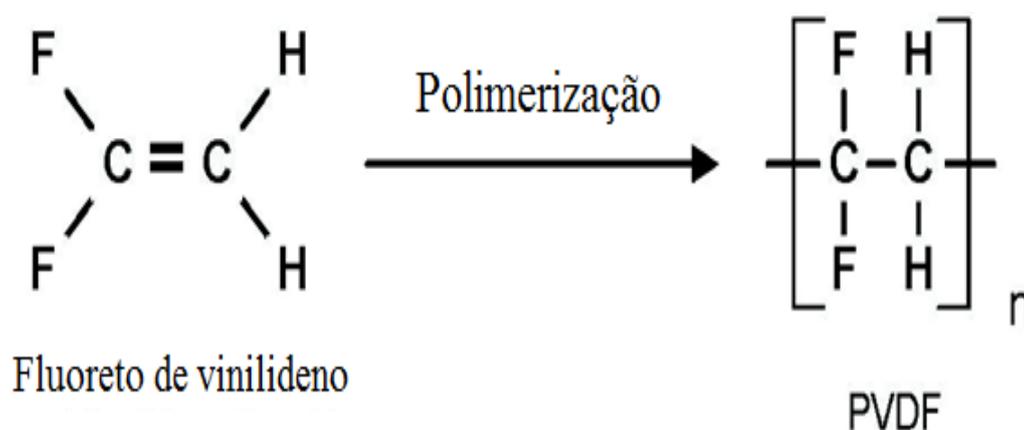


Figura 1. Reação esquemática da polimerização do polifluoreto de vinilideno (PVDF).²¹

O fluoreto de divinilideno é relativamente estável e não há a necessidade de um inibidor químico para prevenir uma possível polimerização instantânea. A solubilidade do fluoreto de vinilideno é menor que 0,02g por cada 100g de água a uma temperatura de 25°C e

1 atm de pressão. É solúvel acima de 0,5g por 100g de solvente orgânico, como o etanol e o clorofórmio, além de possuir baixa toxicidade²¹.

Devido a sua flexibilidade e maleabilidade os polímeros abriram uma grande possibilidade de aplicações e vários trabalhos foram reportados mostrando a utilização dos polímeros como sensores²² e utilizados também em equipamentos para as indústrias química, petroquímica, alimentícia, farmacêutica, elétrica e nuclear.

Materiais ferroelétricos, como o PVDF, são multifuncionais, por possuírem além de propriedades mecânicas, excelentes propriedades eletroativas, sendo conhecidos como piezoelétricos, em que essa propriedade tem como definição a capacidade de desenvolver ou alterar a polarização quando submetidos a uma tensão mecânica²³⁻²⁴. A primeira demonstração do fenômeno piezoelétrico remonta a 1880, descoberto por Pierre e Jacques Curie. A sua experiência consistia em medir as cargas elétricas que surgiam na superfície de cristais especialmente preparados (tais como o Quartzo, Turmalina, Topázio, etc.) quando sujeitos a uma pressão mecânica²⁵.

Se os dipolos estão alinhados de tal forma que a auto anulação não ocorra então o material exhibe polarização espontânea. Após essa polarização esses materiais apresentam a propriedade de piroeletricidade, definida pela variação da polarização induzida por uma mudança na temperatura²³⁻²⁴. Em resumo, a piezoeletricidade e a piroeletricidade referem-se às modificações da polarização elétrica em relação à tensão mecânica e à temperatura, respectivamente. Ambas dependem das propriedades dielétricas do material, mas o efeito piezoelétrico também depende das propriedades térmicas, enquanto o efeito piezoelétrico depende das propriedades elásticas do material.

Quando a polarização é reversível ele apresenta ainda ferroeletricidade, que foi observada pela primeira vez em um material monocristalino, conhecido como sal de Rochelle (tartarato duplo de sódio e potássio), em 1921 por Joseph Valasek.²⁴⁻²⁵ Um material ferroelétrico é um material piroelétrico, que com a aplicação de um campo elétrico pode inverter a direção da polarização espontânea. As características mais importantes de um ferroelétrico incluem uma curva de histerese elétrica, uma constante dielétrica geralmente elevada, a presença de uma polarização espontânea sem a presença de um campo elétrico externo e estrutura polar, além de apresentarem propriedades de um plástico junto à de uma cerâmica, são usados em muitas áreas que requeiram alta resistência química, alta resistência a U.V., boas propriedades sob baixas e altas temperaturas e alta resistência à abrasão²⁶⁻²⁷.

3.2. Poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF

O Poli(Fluoreto de Vinilideno) é um polímero semicristalino formado pelo monômero $[-\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_2]_n$, sintetizado na década de 40 e conhecido como um polímero de alta constante dielétrica e diversas fases cristalinas^{1, 26}. Já as propriedades ferroelétricas do PVDF, começaram a ser investigadas em 1969, ano em que se descobriu que é altamente piezoelétrico¹, após ser estirado mecanicamente e sofrer a ação de um campo elétrico externo. A atividade piroelétrica⁶ e as propriedades ópticas começaram a ser estudadas por volta de 1971⁷.

Do ponto vista tecnológico, as propriedades piezoelétricas e ferroelétricas presentes no PVDF têm feito deste um alvo de intensos estudos, pois é um material de particular interesse científico e tecnológico²⁵, por ser um material que combina características de um plástico com as de um elemento piezoelétrico, com temperatura de fusão entre 170°C e 200°C e temperatura de transição vítrea (Tg) em torno de -35°C. Seu peso molecular é de 10³ g/mol, correspondendo a 2000 unidades repetitivas de monômeros. Apresenta excelente processabilidade, resistência mecânica e resistência a agentes químicos, além de ser um material flexível e possuir uma estrutura química estável, é também produzido facilmente na forma de filmes finos, enquanto os cerâmicos são quebradiços, rígidos e densos, o que qualifica o PVDF para aplicações tecnológicas²⁸.

O PVDF cristaliza-se em esferulitos (Figura 2), que são estruturas esféricas constituídas de pilhas de lamelas, parcialmente amorfas e parcialmente cristalinas. Na Figura 2 essa estrutura está esquematizada, as lamelas constituem a região cristalina e entre essas a região amorfa. As partes cristalinas, por sua vez, apresentam cinco fases distintas, identificadas como α , β , γ , δ , ϵ .²⁹ Porém, pode-se encontrar na literatura três formatos distintos para a nomenclatura das diferentes fases cristalinas apresentadas pelo PVDF, sendo a mais comum a representação através das letras gregas, já apresentada, e uma outra forma de representação consiste em atribuir numeração romana: II, I, III e IV, ou mesmo algarismos arábicos: 2, 1, 3 e 4, respectivamente³⁰.

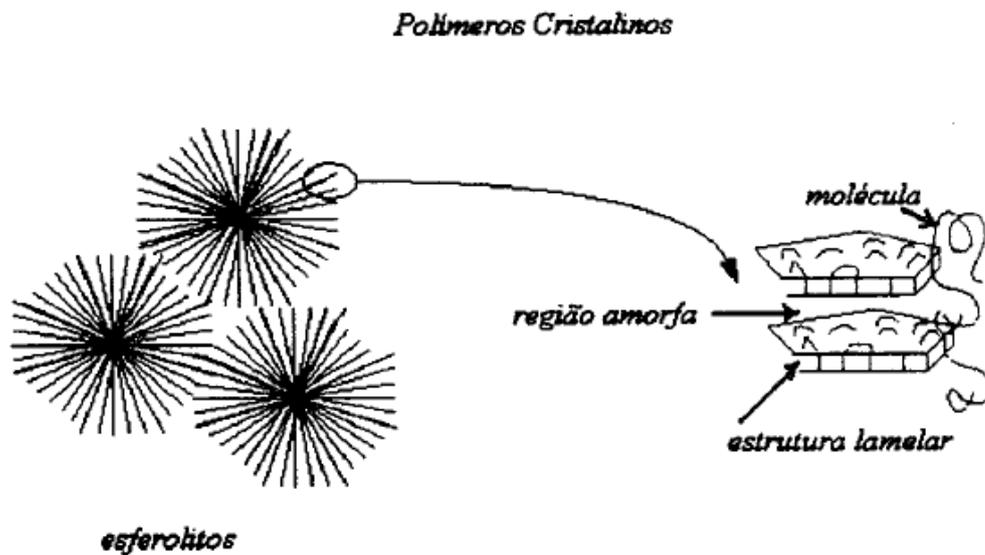


Figura 2. Representação de estruturas apresentadas pelo PVDF: esferulitos, lamelas, cristallitos, e matriz amorfa da molécula³⁰.

Quanto à polaridade, o PVDF é um polímero linear que apresenta dipolos elétricos permanentes, aproximadamente perpendiculares à direção das suas cadeias. Estes dipolos são formados pela diferença de eletronegatividade entre os átomos de flúor e carbono. O pequeno raio atômico do flúor não oferece impedimento a rearranjos conformacionais das macromoléculas, o que favorece a ocorrência de diferentes tipos de conformações e, conseqüentemente, diferentes estruturas cristalinas^{15, 29}.

A fase α é a estrutura mais comum, sendo normalmente obtida a partir da cristalização do PVDF fundido. Nesta fase, as cadeias poliméricas assumem uma conformação TGTG, apolares, possuindo uma estrutura helicoidal, ilustrada na Figura 3.E²⁹.

A fase β possui conformação planar todo-trans e ziguezague com momentos dipolares perpendiculares ao eixo da cadeia sendo altamente polar. Possui melhores propriedades eletroativas, sendo a mais desejável para aplicações tecnológicas, como sensor, atuador e transdutor. A configuração desta fase caracteriza-se por todos os átomos de flúor estarem no mesmo lado da cadeia e os átomos de hidrogênio no outro, como ilustrado na Figura 3.G²⁹.

A fase γ tem uma estrutura intermediária da helicoidal α e ziguezague da fase β , como pode ser observado na figura 3.F. A estrutura cristalina e conformação molecular dessas fases fornecem ao polímero propriedades características. O filme cristalizado com maior porcentagem de fase β e até mesmo de fase γ é mais desejável, pois são possíveis inúmeras aplicações tecnológicas devido à melhoria nas atividades piro e piezelétricas²⁹.

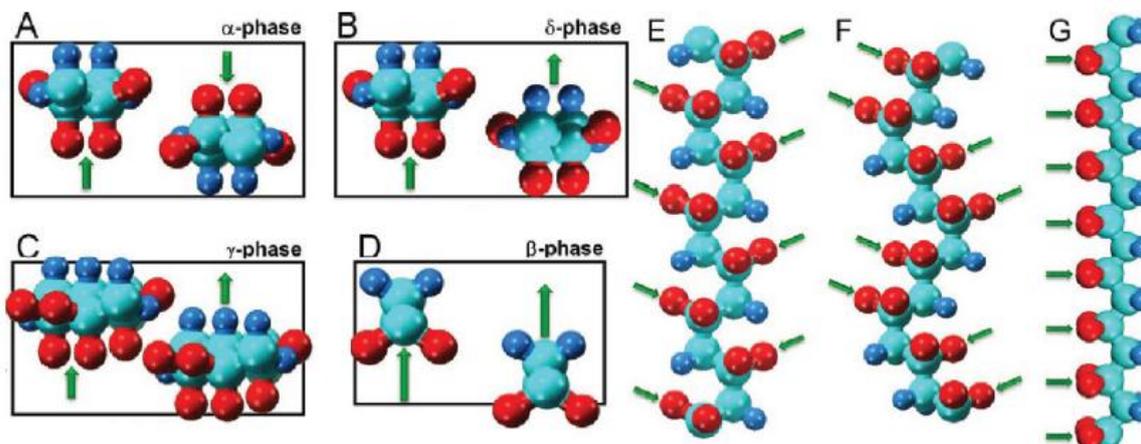


Figura 3. As células unitárias de PVDF (A) alpha: α , (B) delta: δ , (C) gama: γ , e (D) beta: β em forma de cristais vistos ao longo dos eixos de conformações de cadeia esquemáticas, em seqüências rotacionais (E) TGTG (α / δ), (F) TTTGTTG' (γ), e (G) todo-trans (β). As esferas vermelhas representam (Flúor), cianos (Carbono) e azuis (Hidrogênio). A Projeção de instruções de dipolo é indicada pelas setas verdes²⁹.

Gregório e Cestari³¹ demonstraram que a cristalização de uma solução de PVDF com dimetilacetamida (DMA) pode ocorrer em qualquer uma das três fases α , β e γ ou numa mistura delas, sendo o tempo e a temperatura de cristalização que determinam a fase predominante. A obtenção das fases α e β foi observada utilizando dimetilformamida (DMF) como solvente, em que a cristalização de fase β ocorre a temperaturas inferiores a 70°C. Com temperatura acima dessa surge um aumento da quantidade de fase α presente no filme polimérico. A porcentagem de cristalinidade total também é influenciada e varia de 45 à 60%³¹.

3.3. Os íons terra-raras

Os elementos conhecidos como terras-raras (TRs) correspondem aos 15 elementos do lantânio ao lutécio ($Z= 57-71$), além do ítrio e o escândio ($Z=39$ e 21). Devido à sua configuração eletrônica as propriedades físicas e químicas desses elementos são semelhantes¹⁵. Sendo que os íons TRs mais estáveis possuem valência +3, porém podem-se encontrar íons menos estáveis nas valências +2 e +4. A distribuição eletrônica dos íons trivalentes utilizados neste trabalho é apresentada na Tabela 1, em que a ocupação do orbital 4f é feita de modo que os elétrons blindam a si mesmos e, portanto, a medida que o número atômico do íon cresce, o raio iônico diminui. Este é um efeito conhecido como contração lantanídica e uma consequência a esse fato é que os orbitais 5s e 5p possuem extensão radial média da função de onda maior que do orbital 4f, de modo que as ligações entre os íons e outros átomos não alteram significativamente os níveis eletrônicos dos orbitais. Isto significa

dizer que a forma e a posição espectral das linhas de absorção e emissão desses íons são pouco influenciadas pelo campo ligante ao redor do íon.

Tabela 1. Configuração eletrônica para os terras-raras nos estados neutro e trivalente.¹⁵			
Z	Símbolo	TR ⁰	TR ³⁺
58	Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ² (¹ G ₄)	[Xe] 4f ¹ (² F _{5/2})
60	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ² (⁵ I ₄)	[Xe] 4f ³ (⁴ I _{9/2})

Complexos de terras raras já têm sido empregados na fabricação de dispositivos eletroluminescentes, possuindo principalmente as vantagens de elevada eficiência quântica, quando comparada com a de outros materiais e a emissão de bandas estreitas pelos íons de terras raras³². As características espectrais dos complexos lantanídeos permitiram a sua utilização como aditivos de materiais poliméricos. Estudos da preparação de compósitos fotoestáveis à base de compostos de f-elemento e luminóforos orgânicos mostram forte luminescência numa ampla faixa do espectro visível.³³ A luminescência dos TRs é devido principalmente às transições entre os elétrons dos orbitais 4f que estão no interior do átomo e protegidos pelos elétrons 5s e 5p.³⁴

Os níveis de energia são descritos pelos símbolos ^{2S+1}L_J, onde L representa o número quântico de momento angular orbital, (cujos valores podem ser 0, 1, 2, 3, 4... correspondendo as letras S, P, D, F...), S representa o número de momento angular de spin, o qual é número positivo ou múltiplo de ½ e J corresponde ao número quântico total (J=L+S). O J varia de L+S à L-S^{15, 34}. A Tabela 1 também apresenta a distribuição eletrônica dos íons estudados no estado neutro e trivalente, essa nomenclatura é usada para níveis de energia devido a interação entre momentos angulares orbital e spin.

B. Judd e G. Ofelt trabalhando independentemente consideraram as transições dos íons de TRs como oriundas de uma mistura de estados da configuração 4fⁿ e 5d³⁰⁻³¹, surgindo o conceito de transição de dipolo elétrico. Portanto, as transições que ocorrem são caracterizadas por serem estreitas, de baixa intensidade com longo tempo de vida, e os níveis energéticos por serem fixos independente do material utilizado como hospedeiro para esses íons³⁵⁻³⁶.

Neste trabalho não foi abordada a teoria de Judd-Ofelt. Porém, serão investigadas as propriedades espectroscópicas dos íons de TRs fazendo uso de espectroscopia de absorção e

emissão. A emissão ocorre com o retorno do nível excitado para o nível fundamental. Antes de decair radiativamente para o estado fundamental, pode ocorrer um decaimento não radioativo para um estado intermediário, o que diminui a eficiência do processo radioativo^{15, 34}.

Os íons Cério e Neodímio no estado de oxidação 3+ apresentam fraca intensidade de luminescência em complexo, pois a separação dos níveis de energia entre seus estados eletrônicos favorecem processos de decaimentos não radioativos por meio de acoplamentos com os modos vibracionais dos ligantes, porém o ligante pode agir como sensibilizador, ocorrendo transferência de energia intramolecular e emissão pelo íon de TR^{3+} , aumentando o coeficiente de absorção³⁷.

3.3.1 Cério

O cério é o lantanídeo mais abundante e o mais importante na indústria, apresentando diversas aplicações, tais como, células combustíveis, materiais luminescentes, baterias recarregáveis, pigmento, plásticos, lentes de câmeras, dentre outras aplicações³⁸. Possui número atômico 58, massa de 140,1μ, funde a 795°C e entra em ebulição a 3443°C.³² É o primeiro elemento realmente de transição interna, uma vez que já possui elétrons em seu subnível 4f. Íons Ce^{3+} tem configuração eletrônica $[Xe]4f^1$, tendo estado energético fundamental $^2F_{5/2}$ (Figura 4). Assim, a emissão de banda larga no visível e ultravioleta varia devido à transição eletrônica $5d^1 \rightarrow 4f^1$ do Cério¹⁵. As possíveis transições eletrônicas para o cério no estado trivalente são mostradas no diagrama de níveis de energia na Figura 4.

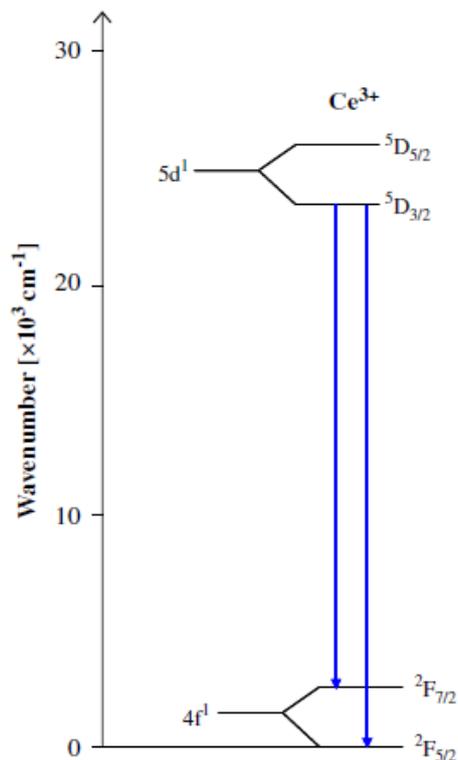


Figura 4. Diagrama parcial de energia para possível transição eletrônica do cério trivalente⁵⁴.

3.3.2. Neodímio

O neodímio apresenta número atômico igual a 60 e encontra-se no estado sólido a temperatura ambiente. Sua configuração eletrônica é $[\text{Xe}]4f^46s^2$, sendo obtido em três estados de oxidação: Nd^{+2} ($4f^4$), Nd^{+3} ($4f^3$), Nd^{+4} ($4f^2$) sua massa é de 144,2 μ , funde a 1024°C e entra em ebulição a 3074°C ¹⁵. É comumente encontrado no estado trivalente e é muito semelhante quimicamente aos demais lantanídeos, especialmente praseodímio, apresentando propriedades químicas quase idênticas a ele, exceto pela cor dos seus sais, com estado energético fundamental $^2I_{9/2}$, observado na Figura 5, em que os estados energéticos estão separados por aproximadamente 2000 cm^{-1} devido ao acoplamento spin-órbita¹⁵ que surge pela interação entre o momento magnético do elétron, relacionado com o spin S, com o campo magnético gerado pelo movimento do elétron em torno do núcleo, relacionado com o momento angular L. Considerando que a interação spin-órbita é suficientemente grande, o momento angular total é dado pelo acoplamento entre L e S, descrito pelo número quântico J ($J = L + S$), como explanado anteriormente¹⁵. A Figura 5 expõe o diagrama para os níveis de energia do íon neodímio no estado de oxidação +3. Podem representar-se em forma de diagrama de energia

os diversos níveis de energia permitidos ao elétron de um determinado átomo em linhas espectrais.

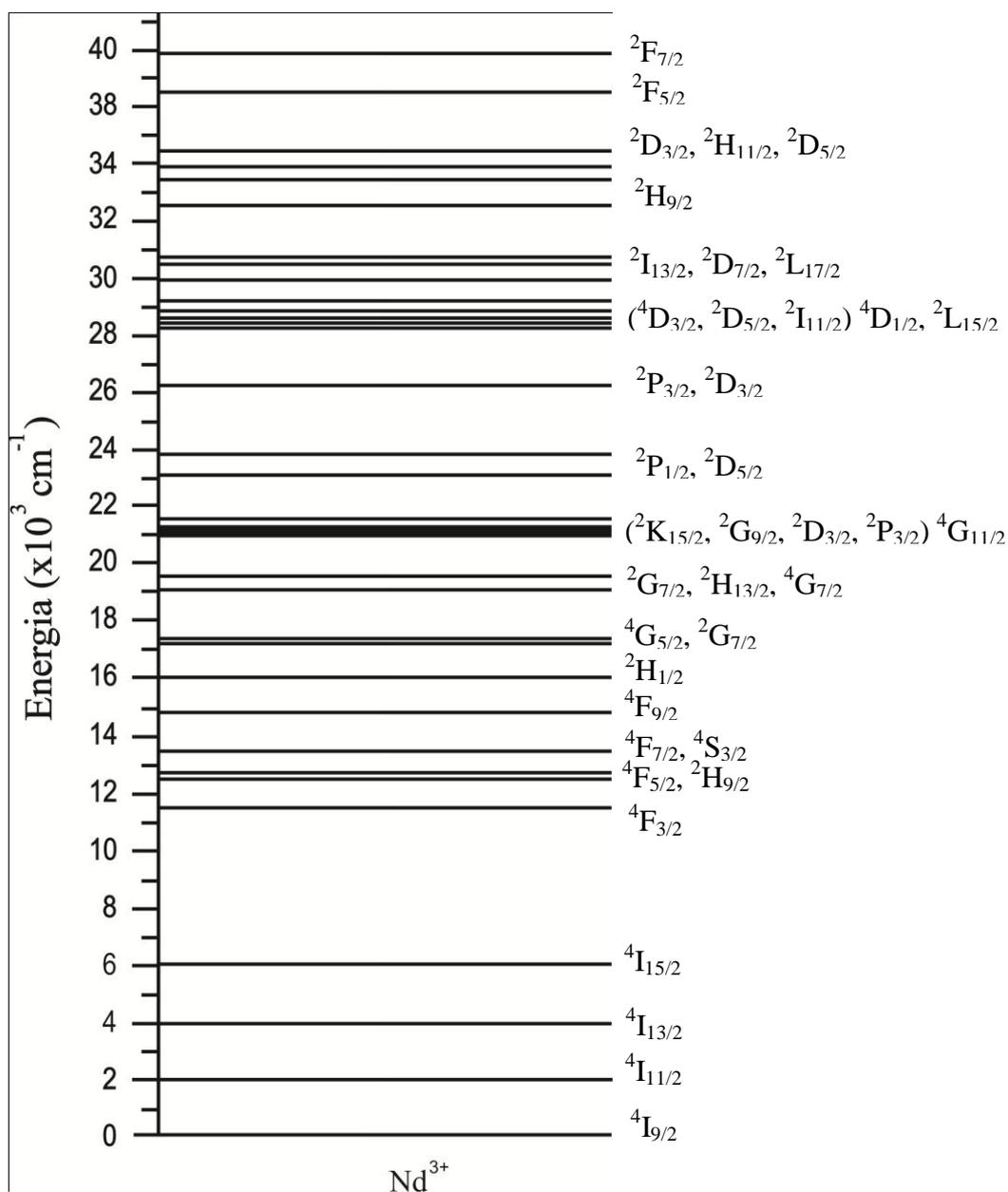


Figura 5. Diagrama parcial dos níveis de energia do neodímio (Nd³⁺).

Variados dados experimentais dos níveis de energia das configurações 4fⁿ dos íons TRs em várias matrizes hospedeiras foram feitos na década de 50 e 60, na época conhecidos como “Diagrama de Dieke”. Estes diagramas são úteis porque a energia do multipletto J varia somente em pequeno valor para diferentes matrizes hospedeiras. O diagrama permite uma rápida identificação dos níveis de energia em novas matrizes e tem sido uma ferramenta crucial no desenvolvimento de novos materiais aplicados em fluoróforos e lasers. Já por volta

de 1977, Carnall e Crosswhite reportaram trabalhos que foram guias para os pesquisadores espectrais dos íons terra-raras³⁹.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

O solvente empregado nas sínteses deste trabalho foi a dimetilformamida (DMF) com grau de pureza de 99,8% da marca VETEC. Quando necessário, foi purificado de acordo com o procedimento descrito na literatura.⁴⁰ O Poli(fluoreto de vinilideno) ou simplesmente PVDF (Solef 11010/1001) foi fornecido por Solvay Solexis e utilizado na forma de pó, sem qualquer purificação. O óxido de neodímio com grau de pureza 99,9% e o ácido trans-3, 4 - metilenodioxo cinâmico com 99% de pureza ambos da marca Sigma- aldrich. Os complexos de cério e neodímio em estado sólido foram fornecidos por Prof^o Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho.

4.2. Síntese dos filmes

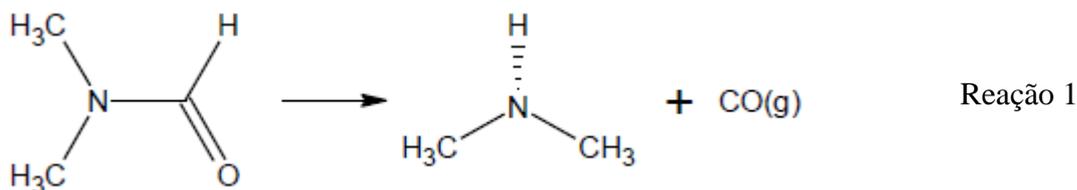
Os filmes foram sintetizados pelo método de cristalização por solução, para a obtenção de filmes preferencialmente na fase β .⁴⁰ O PVDF foi dissolvido em DMF, sob agitação constante sem aquecimento por 40 minutos com concentração de 75 mg/mL. Para o PVDF puro, 150 mg desta solução foi transferida para tubos de ensaio e agitação em vortex para melhor homogeneização. Essa mesma solução foi espalhada em uma placa de petri com dimensões 60 × 60 mm, onde permaneceu em estufa por 18 horas à temperatura de 60 °C.

Para a síntese dos filmes dopados seguiu-se o mesmo procedimento, foram preparadas soluções de PVDF na concentração de 75 mg por mililitro de DMF, e soluções de Óxido de Neodímio (Nd_2O_3), 3,4 dimetilenodioxocinâmico (Ligante: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$), Complexo de Neodímio ($\text{Nd}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4)_3$) e complexo de Cério ($\text{Ce}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4)_3$) na concentração de 4 mg por mililitro de DMF. É importante destacar que os complexos possuíam água de cristalização e passaram por um tratamento térmico para a desidratação à temperatura de 150 °C com taxa de aquecimento de 5°C/min por aproximadamente 30 min, antes do preparo da solução estoque. Com isso os filmes dopados foram preparados retirando-se alíquotas da solução polimérica e alíquotas das soluções de dopantes nas porcentagens de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0% em massa e cristalizados a temperatura de 60°C por 18h na estufa, com exceção aos filmes dopados com complexo 3,4-metilenodioxocinamato de cério, nos quais a retirada do solvente foi mais acelerada, levando cerca de 14h e 30 min, menor tempo devido a melhor secagem dos filmes.

4.2.1. Considerações gerais sobre a síntese

O Polifluoreto de vinilideno é bem conhecido como material de estrutura estável e de fácil processamento, apesar disso, suas propriedades podem ser afetadas pelas condições de síntese, tais como, grau de pureza e tipo de solvente, temperatura de cristalização e de dissolução e até mesmo o tipo de dopante e concentração do mesmo. Baseando-se nisto e nos objetivos traçados para este trabalho, filmes de PVDF dopados, foram sintetizados em condições de síntese similares.

Porém, antes da síntese dos filmes dopados, foi realizado um estudo sistemático abordando diferentes rotas, a fim de obter filmes homogêneos e transparentes, com isso foi realizada a dissolução do polímero em diferentes proporções (PVDF/DMF) e com variação de aquecimento e agitação. Esses filmes foram levados à estufa para a cristalização, porém durante o preparo e durante a cristalização foram obtidos filmes extremamente amarelos e quebradiços. A hipótese levantada é que os filmes estariam sofrendo a ação de degradação do solvente, pela reação com contaminantes, ou devido ao aquecimento estaria ocorrendo a formação de dimetilamina²³, produto da degradação da dimetilformamida, esquematizado na reação a seguir:



Por esse motivo foi necessário realizar a purificação seguida de destilação, seguindo a rota proposta por Perrin e Armarego⁴¹. O Processo de purificação foi iniciado com a adição de sulfato de magnésio (MgSO₄) e de Hidreto de Sódio (NaH). Para a destilação, o DMF foi aquecido a 110°C com vácuo à 650 mmHg.

Após a purificação do DMF, os filmes de PVDF sintetizados ficaram homogêneos e autossustentáveis. Pode ser observada essa mudança estruturalmente na Figura 6 do espectro no infravermelho, com a comparação dos espectros do filme, curva em preto do PVDF/DMF sem purificar e curva em vermelho PVDF/DMF purificado, é evidenciado a intensidade de absorção em cada banda, porém não ocorrem vibrações distintas de um filme em relação ao outro. A partir destes resultados todas as amostras foram preparadas com solvente purificado.

Para a obtenção do filme mostrado na Figura 7.c, foi dissolvido o PVDF em pó (figura 7.a e 7.b.) em DMF sem aquecimento.

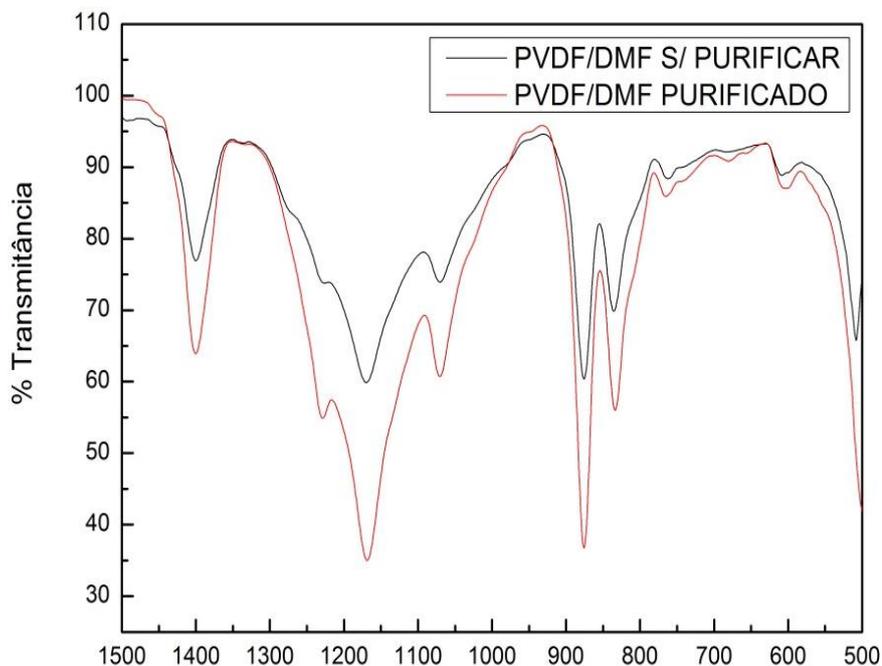


Figura 6. Espectros no infravermelho de filmes de PVDF cristalizados à 60°C a partir da solução de PVDF/DMF da Vetec purificado e não purificado.

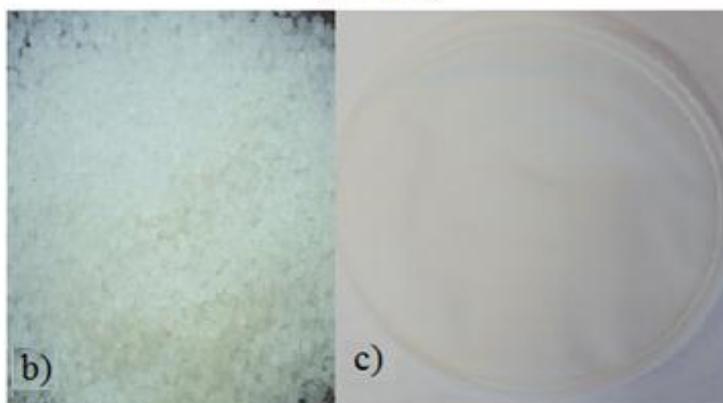
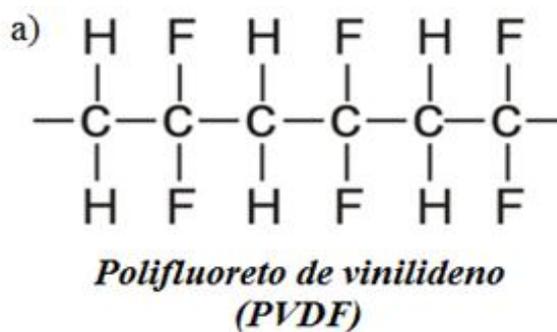


Figura 7. a) fórmula estrutural do PVDF, em b) o polímero como material de partida em pó e em c) filme obtido com a síntese de cristalização por solução.

Já a utilização dos dopantes foi determinada pelo pré-conhecimento das propriedades tecnológicas dos íons terra-raras, demonstradas na literatura. A tarefa de alcançar a estabilidade do filme PVDF-TRs não produziu o êxito previsto inicialmente, pois macroscopicamente os filmes não ficavam homogêneos, ou seja, a dispersão do dopante se concentrava nas regiões periféricas ou centrais do filme. A solução encontrada para isso foi a implementação do vortex, proporcionando total dissolução PVDF-TRs e resultados mais positivos foram conseguidos a partir dessa mistura do dopante na matriz polimérica.

As imagens das amostras de polímeros PVDF puro e dopados são mostradas na Figura. 8. Essas imagens indicam que o polímero foi modificado apenas com baixas concentrações de dopantes e se mantém translúcido e macroscopicamente homogêneo. Após a adição dos dopantes, o PVDF tornou-se amarelo, que pode estar relacionado as interações dos dopantes presente nas estruturas. As amostras estão organizadas em ordem de concentração (0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0% (m/m)), aumentando da esquerda para a direita.

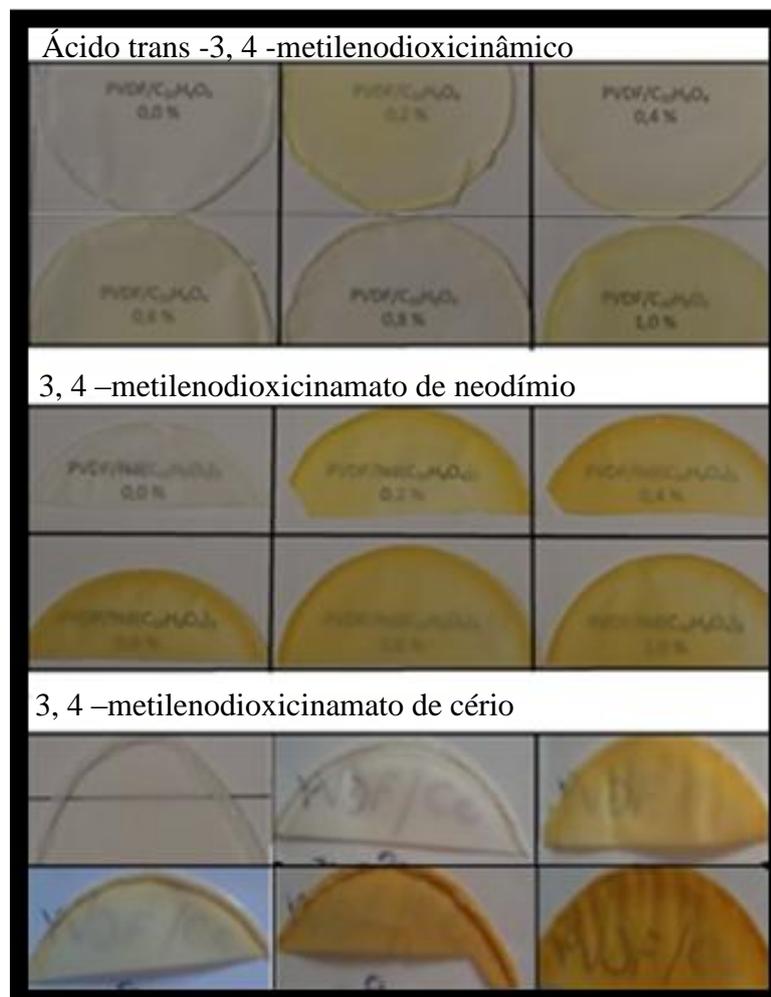


Figura 8. Imagens das amostras de PVDF.

4.3. Caracterização

Esta seção tem como objetivo relatar os equipamentos e medidas das diferentes caracterizações realizadas nos filmes de PVDF com diferentes dopantes.

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

Os dados espectrais na região do infravermelho foram obtidos por um espectrômetro FT/IR-ATR 4100 Jasco, com janela espectral de 500 até 4000 cm^{-1} , na resolução de 2 cm^{-1} e 250 varreduras. A simbologia adotada para a interpretação dos espectros: α = Fase alpha; β = Fase beta; γ : gama; Am = Fase amorfa, as demais fases cristalinas não foram identificadas.

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para avaliar a incorporação dos dopantes na matriz polimérica, além de quantificar a relação de fase β no filme, através da metodologia proposta por Salimi e Yousefi⁴³. Segundo esses autores, é possível calcular a razão entre a fase β e fase α , a partir da equação $F(\beta) = \frac{X_\beta}{X_\alpha + X_\beta}$, que relaciona a fração de fase β ($F(\beta)$), e a fração molar de fase β e α no material X_β e X_α . Utilizando a lei de Lambert Berr, $Abs = K_\lambda \cdot l \cdot C$, em que Abs é a absorbância, K_λ é o coeficiente de absorção molar no comprimento de onda λ , l é a espessura da amostra e C a concentração da amostra. Os coeficientes de absorção molar para os picos da fase α , em 763 cm^{-1} e da fase β em 840 cm^{-1} , são $K_\alpha = 6,1 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{mol}$ e $K_\beta = 7,7 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{mol}$. A equação dada para o cálculo da razão é $F(\beta) = \frac{Abs_\beta}{1,26Abs_\alpha + Abs_\beta}$.

4.3.2. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível

Os dados espectrais de absorção no ultravioleta e no visível foram obtidos em um espectrofotômetro Cary 50 Conc/Varian, com uma janela espectral de 200-800 nm. Os espectros foram obtidos em solução utilizando-se como solvente dimetilformamida, sendo a concentração das soluções variadas. Os espectros também foram realizados no estado sólido acoplado os filmes próximo ao detector e os pós foram depositados sobre a superfície da cubeta de quartzo.

A técnica de espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível foi utilizada para avaliar a região de absorção espectral do PVDF e dos dopantes, inseridos ou não na matriz. A

absorção de energia da luz por materiais poliméricos no ultra-violeta e região visível envolve a promoção de elétrons para orbitais σ , π e n do estado fundamental para maior estado de energia⁴⁴. Com essa análise foram determinadas as transições eletrônicas hipersensitivas dos lantanídeos a partir do estado fundamental até os estados excitados, com termos propostos na literatura³⁴.

4.3.3. Espectroscopia de Fluorescência

As medidas de fluorescência foram realizadas em um espectrofluorímetro portátil composto por laser operando em 405 nm, um monocromador (USB 2000 FL/ Ocean Optics), uma fibra do tipo em "Y" e um computador portátil. Todos os filmes, inclusive os dopantes foram analisados em estado sólido. A espectroscopia de fluorescência foi utilizada para avaliar principalmente a influência/aumento na emissão pela adição dos dopantes, assim como as transições eletrônicas hipersensitivas.

4.3.4. Caracterização por Difração de Raios X

A caracterização estrutural, para fins de identificação da integridade das fases cristalinas dos componentes, foi realizada por difração de raios X. Os perfis de difração das amostras foram obtidos no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, utilizando um difratômetro de raio-X, com radiação Cu, varredura do tipo contínua, com 2θ entre 10 e 40°, a 0,5°/min e à temperatura ambiente.

4.3.5. Caracterização por Termogravimetria

A análise de termogravimetria (TGA) é uma técnica usada para determinar a estabilidade térmica e os componentes voláteis por monitorização da variação de peso que ocorre na espécie sujeita a uma variação de temperatura ou tempo. As medidas foram conduzidas da temperatura ambiente até 1000°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min numa atmosfera de nitrogênio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Filmes de PVDF dopados com ácido 3,4-metilenodioxicinâmico

5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Os filmes estudados são formadas por polifluoreto de vinilideno com o ligante 3,4-metilenodioxicinâmico, com concentração de dopante que varia de 0,2 à 1,0% em massa. A caracterização por FT-IR, teve a de se atribuir as vibrações moleculares e determinar as fases cristalinas do PVDF, podendo ocorrer uma complexidade na interpretação dos espectros vibracionais devido à existência de variadas bandas do ligante e até mesmo do polímero em toda a janela espectral.

Conforme foi dito anteriormente, no processo de cristalização, o PVDF forma estruturas esferulíticas compostas por uma fase amorfa e outra cristalina. A fase cristalina de maior interesse é a fase β que, por conta das propriedades eletroativas³⁹, tem atraído atenção dos pesquisadores. A cristalinidade do PVDF depende da taxa de evaporação do solvente. Elevadas taxas induzem a formação da fase α , que é cineticamente mais favorável, e baixas taxas induzem a formação da fase β , que é termodinamicamente mais favorável, ou seja, a cristalização à temperaturas inferiores a 70 °C induz a transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ ³¹. Sendo assim, com as medidas de infravermelho foi possível calcular a porcentagem relativa de fase β presente em cada filme, sendo observado que com a adição dos complexos lantanídeos a estrutura do polímero foi afetada pela conversão de fase α para fase β e vice versa.

Na Tabela 2 estão discriminadas algumas das principais bandas da fase amorfa e das fases cristalinas do PVDF (β , α e γ), com os respectivos modos vibracionais das fases cristalinas.

As figuras referentes às medidas de infravermelho serão mostradas na sequência, de forma crescente a adição do ligante na matriz polimérica. Sendo apresentado o espectro de infravermelho referente ao PVDF puro, em que as bandas vibracionais em 532, 615, 763, 795 e 976 cm^{-1} são referetes à fase α (alpha). Já as bandas vibracionais em 511, 812 e 840 cm^{-1} correspondem à fase β (beta), Vale a pena ressaltar que as absorções em 840, 812 e 431 cm^{-1} são comuns tanto para a fase β quanto γ , porém pode-se afirmar que a fase γ representa apenas uma pequena fração da fase cristalina ou não estar cristalizada, por não serem observados seus picos característicos (778, 809 cm^{-1}) nos espectros.

Tabela 2 - Dados espectroscópicos no infravermelho		
Banda (cm ⁻¹)	Fase	Grupo e modo vibracional
510	β	CH ₂ Deformação ^{28, 43, 45, 46, 49}
512	γ	CH ₂ Deformação ²
530	α	CF ₂ Deformação ^{28,43, 49}
600	Am	-
610 - 615	α	Deformação C _{F2} e deformação no esqueleto ^{2, 5, 31, 43,46, 50.}
670	α	Balanço (CH ₂) ⁴⁵
750 - 765	α	Deformação CF ₂ e deformação no esqueleto ^{5, 43, 45.}
778	γ	Balanço (CH ₂) ^{2, 49.}
795	α	Balanço (CH ₂) ^{2, 5, 43, 49.}
812	γ	Deformação CH ₂ fora do plano ^{2, 31, 49-50.}
833	γ	CH ₂ Balanço ^{2, 49.}
840	β	Balanço CH ₂ ^{28, 31, 43, 45-46, 48, 50.}
855	α	Deformação CH fora do plano ^{2, 43, 49.}
877	β	Balanço CH ₂ ^{31, 50.}
880	Am	-
950	α e/ou γ	Deformação CH fora do plano ^{2, 45.}
976	α	Deformação CH fora do plano ^{2, 5, 31, 43.}
1050	α	CH ^{48.}
1060	β	Balanço CH ₂ ^{5.}
1117	γ	^{2.}
1214	α	^{48.}
1234	β e γ	^{48-49.}
1279	β	^{31, 49- 50.}
1390	α	^{48.}
1400	β	^{5.}
1650		C=C ^{45, 47.}

As bandas vibracionais utilizadas para o cálculo da porcentagem relativa de fase β , foram as bandas em 763 cm⁻¹ para a fase α , e a banda em 840 cm⁻¹ referente à fase β . As bandas correspondentes à parte amorfa do PVDF (600 e 880 cm⁻¹) são marcadas no espectro e observadas em qualquer concentração de dopante, inclusive no PVDF puro, e não são modificadas conforme se adicionam dopantes.

Na Figura 9 é apresentado o espectro no infravermelho do ligante 3,4 metilenodioxicinamato, representado no gráfico como MCA. As bandas referentes ao ligante foram indicadas no intervalo de 1300 à 1700 cm^{-1} , porque esta região é potencialmente a mais informativa em relação as sitios de coordenação⁵⁶.

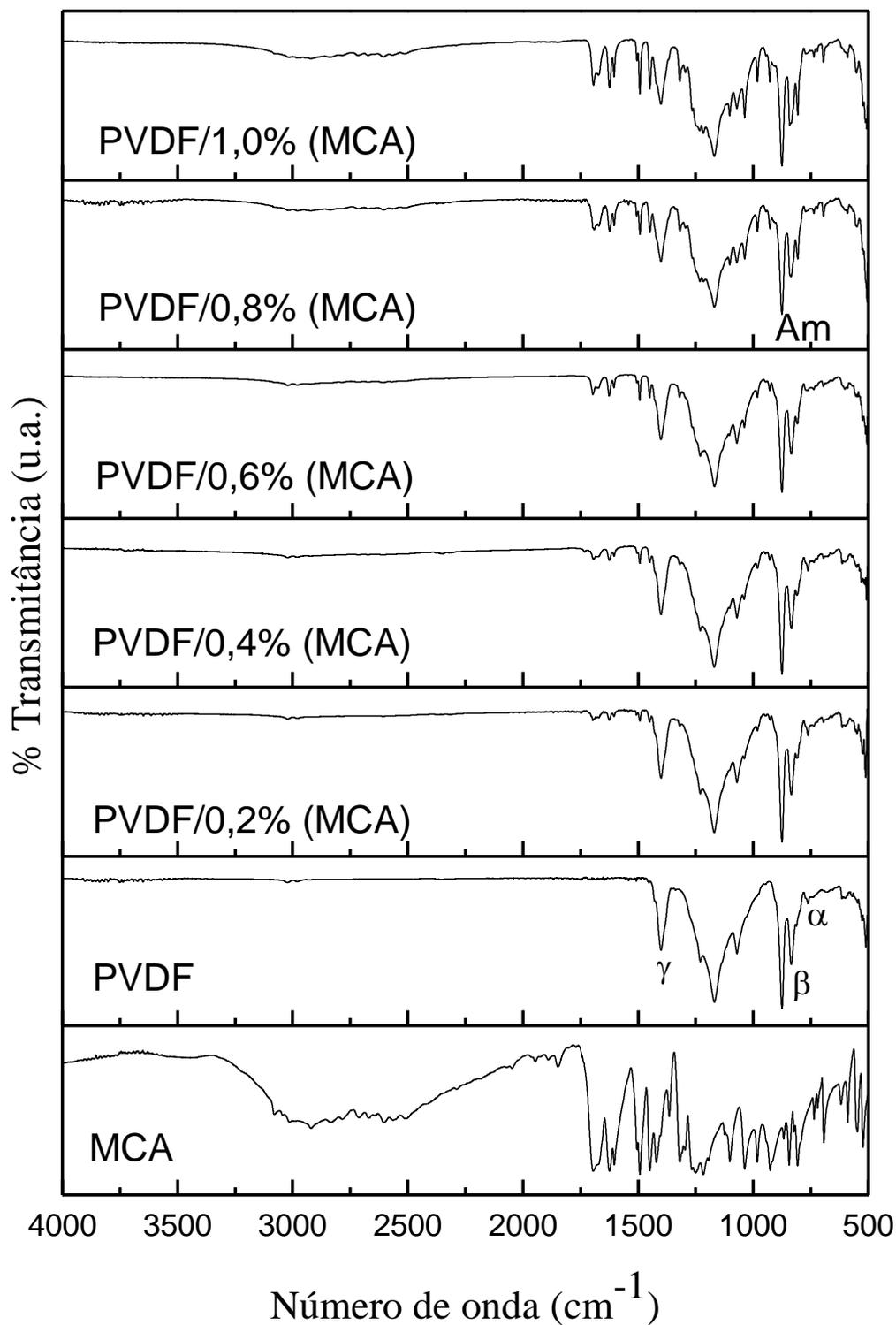


Figura 9. Espectros de infravermelho (FT-IR) do PVDF-MCA(3,4-metilenodioxicinamato).

As bandas localizadas em 1500 e 1412 cm^{-1} são atribuídas à frequência de anti-simétrica e simétrica dos grupos carboxilato⁵⁷. A banda intensa e alargada entre 3300 à 2500 cm^{-1} é referente a estiramento OH. Porém o grupo C=O absorve na região de 1427 cm^{-1} . Há uma pequena mudança no espectro entre 500 e 1000 cm^{-1} , indicando que a estrutura do PVDF é pouco alterada nesta região, porém a região entre 775 à 870 cm^{-1} , foi indicativa de mudanças na região de absorção na banda em 840 cm^{-1} , da fase β do PVDF, mas apesar da sobreposição das bandas, a porcentagem de fase β manteve-se predominante, conforme apresentado na Figura 10, em que para o filme de PVDF puro a porcentagem de fase β foi de $\pm 80\%$, enquanto que para o PVDF/MCA(1,0%) foi obtido aproximadamente 90% de fase β em relação a fase α . Tashiro e colaboradores afirmaram que a banda em 1400 cm^{-1} , é referente à vibração do PVDF-fase γ , mostrando que a fase β aumenta quando essa banda diminui.

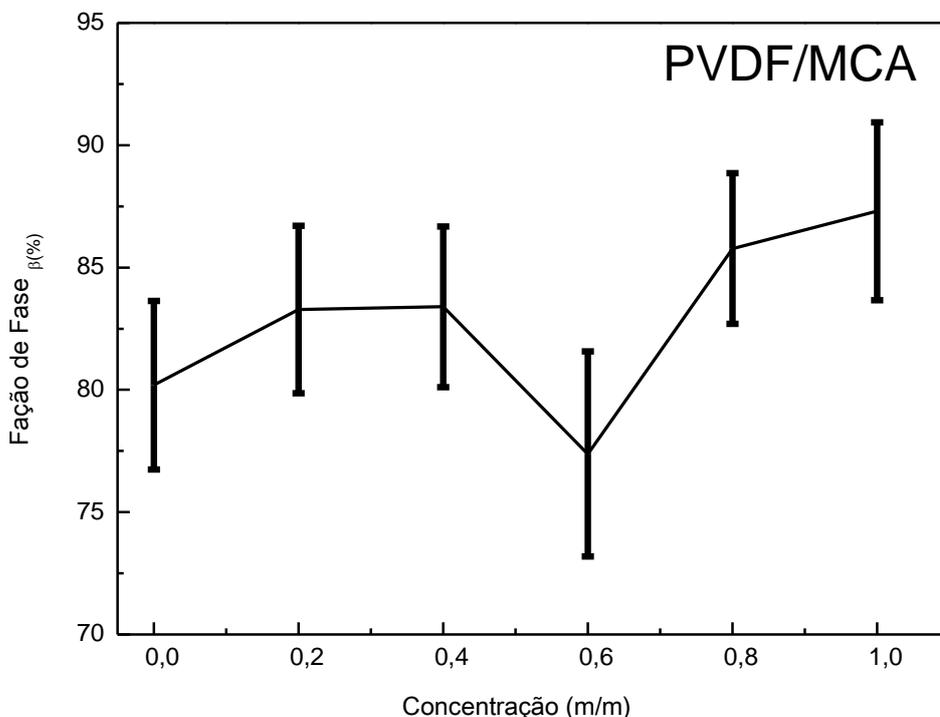


Figura 10. Fração de fase β nos filmes de PVDF-MCA(3,4-metilenodioxicianamato) em função da concentração de dopante na matriz.

Na verdade a adição do MCA na matriz polimérica, provocou diminuição dessa banda e o surgimento de bandas na região de 1500 cm^{-1} , provenientes das vibrações do ligante, isso pode ser indicativo a alterações na estrutura, causadas pela perda de ligação de hidrogênio, e assim como, pode ocorrer uma interação entre os elétrons livres do átomo de oxigênio com o átomo de flúor do PVDF, sendo provável uma coordenação entre as duas estruturas, como já mencionado devido à essa região de absorção ser indicativo de sítios de coordenação, portanto

nessa região pode ter ocorrido interações por pontes de hidrogênio ou pelas forças de Van der Waals⁵¹

5.1.2 Espectroscopia de absorção no UV-Vis

As medidas de absorção UV-Vis encontram uma vasta aplicabilidade para a identificação e determinação de uma gama de espécies inorgânicas e orgânicas, possibilitando a visualização dos perfis espectrais que indicam a presença dos constituintes de um composto³⁹. É uma ferramenta utilizada para o estudo da estrutura de bandas e propriedades eletrônicas dos polímeros dopados e não dopados, proporcionando valiosas informações sobre as transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução. Nesse sentido, as medidas de espectroscopia no UV-Vis foram realizadas a fim de se conhecer o comportamento óptico dos constituintes das matrizes poliméricas.

A figura 11.a apresenta os espectros de absorbância do 3,4-metilenodioxicinâmico, representado na figura como MCA (Solução), em DMF. Nesse são observadas bandas de absorbância em 290 e 320 nm, atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (290) do anel aromático e $n \rightarrow \pi^*$ (320) de compostos carbonílicos⁴⁴. Sendo que na região visível, mostrada no inset da figura, o ligante não apresenta significativa absorbância. Já para o MCA (sólido), mostrado na figura 11.b), são observados máximos de absorção em 240, 290 e 340 nm, sendo atribuídos as mesmas transições, porém pode ser que devido a interação do solvente ocorreu um deslocamento da banda em 320 para 340 nm. A polaridade do solvente pode ser um dos fatores que provoca grandes efeitos na região de absorção de cromóforos, ou seja, pela interação soluto/solvente. No inset da figura 11.b) é mostrado a região visível, em que ocorre uma baixa absorbância nessa região, se comparado a absorbância na região ultravioleta.

Essas bandas podem ser observadas na figura 12, em que as medidas foram realizadas nos filmes de PVDF dopados com MCA, sendo que a curva em preto evidencia que a absorbância diminui significativamente até 220 nm e depois diminui gradualmente até 450 nm, e os picos de maior evidência depois de 250 nm e próximo à 300 nm, podem ser correlacionados com a transição eletrônica que ocorre em fluorocarbonetos (F-C).⁸ A amostra que apresentou melhor eficiência de absorbância foi a de PVDF/MCA 0,2%, não ocorrendo uma variação linear, porém apresenta absorção na região ultra violeta de 200 à 500 nm.

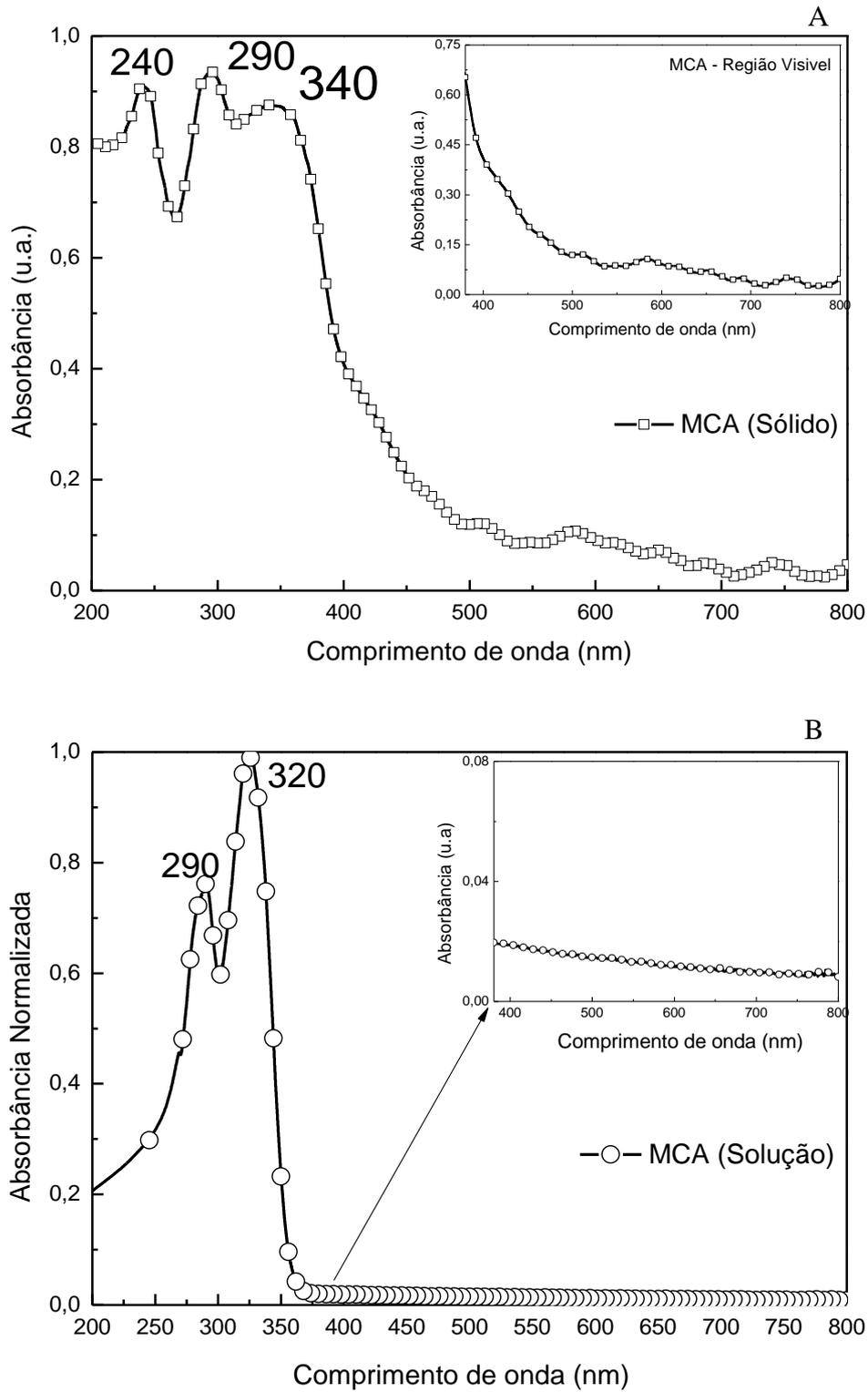


Figura 11. Medidas de absorvância para os compostos constituintes da matriz polimérica.

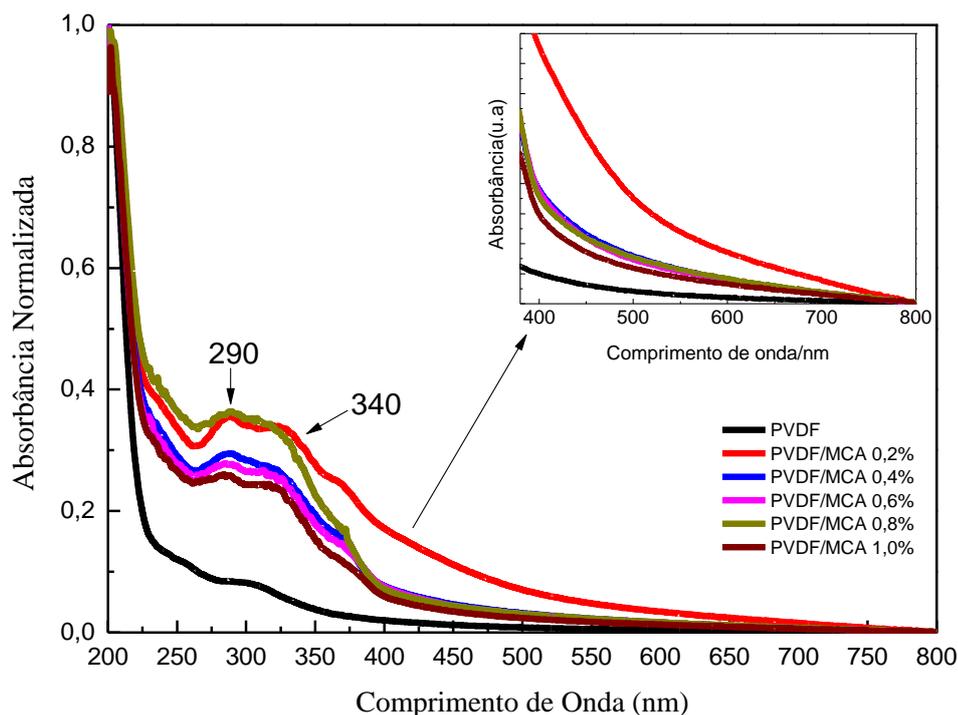


Figura 12. Medidas de absorvância para os compostos constituintes da matriz polimérica.

5.1.3 Espectroscopia de fluorescência

As medidas de fluorescência foram realizadas para verificar a influência da adição de cada dopante na emissão natural do PVDF, que pode ocorrer devido à rotação física do grupo polar ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$) do PVDF⁵². A Figura 13 mostra os resultados experimentais das medidas de fluorescência, com excitação em 405 nm, para os filmes de PVDF dopados com ligante (MCA). Para melhor interpretação dos resultados experimentais, os espectros de fluorescência foram normalizados, e o ligante apresenta uma banda com pico de maior intensidade em 524 nm, não produzindo mudanças significativas no espectro de fluorescência do PVDF em relação à alargamento da banda de emissão. Porém ocorre a formação de uma banda na região de 670 nm (região do vermelho), pois a presença de um substituinte numa molécula de metilendioxi aromática tende a favorecer a sua cristalização em estruturas altamente sobrepostas.

Assim, os átomos de oxigênio do substituinte podem participar da interação envolvendo os elétrons do oxigênio e, ainda, permite que as moléculas formem repetições⁵³, sendo assim, isto pode ser corroborado na hipótese levantada no infravermelho da ocorrência de coordenação entre o PVDF e o 3,4 metilendioxicinamato, neste caso o surgimento da banda de emissão em 670 nm para os filmes dopados e com maior evidência para a amostra

de PVDF/MCA 0,8%, pode ser explicada, por uma possível saída do hidrogênio com a entrada dos átomos de flúor por interações de Van der Waals com os átomos livres de oxigênio provenientes da estrutura cinâmica do Ligante.

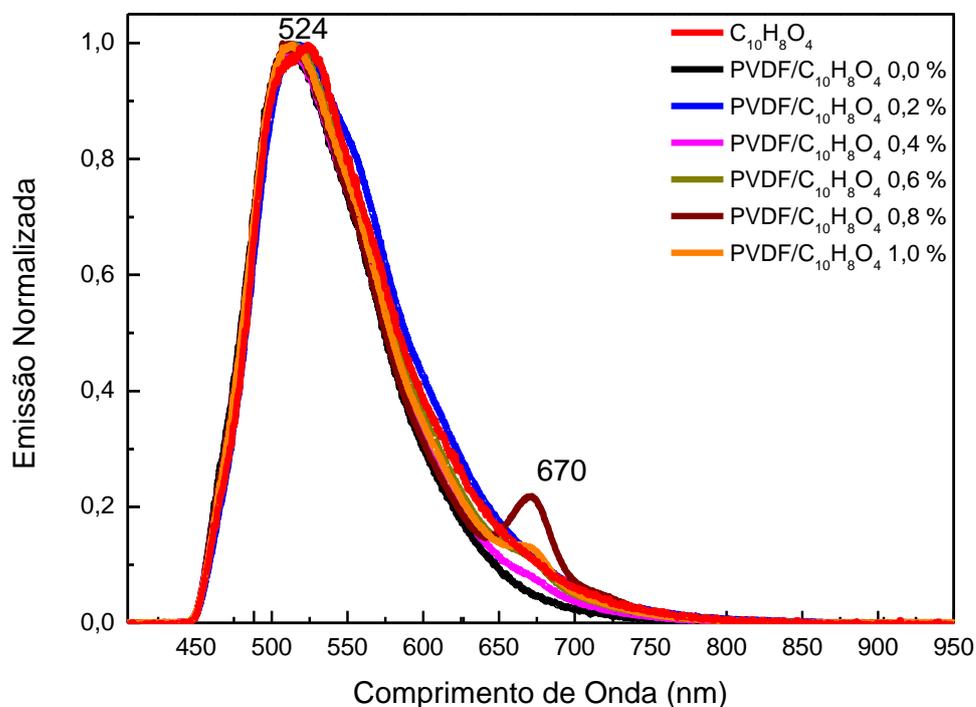


Figura 13. Espectro de fluorescência dos filmes de PVDF/MCA.

5.2 Filmes de PVDF dopados com 3,4-metilenodioxicinamato de neodímio

5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

A Figura 14 mostra os dados de infravermelho do complexo 3,4-metilenodioxicinamato de neodímio, representado na Figura como $\text{Nd}(\text{MCA})_3$, em que a banda na região de 1500 cm^{-1} é indicativa da coordenação do metal ao ligante, sendo as bandas referentes às vibrações do neodímio em 753 e 641 cm^{-1} interferem significativamente na absorção de fase α do PVDF, aumentando a intensidade desta em 763 e 612 cm^{-1} . A incorporação do dopante na matriz é observada na região de 976 cm^{-1} . Com a adição de 0,2% em peso do complexo 3,4-metilenodioxicinamato de neodímio no filme, já foi possível observar a incorporação do dopante na matriz polimérica e as alterações causadas na conversão de fase β para fase α , e significativa diminuição da porcentagem de fase β em relação de fase α foi observada, a partir de 0,2% de complexo de Nd (MCA) na matriz de

PVDF, variando de $\pm 85\%$ para PVDF puro à $\pm 42\%$ PVDF/ $0,2\% \text{Nd}(\text{MCA})_3$, observado na Figura 15.

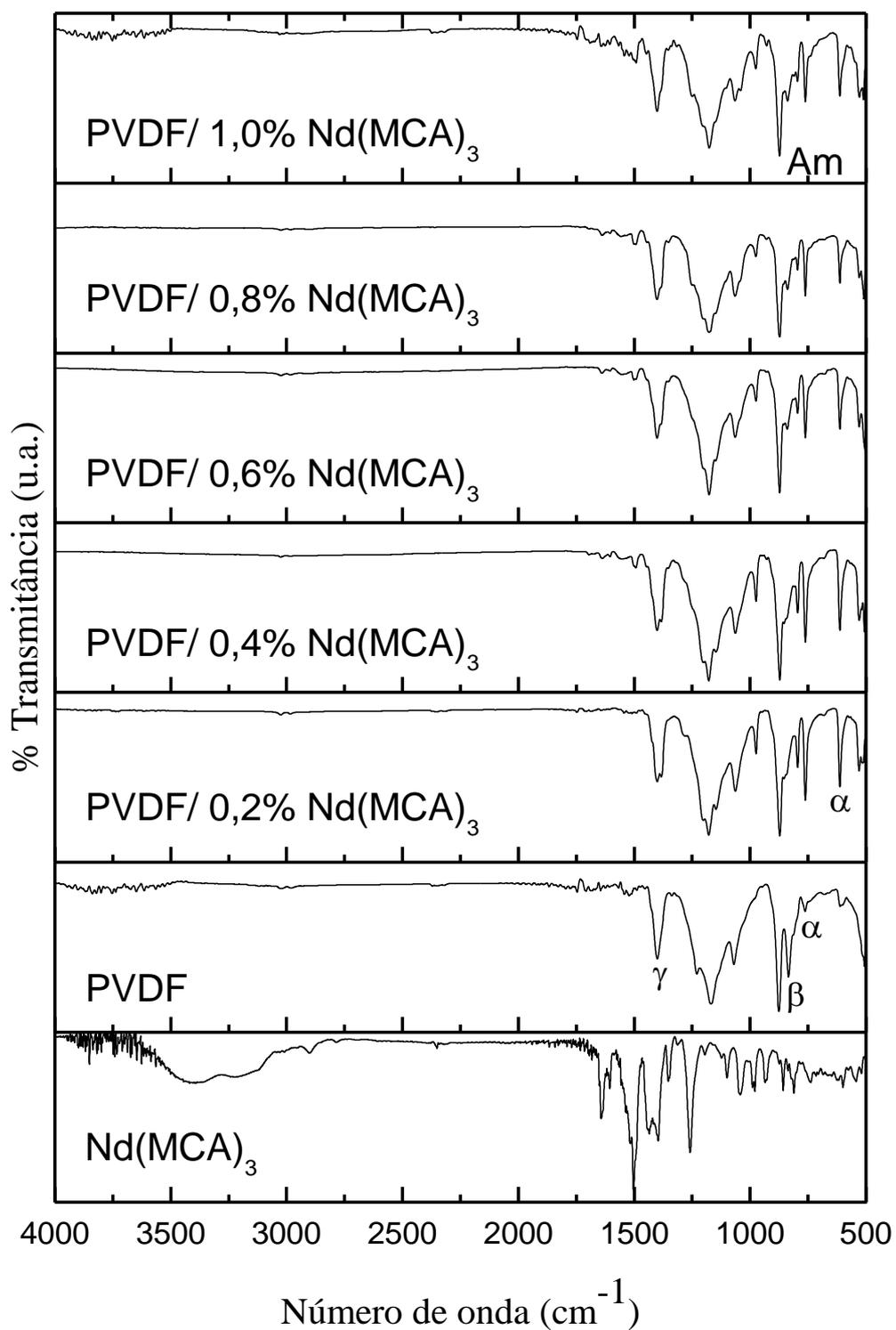


Figura 14. Espectros de infravermelho do PVDF- $\text{Nd}(\text{MCA})_3$.

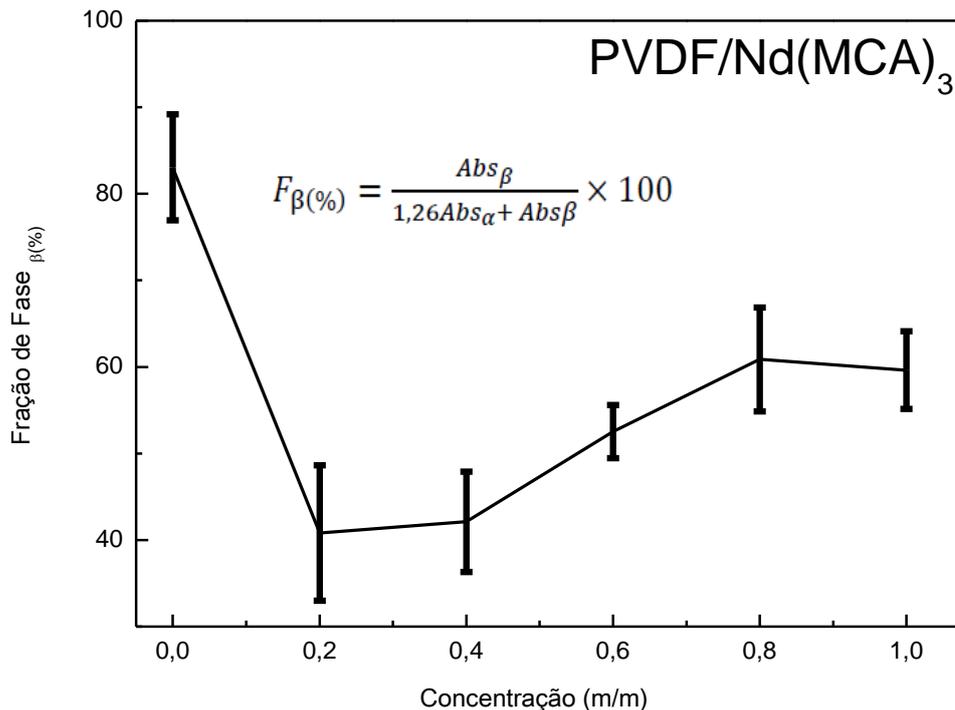


Figura 15. Fração de fase β nos filmes de PVDF-Nd(MCA)₃ em função da concentração de dopante na matriz.

A explicação para essa diminuição pode ser proposta pela coordenação do ligante 3,4-metilenodioxicianamato ao neodímio, como denotado na fórmula estrutural e no resultado obtido para os filmes dopados com ligante, pode-se afirmar que o 3,4-metilenodioxicianamato de neodímio possui em sua estrutura uma proporção de 3:1 de átomos de MCA para o íon Nd e ao serem coordenados causam significativa modificação na região de absorção da fase β (840cm^{-1}) e aumento da banda de absorção referente a fase α .

5.2.2 Difração de Raios X

A Figura 16 apresenta os perfis de difração de raios X dos filmes de PVDF preparados com diferentes concentrações de dopantes. O pico em 2θ igual a $20,21^\circ$ (110), sobreposto ao halo amorfo⁵, indica a presença da fase β nos filmes de PVDF cristalizados à 60°C , dopados com 0,2 e 1,0% de complexo 3,4 metilenodioxicianamato de neodímio. Os picos característicos da fase α foram indexados em 2θ igual a $18,19^\circ$ (020), $26,7^\circ$ (021) e $38,7^\circ$ (002)⁵, a formação desta fase já foi verificada pelas análises dos espectros no infravermelho (seção anterior) em que foi possível observar uma diminuição da fração de fase β , com a inserção do dopante. Para a composição de 1,0% de neodímio, o pico característico da fase β continua evidente

apesar do aumento do pico de fase α . Com isso pode-se afirmar que a diminuição da porcentagem observada na Figura 15 pode ser devido a sobreposição da banda em 840 cm^{-1} .

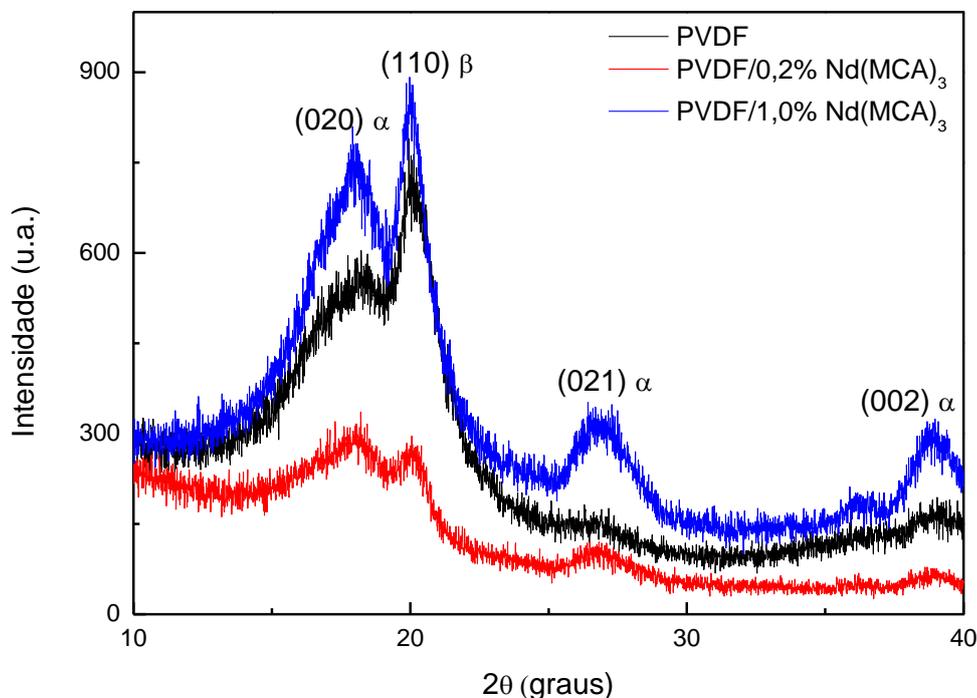


Figura 16. Perfis de difração de raios-X, a temperatura ambiente, dos filmes de PVDF/Nd(MCA)₃

5.2.3 Termogravimetria (TG)

As curvas de TGA são apresentadas na Figura 17, representando o comportamento térmico do PVDF e dos filmes de PVDF com complexo 3,4-metilenodioxicinamato de neodímio. Primeiramente observou-se uma diferença de massa a aproximadamente 178 °C , referente à fusão do PVDF. A incorporação do dopante em baixas concentrações não influenciou significativamente na temperatura de fusão desse polímero, além de o PVDF puro mostrar-se estável termicamente até uma temperatura de aproximadamente 450 °C . A partir desta temperatura iniciou-se a degradação do material, apresentando uma perda de massa significativa até 650 °C .

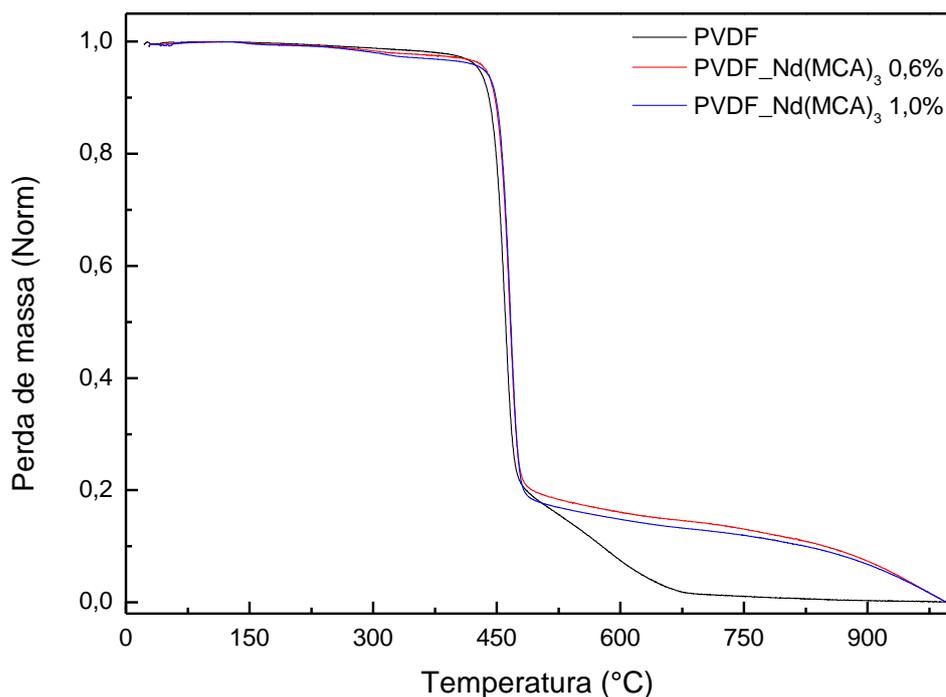


Figura 17. Termogravimetria dos filmes de PVDF dopados com complexo 3,4-metilenodioxicinamato de neodímio.

5.2.4 Espectroscopia de absorção no UV-Vis

Na Figura 18, podem ser observados as medidas de absorção do complexo, representado no gráfico como $\text{Nd}(\text{MCA})_3$ em solução, na região ultravioleta as bandas em 290 e 320 nm foram observadas, e atribuídas as transições eletrônicas $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{D}_{5/2}$ e $^2\text{H}_{11/2}$, respectivamente. Já o inset da figura mostra a absorbância para a região visível em que se observam bandas pouco intensas, porém definidas em 436 nm e 690 nm, atribuídas as transições eletrônicas $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$, respectivamente. A medida de absorbância no estado sólido foi realizada e com esta pode-se observar picos em 240, 298 e 360 nm, associadas a energias de transição eletrônica $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$; $^2\text{H}_{11/2}$ e $^2\text{I}_{11/2}$, respectivamente³⁸. Esse deslocamento de picos de absorbância podem estar associados a influência do ligante no primeiro caso. Nos espectros dos filmes dopados com complexo de neodímio, $\text{Nd}(\text{MCA})_3$, foram observados aumento significativo na absorção óptica na região ultra violeta, conforme se adicionou o complexo na matriz. Sendo que na região visível observa-se a absorbância em um aumento linear (Figura 19).

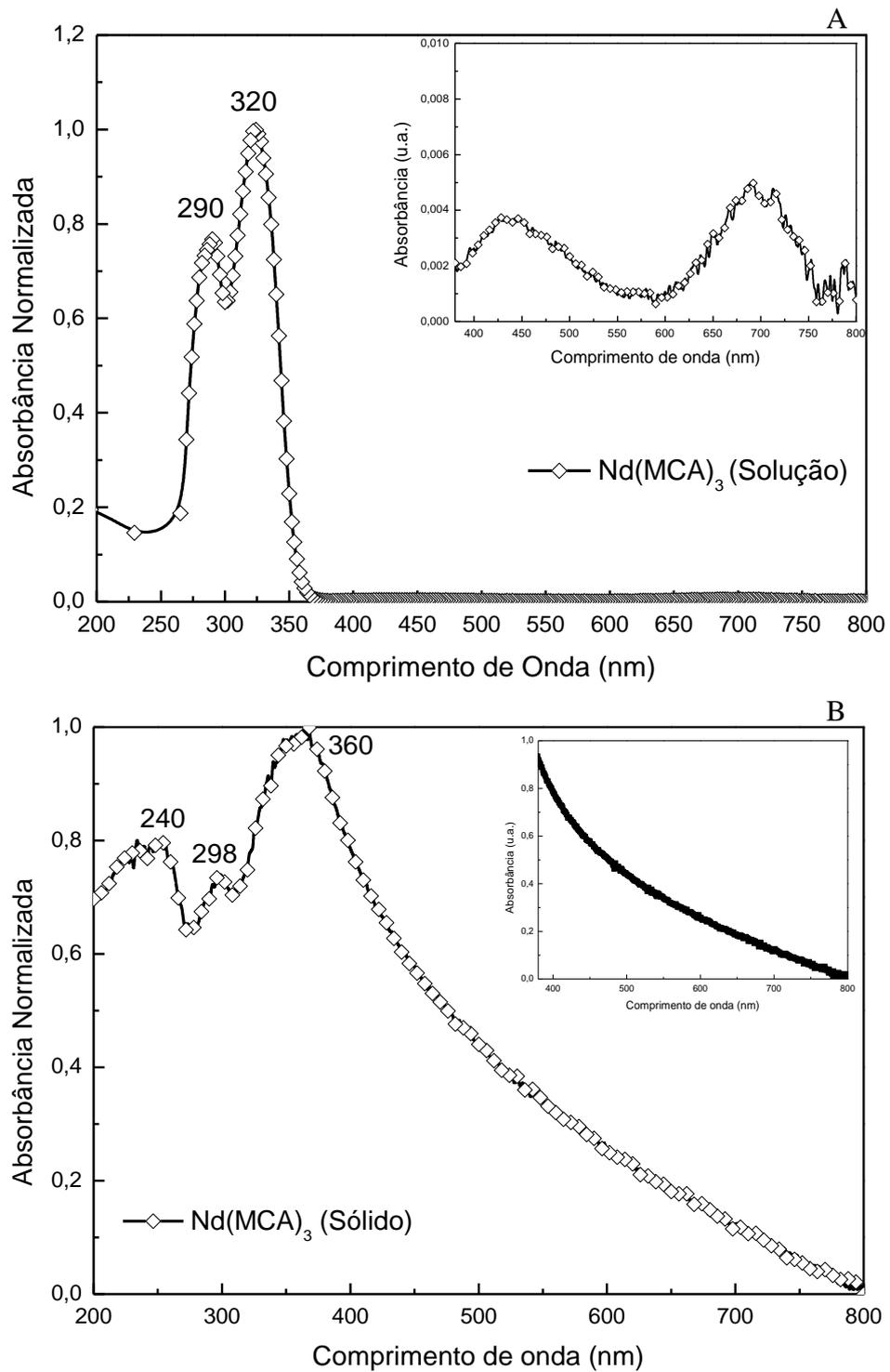


Figura 18. Medidas de absorvância para o complexo 3,4 metilenodioxycinamato de neodímio.

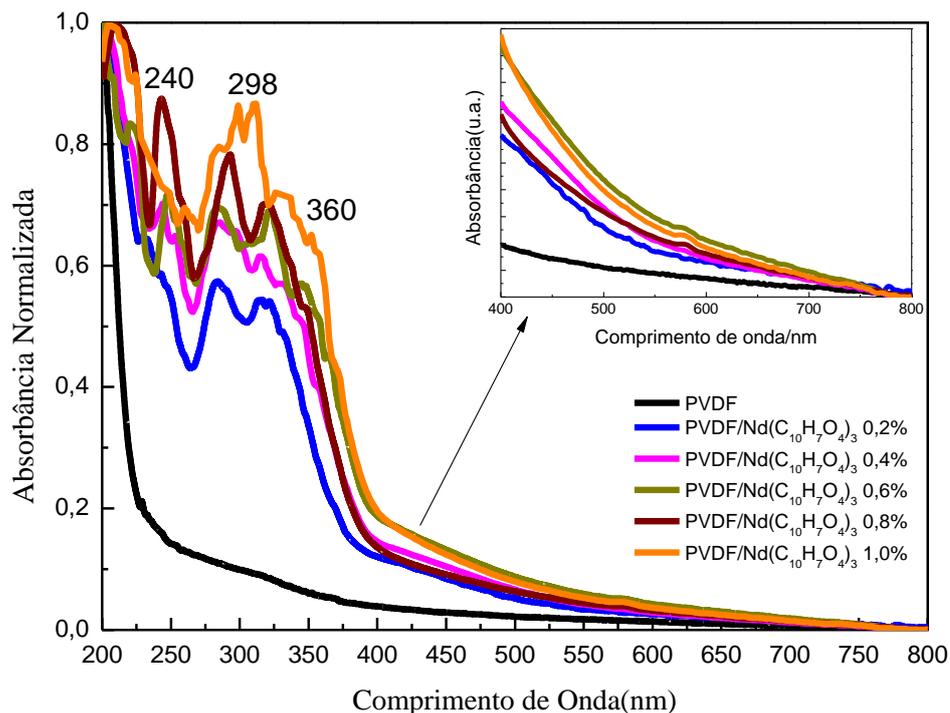


Figura 19. Medidas de absorvância para o complexo 3,4 metilenodioxicinamato de neodímio na matriz polimérica.

5.2.5. Espectroscopia de fluorescência

Os espectros de fluorescência no visível do complexo de neodímio $\text{Nd}(\text{MCA})_3$ dopados em matrizes de PVDF são mostrados na Figura 20, excitados com comprimento de onda de 405 nm. Os elétrons da camada $4f^4$ do íon neodímio trivalente sofrem uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas 5s e 5p, esse íon possui um grande número de níveis eletrônicos que podem proporcionar emissões, sendo que muitas ocorrem na região do visível. Após a inserção de óxido de neodímio na matriz polimérica foi possível observar a presença de picos característicos do neodímio, como pode ser visto no inset da Figura 20, as bandas de emissão em 500, 530, 560 e 625 nm são atribuídas às transições eletrônicas $^4G_{9/2}$, $^4G_{7/2}$, $^2K_{13/2}$ e $^2H_{11/2}$, respectivamente. Essas transições foram relatadas por Wang e colaboradores⁶¹ que mostraram o efeito de diferentes complexos de neodímio como dopante em matrizes de PMMA, quando excitados à 380 nm. A presença de bandas do neodímio incorporado na matriz de PVDF sugere que este íon pode promover o alargamento da banda de emissão na região visível do espectro eletromagnético. Já que o espectro de emissão do polímero é composto de uma larga banda com pico de maior intensidade em 514 nm, devido à rotação física do grupo polar ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$) do PVDF³⁷, com largura de banda a meia altura do PVDF é da ordem de 90 nm e com a inserção do complexo de neodímio ocorreu alargamento

dessa banda em relação à adição de dopante, com largura de banda a meia altura de aproximadamente 120 nm.

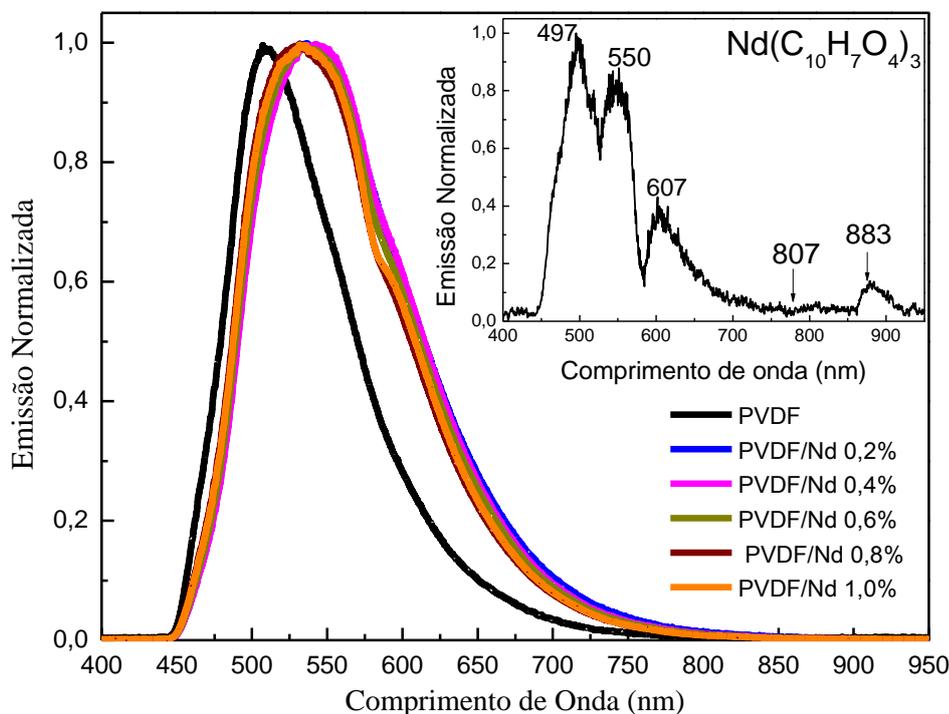


Figura 20. Espectro de fluorescência dos filmes de PVDF/Nd(C₁₀H₇O₄)₃.

Apesar do alargamento não ser tão significativo para o ligante (MCA), ao ser coordenado ao neodímio esse fenômeno muda, podendo ocorrer transferência de energia do ligante para o Nd³⁺, pois o complexo absorve a energia do ligante, em que a luz do ligante migra para o seu estado de singleto e, em seguida, transfere ao seu estado tripleto por cruzamento intersistemas e para o íon central⁵. Porém devida a região de excitação, é observado apenas a contribuição até 700 nm

Assim, a emissão do neodímio se torna mais eficiente, sendo observado no inset da Figura 20, as bandas de emissão em 497, 550, 607, 807 e 883 nm atribuídos às transições eletrônicas ⁴G_{9/2}, ⁴G_{7/2}, ²K_{13/2}, ²H_{11/2}, ⁴F_{5/2} e ⁴F_{3/2}, respectivamente⁴². Um diagrama parcial de níveis de energia do complexo de neodímio é apresentado na figura 21, mostrando a distância energética entre os níveis ²G_{9/2} e ⁴I_J (J = 9/2, 5, 11/2, 6, 13/2, 7 e 15/2) e as transições eletrônicas associadas a emissão observadas.

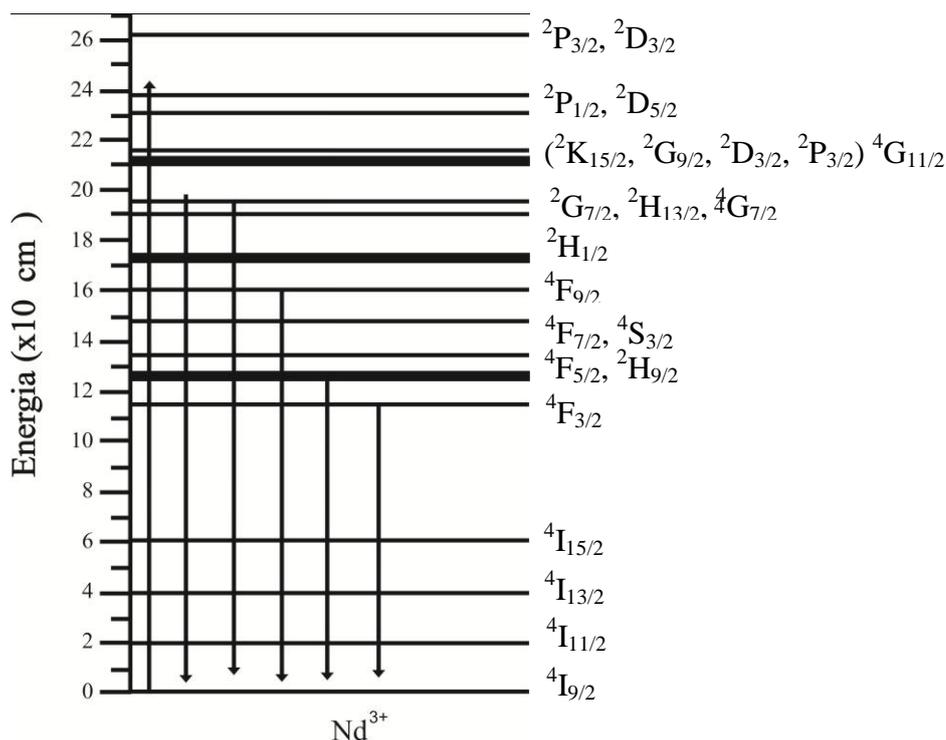


Figura 21. Diagrama de energia do Nd^{3+} apresentando as transições observadas no espectro de fluorescência do complexo de neodímio.

5.3. Filmes de PVDF dopados com 3,4-metilenodioxicianamato de cério

5.3.1. Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

A Figura 22 mostra os espectros no infravermelho para os filmes dopados com complexo 3,4-metiledioxicianamato de cério. As bandas referentes às fases cristalinas do PVDF foram observadas, assim como, as bandas referentes ao ligante (MCA), na região de 1412 e 1500 cm^{-1} . A banda que identifica a incorporação do complexo de cério na matriz é na região de 985 cm^{-1} , sendo observado a incorporação a partir de 0,4% $\text{Ce}(\text{MCA})_3$. A adição de complexo de cério alterou as regiões de absorção em 840 e 763 cm^{-1} , sendo que com a adição de complexo de cério a porcentagem de fase β diminuiu, provocando uma variação de 62% para PVDF puro à 40% PVDF/1,0% $\text{Ce}(\text{MCA})_3$, observado na figura 23.

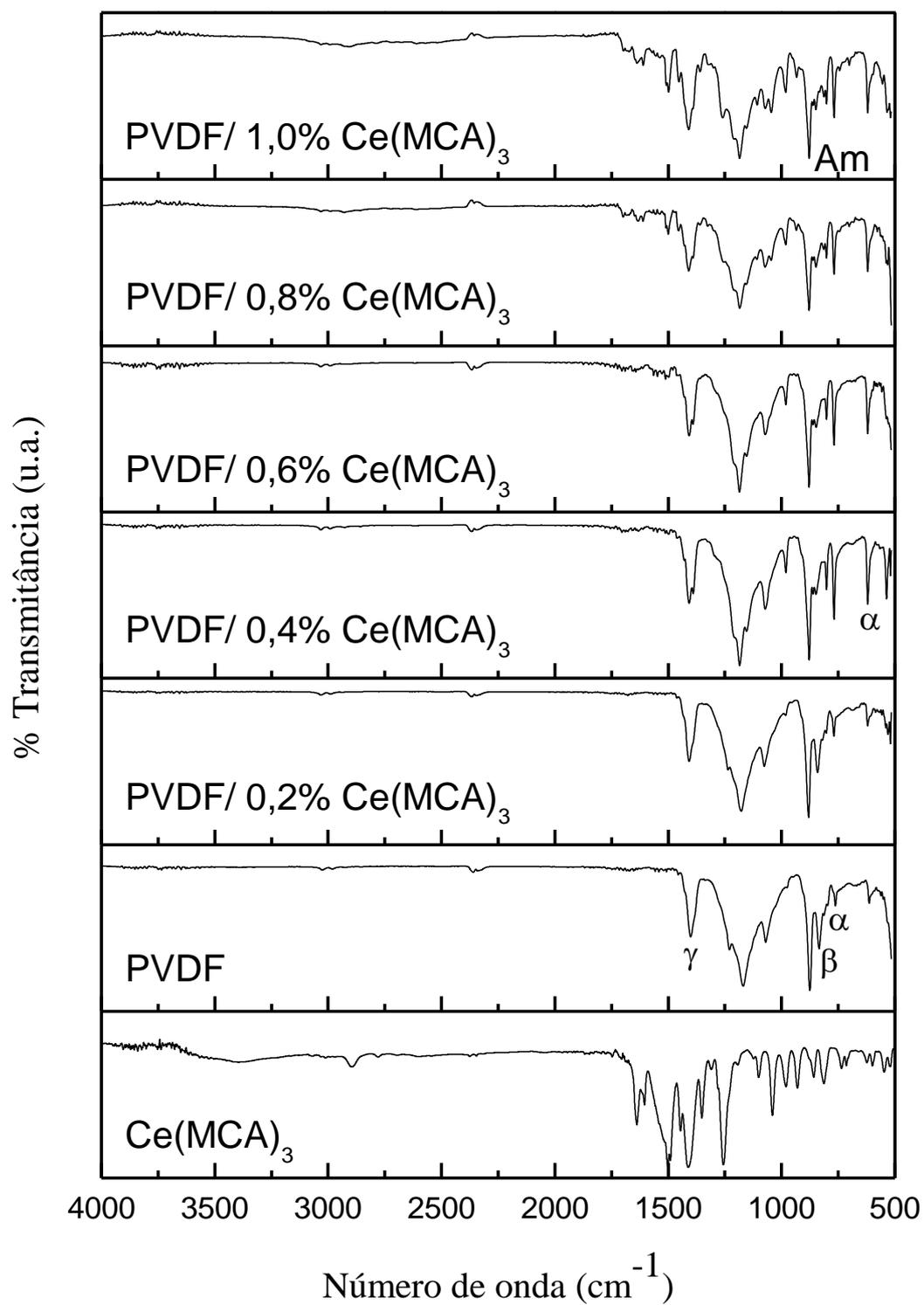


Figura 22. Espectros de infravermelho do PVDF-Ce(MCA)₃.

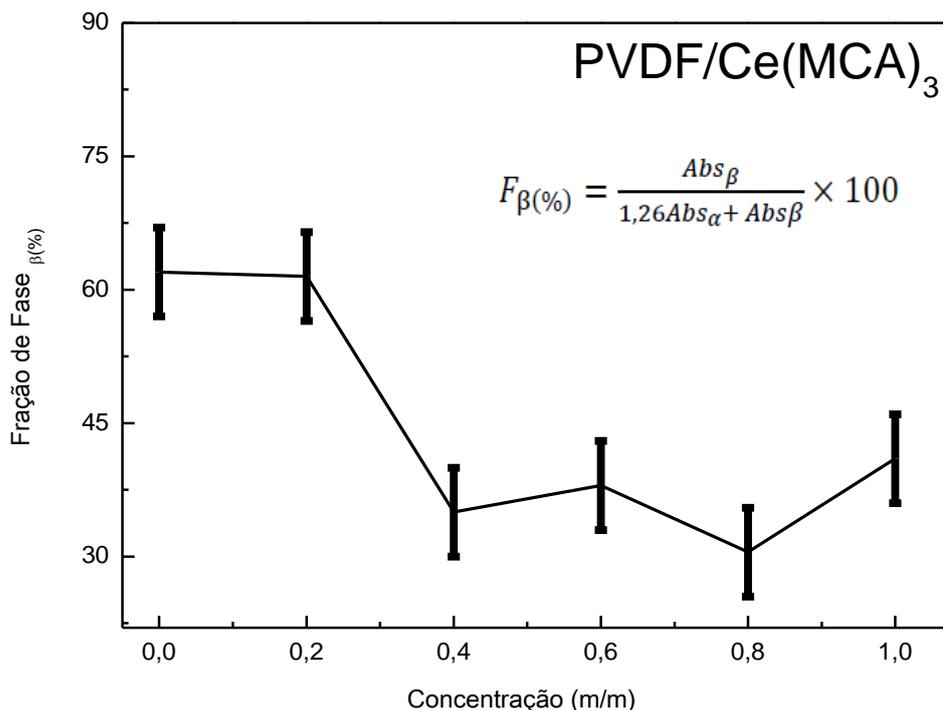


Figura 23. Fração de fase β nos filmes de PVDF-Ce(MCA)₃ em função da concentração de dopante na matriz.

5.3.2. Termogravimetria (TG)

As curvas de TGA para os filmes de PVDF dopados com complexo de cério nas concentrações de 0,6 e 1,0% em massa são apresentadas na Figura 24. Observou-se que a inserção do complexo 3,4-metilenodioxicianamato de cério provocou uma variação da temperatura de fusão do PVDF na região de 150 à 170 °C. A incorporação do dopante também influenciou significativamente na perda de massa, além de o PVDF puro mostrar-se estável termicamente até uma temperatura de aproximadamente 450°C. A partir desta temperatura iniciou-se a degradação do material, apresentando uma perda de massa significativa até 650°C, sendo menor para os filmes dopados.

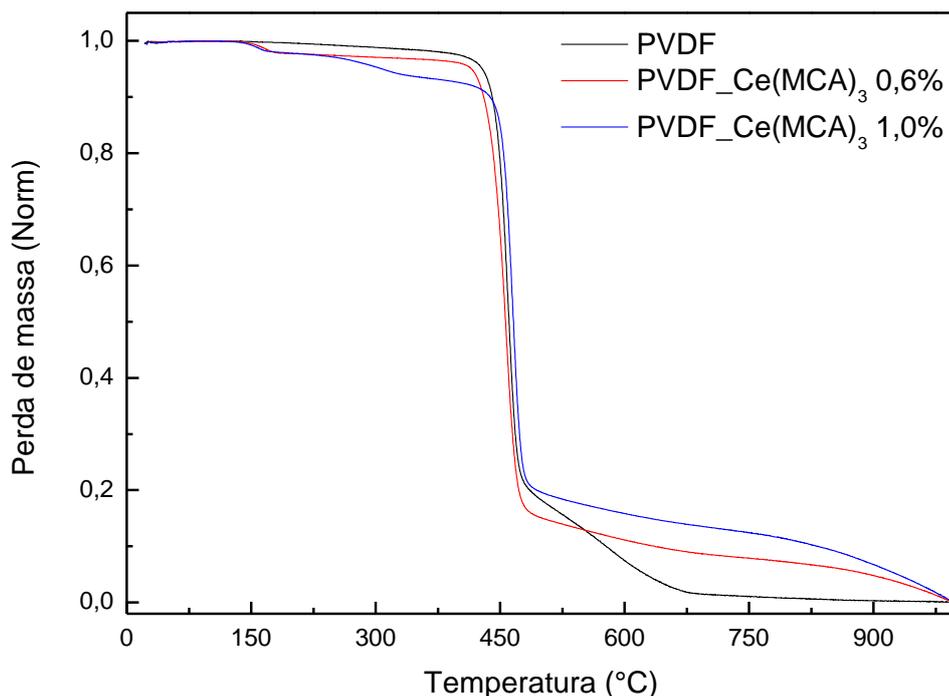


Figura 24. Termogravimetria dos filmes de PVDF dopados com complexo 3,4-metilenodioxicianamato de cério.

5.3.3. Espectroscopia de absorção no UV-Vis

A Figura 25 mostra o comportamento de absorção óptica para o complexo de cério ($\text{Ce}(\text{MCA})_3$). Como pode ser visto, o complexo 3,4 metilenodioxicianato de cério em solução de DMF, mostrou um máximo de absorção em 290 a 320 nm, isso devido a transferência de energia do ligante para o cério, na verdade esse comportamento era esperado para o MCA. Já na região visível pode ser observada uma baixa absorção. Pode também ser observado que ocorreu um pequeno deslocamento das bandas do complexo na medida em estado sólido, visto na Figura 28, em comparação com a análise realizada em solução, o complexo apresentou bandas com picos de maior intensidade em 240, 290 e 329 nm. Na Figura 26 é mostrado a absorbância do PVDF puro e dopado, com adição do complexo $\text{Ce}(\text{MCA})_3$ na matriz polimérica, que provocou um alargamento da banda de absorção, a partir de um máximo absorção em 300 nm, sendo também observado a interação do complexo na matriz, nas bandas evidentes do complexos, indicadas anteriormente, em que foi possível observar um aumento gradual da absorbância, conforme se adicionou o complexo na matriz.

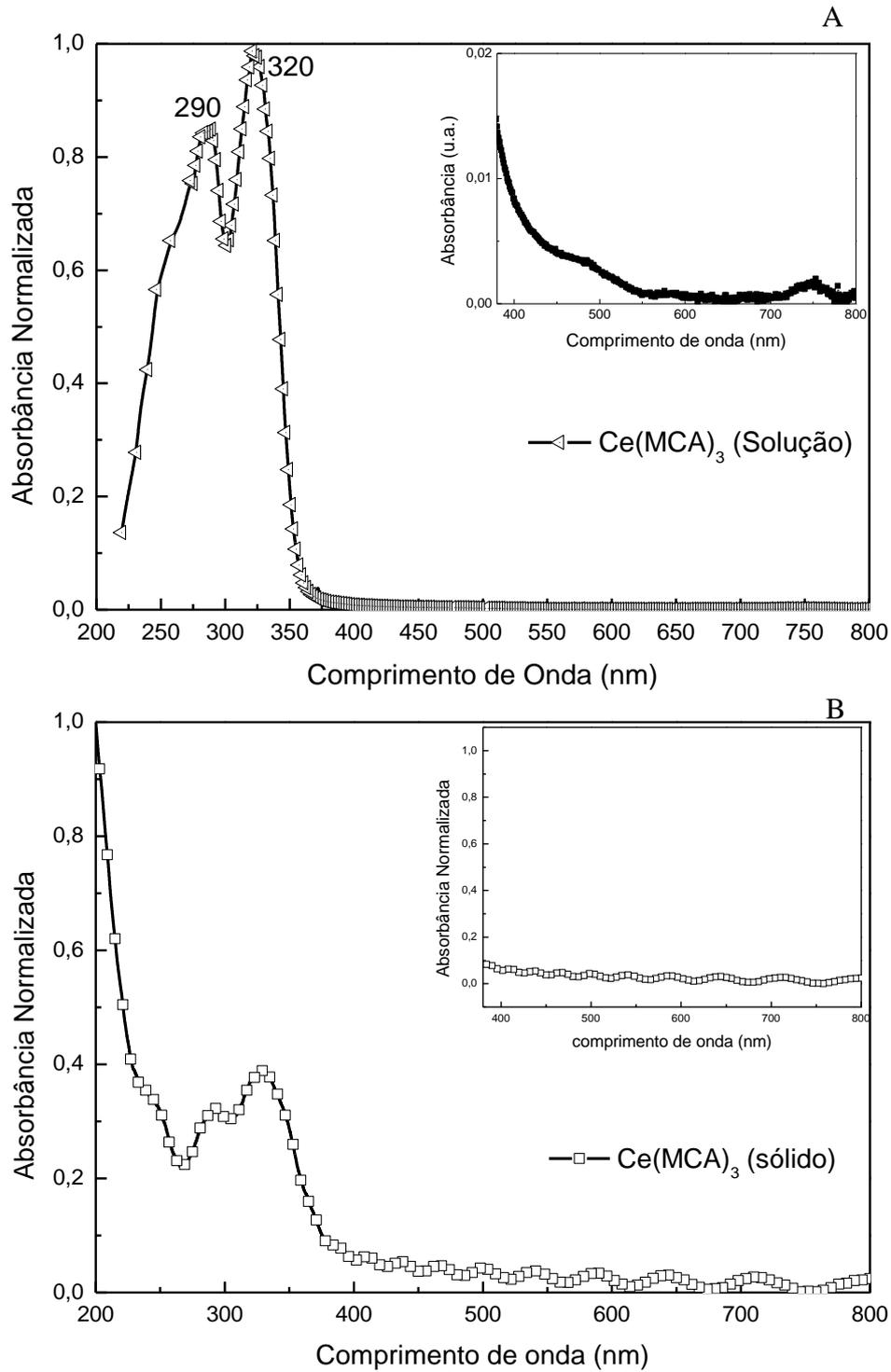


Figura 25. Absorbância para o complexo de cério.

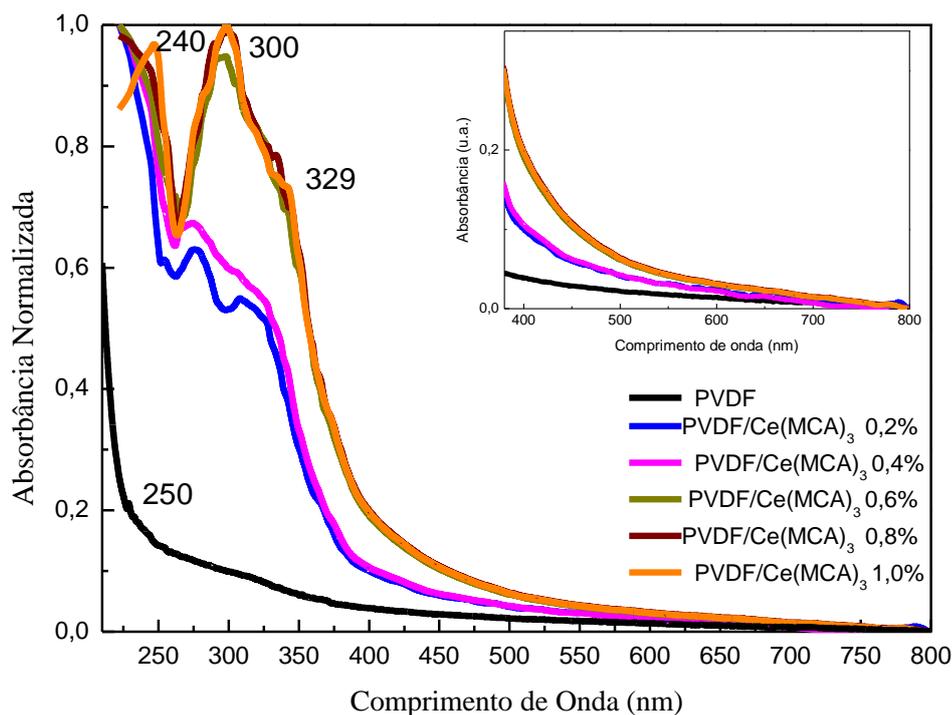


Figura 26. Medidas de absorvância para o complexo 3,4 metilenodioxicinamato de cério na matriz polimérica.

5.3.4. Espectroscopia de fluorescência

A Figura 27 mostra o comportamento da emissão do PVDF-Ce(MCA)₃, sendo observado um alargamento passando a emitir entre 489 (região de comprimentos de onda verde) e 620 nm (região do laranja). Como dito anteriormente, o PVDF apresenta uma fluorescência natural, com um máximo centrado em 514 nm, que aumentou com a presença do complexo de cério na matriz, que inicia em 468 nm com um pico máximo em 554nm.

Andrade e colaboradores⁶² observaram uma ampla emissão centrada em 540 nm (amarelo), para vidro silicato sílica-cálcio-alumino (LSCAS) dopado com cério, quando excitado a 405 nm. De acordo com os autores a ampla emissão amarela é característica dos Ce³⁺. É também conhecido na literatura que o Ce³⁺ apresenta emissão de banda larga centrada perto de 550 nm, associada a transição eletrônica $4f^05d^1-4f^1(^2F_{5/2})$ do Cério coordenado ao ligante¹⁰. As posições dos níveis de energia do estado 5d sofrem pequenas variações do comprimento de onda de absorção e emissão dependendo da matriz hospedeira. Ao correlacionar as bandas de absorção e emissão do ligante e dos complexos é possível observar grande influência na matriz de PVDF com a adição dos complexos de cério e neodímio e parte dessa interação é devido a presença do ligante na matriz, realçando a absorção dos metais.

Um diagrama de níveis de energia do complexo de cério é apresentado na Figura 28 mostrando a distância energética entre os níveis, com decaimento radioativo iniciando com uma banda em 468 nm, sendo mostrado a distância das energias da transição $5d^1 \rightarrow 4f^1 2F_J$ ($J=5/2$ e $7/2$).

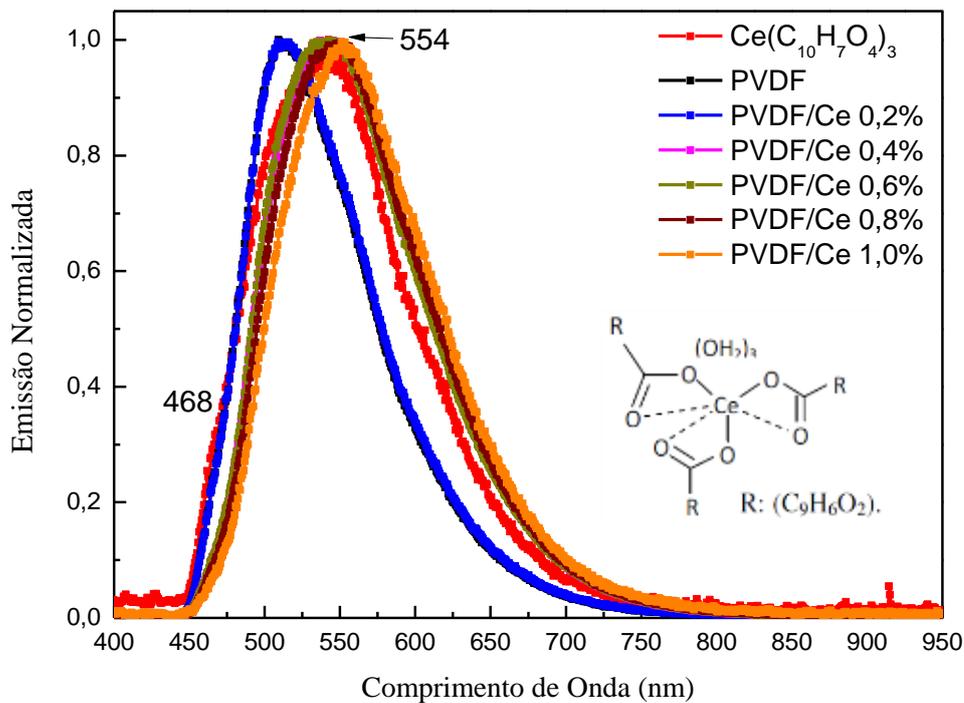


Figura 27. Medidas de fluorescência do PVDF dopado com complexo de cério.

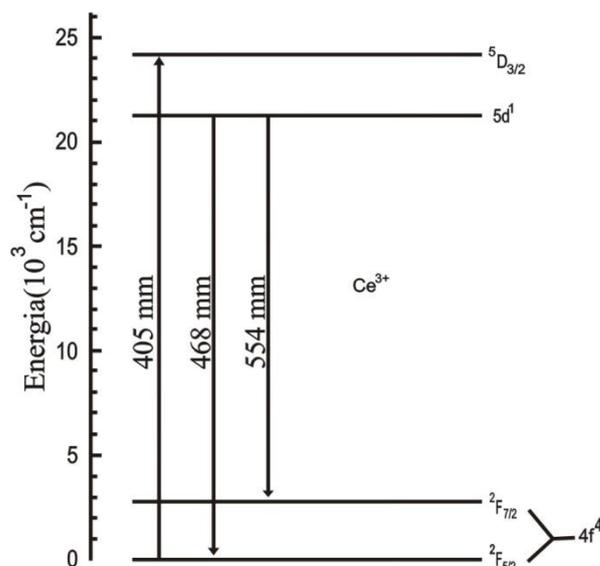


Figura 28. Diagrama de energia do Ce^{3+} apresentando as transições observadas no espectro de fluorescência do complexo de cério⁵⁴.

6 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi realizada a obtenção e caracterização de filmes de PVDF dopados com íons neodímio e cério complexados e de seu ligante, com vistas a aplicações em dispositivos ópticos. Foram utilizados complexos desses metais, pois a maioria dos ligantes atua como sensibilizador de fluorescência na região visível. Os resultados experimentais mostraram que a adição do 3,4-metilenodioxicinamato manteve parcialmente constante a porcentagem de fase β . Por outro lado, as bandas de absorção no infravermelho características dos complexos de neodímio causaram diminuição da porcentagem relativa de fase β , essa variação foi também observada nas medidas de raio-x em que foi observado o aumento de intensidade dos picos referentes a fase α . Essa variação de fase β para fase α foi mais expressivo na matriz polimérica de complexo de cério. Com as análises de TGA foi observado que os dopantes não modificaram a estabilidade do PVDF, em que a perda de massa ocorre na região de 450 °C. Através das medidas de absorção no UV-Vis foi possível observar as bandas de absorção de cada dopante e suas interações com a matriz polimérica. Já às medidas de fluorescência mostraram que o óxido de neodímio pouco influência na emissão do PVDF. Porém, com a coordenação metal-ligante é possível observar uma mudança significativa no espectro de fluorescência do PVDF, comportamento este que foi associado às energias de transições eletrônicas do Ce^{3+} e do Nd^{3+} , assim como, aos fluoróforos presentes nos complexos inseridos na matriz polimérica.

Portanto os resultados experimentais mostraram que as amostras de PVDF apresentaram resultados satisfatórios para serem utilizadas como hospedeiros para elementos terras-raras com potencial de aplicações tecnológicas na área de óptica e fotônica. Observou-se de forma qualitativa que os filmes de PVDF dopados com complexos de terras raras trivalentes são semelhantes ao filme puro quanto à flexibilidade, transparência e elasticidade.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir das propriedades químicas e dos estudos espectroscópicos das matrizes poliméricas dopadas com os dois complexos de metilendioxycinamato de neodímio e metilendioxycinamato de cério, pode-se sugerir para trabalhos futuros a preparação de novos complexos luminescentes variando o ligante carboxilato e os íons terra-raras a serem inseridas na matriz, visando obter sistemas com alta intensidade e maior alargamento da banda de emissão, assim como, melhores propriedades ópticas. Outra perspectiva interessante é empregar outros métodos de síntese das matrizes, através de rotas como spin-coating, método sol-gel, prensagem a frio, dentre outros. E com isso viabilizar a melhores rotas sintéticas, a fim, de fornecer materiais mais atraentes em função das propriedades ópticas e estruturais. Aprofundar o estudo das propriedades ópticas através de outras técnicas experimentais, com a determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt, desvendando as interações entre o PVDF e os terras-raras com processos de transição energética, passando a conhecer melhor a ação de sensibilizador dos ligantes. Realizar técnicas experimentais para o estudo da estabilidade térmica e determinação estrutural do material. Assim como, investigar a aplicabilidade das matrizes de PVDF dopadas com complexo 3,4-metilendioxycinamato de neodímio e cério.

REFERÊNCIAS

- 1 KAWALI, H. “The Ferroelectricity of Poly(vinylidene Fluoride)”. *Journal Appl. Phys.*, v.8, p. 975-976, 1969.
- 2 RINALDO, G. JR. “Determination of the α , β and γ Crystalline Phases of Poly(vinylidene fluoride) Films Prepared at Different Conditions”. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 100, p. 3272–3279, 2006.
- 3 YOUSEFI, A. A. “Hybrid Polyvinylidene Fluoride/Nanoclay/ MWCNT Nanocomposites: PVDF Crystalline Transformation”. *Iranian Polymer Journal*, v. 20, p. 725-733, 2011.
- 4 GUO, Z.; NILSSON, E.; RIGDAHL, M.; HAGSTR, B. “Melt Spinning of PVDF Fibers with Enhanced β Phase Structure”. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013.
- 5 WANG, Q. et al. “Microstructure and morphology in the PVDF films doped with BiCl_3 ”. *Polym. Bull.* v. 66, p. 821–830, 2011.
- 6 RAMOS, M. M. D.; CORREIA, H. M. G.; LANCEROS-MÉNDEZ, S. “Atomistic modelling of processes involved in poling of PVDF”. *Computational Materials Science* v. 33, p. 230–236, 2005.
- 7 WISNIEWSKI, C. *Caracterização de Polímeros Ferroelétricos: Metodologia e Resultados*. São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1999. Tese de doutorado.
- 8 AHMED, B. et al. “1.25mev Gamma Irradiated Induced Physical and Chemical Changes in Poly Vinylidene Fluoride (PVDF)”. *Polymer. Apr.* v. 2, p. 42-46. 2013.
- 9 HSIEH, C-Y. et al. “Voltage generation of piezoelectric cantilevers by laser heating”. *J. Appl. Phys.* V. 112, p. 104-506, 2012.
- 10 MACKEY, M. et al. “Confined Crystallization of PVDF and a PVDF-TFE Copolymer in Nanolayered Films”. *Polymer physics.* v. 49, p. 1750–1761, 2011.
- 11 MARLETTA, A. et al. “Synthesis and optical characterization of poly(styrene sulphonate) films doped with neodymium (III) and co-doped with chromium (III)”. *Journal of Non-Crystalline Solids.* v. 356, p. 2414–2416, 2010.
- 12 OTSUKA, T.; Y. CHUJO. “Synthesis of Transparent Poly(vinylidene fluoride) (PVdF)/Zirconium Oxide Hybrids without Crystallization of PVdF Chains”. *Polymer*, doi: 10.1016. 2009.

- 13 DUCHARME, S. et al. "Observation of the photorefractive effect in a polymer". *Phys. Rev. Lett.* v. 66, p. 1846-1849, 1991.
- 14 QURESHI, M.; CHEN, H.; LU, C. Synthesis and photoluminescent properties of neodymium-ion doped perovskite oxides. *Solid State Communications*, vol. 142, pag. 85–88. 2007.
- 15 ATKINS; SHIVER. *Inorganic chemistry*. Fifth edition. New York: W. H. Freeman and Company, 2010
- 16 CUI, Z., et al. "Eu²⁺/Sm³⁺ ions co-doped white light luminescence SrSiO₃ glass-ceramics phosphor for White LED". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 3553–3558, 2011.
- 17 HE, X. H.; LIAN, N. J. H. S.; GUAN, M. Y. "Dependence of luminescence properties on composition of rare-earth activated (oxy)nitrides phosphors for white-LEDs applications". *J Mater Sci*, v. 44, p. 4763–4775, 2009.
- 18 QUIRINO, W.G. et al. "Fotodegradação de compostos orgânicos utilizados na fabricação de Oleds". *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 25, p. 1-4, 2006.
- 19 SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C.B. *Química Orgânica*. v. 1. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- 20 "Resistência química a fluoropolímeros". Disponível em: <<http://www.coleparmer.com/TechLibraryArticle/828>>. Acesso em: 08 de julho de 2013.
- 21 CAPITÃO, R. C., GREGÓRIO JR., R., *Journal of Materials Science* v. 35, p. 299, 2000.
- 22 ZHU, L., WANG Q. "Novel Ferroelectric Polymers for High Energy Density and Low Loss Dielectrics". *Macromolecules*. ACS Publications, v.45, p. 2937–2954, 2012
- 23 SALMAZZO, G. R. Síntese e Caracterização de Compósitos Ferrolétricos à Base de Poli (Fluoreto de Vinilideno)/(Pb, La)(Zr, Ti)O₃ e Poli (Fluoreto de Vinilideno)/BaTiO₃. Dourados - MS, Programa de pós-graduação em Química – UFGD, Dissertação, 2013.
- 24 FUKADA, E.; FURUKAWA, T. "Piezoelectricity and Ferroelectricity in Polyvinylidene Fluoride". *Ultrasonics* v.19, n° 1, p. 31-39, 1981
- 25 NAKAMURA, K., WADA, Y. "Piezoelectricity, Pyroelectricity, and the electrostriction Constant of Poly(Vinilidene Fluoride)". *J. Polym. Sci.* v. 9, p. 161-173, 1971

- 26 BERGMAN, J. G.; MCFEE, J. K., CRANE, G. R. "Pyroelectricity and second Harmonic generation in Polivinylidene Fluoride Films". *Journal of Applied Physics* v. 18, p. 203, 1971
- 27 LI-ION BATTERIES, Solvay Solexis PVDF and Copolymers. Solvay Solexis. Solvay S.A. 2008. Disponível em: www.solvaysolexis.com.
- 28 COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; FILHO, R. G. "Caracterização de Filmes de PVDF- β Obtidos por Diferentes Técnicas". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 19, nº 3, p. 183. 2009
- 29 ZHU, L., WANG Q. "Novel Ferroelectric Polymers for High Energy Density and Low Loss Dielectrics. *Macromolecules*". ACS Publications, v.45, p. 2937–2954, 2012
- 30 LOVINGER, A.L. "Developments in Crystalline Polymers", D.C. Basset, London, 1982.
- 31 GREGORIO, J.; CESTARI, M. "Effect of crystallization on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride)". *Polym. Sci.* v. 32, p. 859, 1994
- 32 KALINOVSKAYA, I. V.; MIROCHNIK, A. G.; KARASEV, V. E. Photodegradation and Photostabilization of Europium Compounds in Polyvinyl Chloride. *Journal of Applied Chemistry*, vol. 81, pag. 2183–2186. 2008
- 33 SILVA, D. S. et al. Estudo da fotoluminescência de vidros de germanato dopados com európio contendo nanopartículas de prata. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica da USP. *Boletim Técnico da FATEC-SP - BT/ 28*, pág. 25 - 28, 2010
- 34 CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. "Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution.II. Pm^{III} , Sm^{III} , Eu^{III} , Gd^{III} , Tb^{III} , Dy^{III} , and Ho^{III} ". *The journal of chemical physics* v. 49, p. 4412. 1968
- 35 JUDD, B. R. "Optical absorption intensities of Rare-Earth Ions". *Physical Review* v. 128, p. 750, 1962
- 36 OFELT, G. S. "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions". *The journal of chemical physics* v. 37, p. 511, 1962
- 37 DYER, J.R. "Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds". Prentice Hall Inc., NJ, USA. 1994
- 38 SZABADVARY, F. *Im Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; GSCHNEIDNER, Jr. K. A.; EYRING, L. Elsevier: Amsterdam, 1988.

- 39 SÁ, G. F.; et. al.. "Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes". *Coord. Chem. Rev.*, v. 196, p. 165-195, 2000.
- 40 CHINAGLIA, D. L. et al. "Influence of the Solvent Evaporation Rate on the Crystalline Phases of Solution-Cast Poly(Vinylidene Fluoride) Films". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 116, p.785–791. 2010
- 41 PERRIN, D. D.; ARMAREGO W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*. Grã Bretanha: Pergamon Press, 1988
- 42 WANG X, SUN K, WANG L, TIAN X, ZHANG Q, CHEN B. "Effect on the fluorescence branching ratio of different synergistic ligands in neodymium complex doped PMMA". *J Non-Cryst. Sol.* v. 358, p. 1506–1510. 2012
- 43 SALIMI, A.; YOUSEFI, A. A. "Analysis Method: FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films". *Polymer Testing*, v. 22, p. 699-704. 2003
- 44 DYER, J.R. *Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds*, Prentice Hall Inc., NJ, USA. 1994
- 45 ABDELAZIZ, M. "Characterization, electrical and magnetic properties of PVDF films filled with FeCl₃ and MnCl₂ mixed fillers". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 279, p. 184–194, 2004.
- 46 TAWANSI, A. et al. "FeCl₃ CoCl₂ mixed fillers effects on the structural, electrical and magnetic properties of PVDF films". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 262, p. 203–211, 2003
- 47 FLEMING, I; WILLIAMS, D. H. *Spectroscopic methods in organic chemistry*; McGraw-Hill, New York, 1966.
- 48 LIU, Y-L. et al. "Cooperative Effect of Electrospinning and Nanoclay on Formation of Polar Crystalline Phases in Poly(vinylidene fluoride)". *Applied materials and interfaces*. v. 2, p. 1759–1768, 2010.
- 49 BORMASHENKI, Y. et al. "Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation". *Polymer Testing*, v. 23, p. 791-796, 2004
- 50 TASHIRO, K.; KOBAYASHI, M.; TADOKORO, H. "Vibrational Spectra and Disorder Transition of Poly(vinylidene fluoride) Form III". *Macromolecules*, v. 14, n. 6, p. 1757-1764, 1981
- 51 BARBOSA, R. et al. *Ferroelectrics*, v. 425, p. 73-83, 2003

52 ABDELAZIZ, M. “Investigations on optical and dielectric properties of PVDF/PMMA blend doped with mixed samarium and nickel chlorides”. *Journal of Materials*, 2013

53 GAUTAM R. D., RAMAMURTHY, K., KUMARI, B. H. Crystal Engineering via Non-bonded Interactions involving Oxygen. X-Ray Crystal Structures of 3,4-Methylenedioxybenzoic Acid and 3,4-Dimethoxycinnamic Acid *J. chem. soc. perkin trans.* 1984

54 NTWAEABORWA, O.M. et al. “Enhanced luminescence and degradation of SiO₂:Ce,Tb powder phosphors prepared by a sol-gel process”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 67, p. 1749–1753. 2006

ANEXO A - PRODUÇÕES CIENTÍFICAS

Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites V: Ceramic Transactions.
Edited by Narottam P. Bansal, J. P. Singh, Song Won Ko, Ricardo H. R. Castro,
Gary Pickrell, Navin Jose Manjooran, K. M. Nair and Gurpreet Singh.
© 2013 The American Ceramic Society. Published 2013 by John Wiley & Sons, Inc.

Electronic and Functional Ceramics

Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites V: Ceramic Transactions.
Edited by Narottam P. Bansal, J. P. Singh, Song Won Ko, Ricardo H. R. Castro,
Gary Pickrell, Navin Jose Manjooran, K. M. Nair and Gurpreet Singh.
© 2013 The American Ceramic Society. Published 2013 by John Wiley & Sons, Inc.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE (PVDF) CERIUM DOPED

*Evaristo Alexandre Falcão¹, Laís Weber Aguiar¹, Eriton Rodrigo Botero¹, Anderson Rodrigues Lima Caires¹, Nelson Luis Domingues¹, Cláudio Teodoro de Carvalho¹, Andrelson Wellington Rinaldi²

¹Federal University of Grande Dourados (UFGD), Faculty of Science and Technology (FACET) - Rodovia Itahum, km 12, CEP 79.804-970 - Dourados, MS, Brazil.

²State University of Maringa, Department of Chemistry - Av. Colombo 5790, Jd. Universitário. CEP 87020-900 - Maringá, PR, Brazil

Synthesis and Characterization of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Cerium Doped

material possesses structural flexibility, low production cost combined with excellent optical and electric properties. On the other hand, the inorganic metals provide improvement in the electrical, magnetical, mechanical and thermal properties of materials². Thus, because of these excellent physical and chemical properties presented by organic and inorganic materials in the last years the hybrid materials have received great attention from many researchers. Some authors have reported that the processing of ceramics and polymer composites (eg, PZT / polymer composite) has the advantage of low density, high piezoelectric response and high electromechanical coupling factor³⁻⁵. Recently, PVDF ferroelectric polymers have also attracted interest in the area of photonics to be used as hosts for rare-earth ions, which enable its use in optical devices⁶. Among them rare earth ions the cerium compounds have been largely studied because they present excellent thermal stability, nontoxicity and biocompatibility²⁻⁷. Cerium compound, in particular Ce^{3+} , has also received much attention to present a broad emission band in the visible region of electromagnetic spectra which permits white light (WL) generation for light sources used in display devices⁸. In this context, the present study aimed to synthesized and characterized the PVDF/ $Ce(C_{10}H_7O_4)_3$ doped material to investigated its optical properties. The preliminary results revealed that the PVDF/ $Ce(C_{10}H_7O_4)_3$ present a great potential to be used in photonic devices.

Experimental

Compound preparations

The trans-3,4-(Methylenedioxy)cinnamic acid (HL) with 99 % purity was obtained from Sigma. Aqueous solution of NaL 0.1 mol L^{-1} was prepared from aqueous HL suspension by treatment with sodium hydroxide solution 0.1 mol L^{-1} .

Cerium (III) was used as its nitrate and ca. 0.1 mol L^{-1} aqueous solution of this ion was prepared by direct weighing of the salt. The solid state compound was prepared by adding slowly, with continuous stirring, the aqueous solutions of the $(NaC_{10}H_7O_4)$ to the respective metal chloride solutions until total precipitation of the metal ions. The precipitate was washed with distilled water until elimination of nitrate ions, filtered through and dried on Whatman no. 42 filter paper and kept in desiccator over anhydrous calcium chloride.

Compositions Ce-Complex-doped PVDF matrix were prepared from the dissolution of PVDF of dimethylformamide under agitation and heating. An amount of stock solution of the $Ce(C_{10}H_7O_4)_3$ dehydrated was prepared by dissolving it in dimethylacetamide and placed in an ultrasonic bath. Then, PVDF was added in six Petry dishes, in which was added the solution of $Ce(C_{10}H_7O_4)_3$ to obtain concentrations of 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1.0 wt% of $Ce(C_{10}H_7O_4)_3$. For a better comprehension, the $Ce(C_{10}H_7O_4)_3$ will be referred from this point on only as Ce. After stirring the mixture, they were taken for drying the solvent in a furnace.

Instrumental measurements

The measurements of infrared absorption spectroscopy by Fourier transform (FTIR-ATR) were done by using the equipment JASCO FT/IR – 4100. The data were collected by performing 150 scans with a resolution of 2 cm^{-1} in the $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ range. The fluorescence measurements were performed with a portable Spectrofluorimeter composed of

Synthesis and Characterization of Polyvinilidene Fluoride (PVDF) Cerium Doped

two laser beams operating at 405 nm and 532 nm, a monochromator (USB 2000 FL / Ocean Optics), a fiber-type "Y" and a laptop. In the fluorescence measurements were used as the laser excitation with 405 nm wavelength.

Simultaneous TG-DTA curves were obtained with the thermal analysis system, model SDT 2960 from TA Instruments. The purge gas was air with a flow rate of 100 mL min⁻¹, heating rate of 20 °C min⁻¹ and with samples mass of about 5 mg. Alumina crucibles were used for TG-DTA.

Results and Discussion

Cerium compound characterization

Cerium compound with initial mass of 5.17 mg is shown in the TG-DTA curves, as shown in Fig. 1. The first mass loss (TG) 30-150 °C, corresponding to an endothermic peak at 116 °C (DTA) is due to dehydration with loss of 3H₂O (TG = 7.10%). The anhydrous compound is stable up to 250 °C and above this temperature the two following steps of thermal decomposition occurs in overlapping steps between 250-294 and 294-311 in the TG curve, corresponding to an exotherm between 261-313 °C in the DTA curve attributed to the decarboxylation and oxidation of the organic matter.

For the fourth step the thermal decomposition occurs between 311-379 °C, corresponding to the intense exothermic peak at 372 °C attributed to the oxidation reaction of Ce(III) to Ce(IV), together with the oxidation and/or combustion of the organic matter, as already observed for other cerium compounds⁹. The mass loss up to 379 °C (TG) attributed to ligand is 70.17 % with formation of CeO₂ (22.73 %), as final residue. These results have permitted to establish the stoichiometry of this compound, which is in agreement with the general formula: Ce(C₁₀H₇O₄)₃·3H₂O.

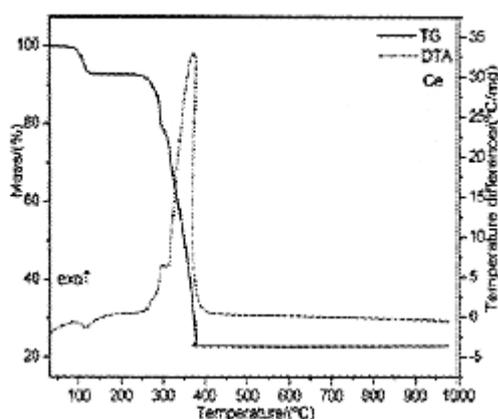


Figure 1. TG-DTA curves of the compound: Ce(L)₃·3H₂O where L = 3,4-(methylenedioxy)cinnamate.

FT-IR

The attenuate total reflectance infrared spectroscopic (ATR) data on 3,4-(methylenedioxy)cinnamate (sodium salt) and its compounds with the metal ions considered in this paper are shown in Table 1. The investigation was focused mainly in the 1700-1300 cm^{-1} range, because this region is potentially the most informative in attempting to assign coordination sites¹⁰.

Table I. Spectroscopic data for sodium and cerium 3,4-(methylenedioxy)cinnamate. IR spectra cm^{-1} .

Compound	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ cm^{-1}	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ cm^{-1}	$\Delta\nu$ ($\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{sym}}$)
NaL	1547vs	1412s	135
Ce(L) ₃ .3H ₂ O	1500vs	1425s	75

vs = very strong; s = strong; $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ and $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$; anti-symmetrical and symmetrical vibrations of the COO^- group, respectively.

In $\text{NaC}_{10}\text{H}_7\text{O}_4$ (sodium salt), high intensity bands located at 1547 cm^{-1} and 1412 cm^{-1} are attributed to the anti-symmetrical and symmetrical frequencies of the carboxylate groups, respectively^{11,12}. For cerium compound the band assigned to the anti-symmetrical stretching frequencies of the carboxylate are shifted to lower values and the symmetrical ones to higher, relative to the corresponding frequencies in the sodium salt. The $\Delta\nu$ ($\Delta\nu_{\text{asym}} - \Delta\nu_{\text{sym}}$) for this

compound is indicative of the coordination of Ce(III) to the carboxylate group by a chelating binding, according to Figure 2. This behaviour is in agreement with the observed in the compounds of light trivalent lanthanides with succinate ion⁹.

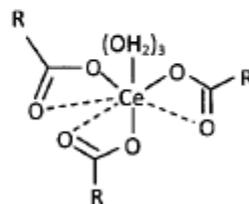


Figure 2. Coordination sites of the metal-ligand, where R: ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$).

Ce-Complex-doped PVDF matrix

Different phases of PVDF compositions can be obtained, the beta phase has attracted attention of researches for, technological applications, because in this phase the PVDF presents electroactive properties¹. It is possible to distinguish the many possible phases of the

Synthesis and Characterization of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Cerium Doped

PVDF, as well as determine the dopant incorporation by using the FTIR-ATR spectra. Figure 3 shows the FTIR-ATR spectra of the PVDF samples with 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1.0 wt % of Ce added. The symbols represented by, $\nu\text{-CF}_2$ refers to stretching modes¹³, α refers to alpha phase, β refers to beta phase, γ refers to gamma phase¹⁴. Vibrational bands at 615 cm^{-1} and 763 cm^{-1} (CF_2 bending and skeletal bending) and 795 cm^{-1} (CH_2 rocking) refer to α -phase. Vibrational band at 840 cm^{-1} (CH_2 rocking) correspond to β -phase¹⁵. As it can be seen, the cerium compound addition (Fig. 3 a) changes the absorption regions at 840 and 763 cm^{-1} . From the FTIR-ATR data is possible estimated the percentage of β phase in relation of α phase, following the method proposed by Mohammadi¹⁶. A decreasing of the percentage of β phase in relation of α phase was observed, as a function of Ce addition in the PVDF matrix from 62 % (represented by *PVDF/Ce 0.0* sample) to 40 % (represented by *PVDF/Ce 1.0* sample).

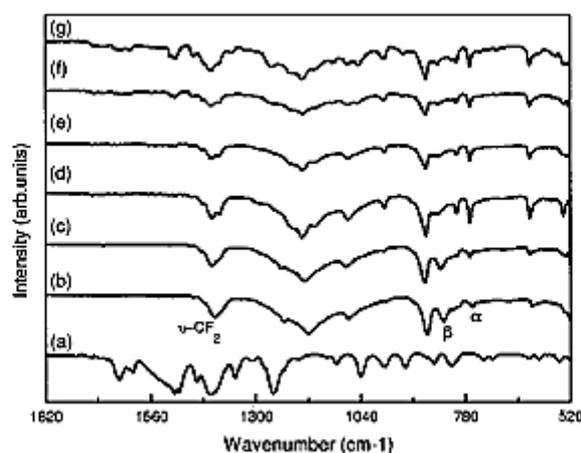


Figure 3. FT-IR measurements of PVDF/Ce as a function of Ce concentration.

Figure 4 shows the behavior of optical absorption and the emission intensity of the PVDF and Ce. As it can be seen, the PVDF polymer presented a maximum absorption at near 350 nm, while the Ce compound showed a maximum absorption at 389 nm. The maximum fluorescence emission was observed at 514 and 553 nm for PVDF and Ce, respectively, when excited at 405 nm. It is well known that the Ce^{3+} present a broad band emission centered at near 550 nm, associated to the allowed $5d \rightarrow 4f$ electronic transition⁸.

Synthesis and Characterization of Polyvinilidene Fluoride (PVDF) Cerium Doped

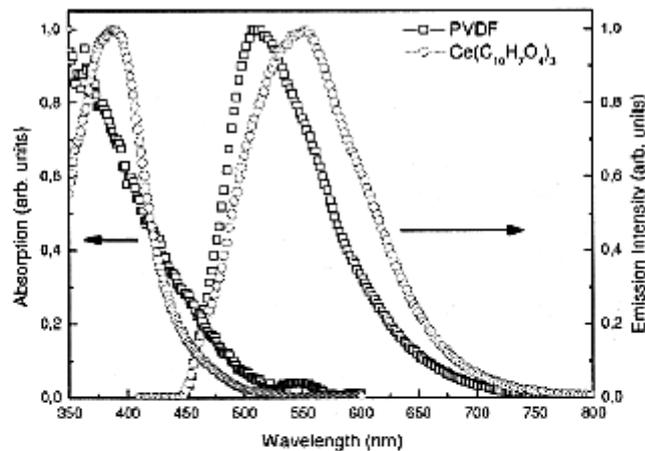


Figure 4. Normalized absorption and emission spectra for PVDF and Ce samples.

Fig. 5 shows the normalized absorption and fluorescence spectra as a function of Ce added in the PVDF matrix. As it can be observed, the addition of Ce in the polymer matrix leads to an absorption band broadening associated with a red shift, from a maximum absorption at 350 nm to 517 nm. A similar broadening and shift behavior is observed in the fluorescence spectra with the addition of Ce in the polymeric matrix. In fact, the PVDF polymer presents a natural fluorescence with a maximum centered at 514 nm which is broadened when Ce is added, emitting between 489 (green wavelength region) and 616 nm (orange region). Andrade and co-workers observed a broad emission, centered at 540 nm (yellow), for cerium doped low-silica-calcium-alumino-silicate (LSCAS) glass when excited

at 405 nm, and according to the authors the yellow broad emission is characteristic of Ce^{3+} -doped garnet crystals.

The observed gap (as shown in Fig. 4) between the maximum of the first absorption band and the maximum of fluorescence is called Stokes shift ($\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$), where $\bar{\nu}_a$ is the maximum of the first absorption band and $\bar{\nu}_f$ is the maximum of fluorescence, expressed in wavenumbers¹⁷. As shown in Table 2, the Stokes shift decrease approximately 39 % with the increase of Ce content.

From the point of view of technological application, the results of this work show that PVDF/Ce is a potential candidate to be used in optical and photonic applications.

Synthesis and Characterization of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Cerium Doped

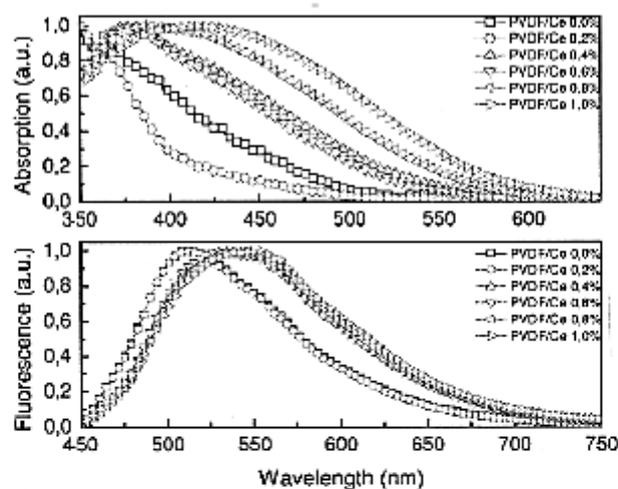


Figure 5. Normalized absorption and emission spectra of PVDF as a function of Ce addition in the polymeric matrix.

Table II. Maximum wavenumber of absorption and fluorescence spectra of the PVDF/Ce doped and Calculus of Stokes shift.

	Ce ³⁺ Compound	PVDF Ce ³⁺ 0.2%	PVDF Ce ³⁺ 0.2%	PVDF Ce ³⁺ 0.4%	PVDF Ce ³⁺ 0.6%	PVDF Ce ³⁺ 0.8%	PVDF Ce ³⁺ 1.0%
Absorption cm ⁻¹	25707	28571	28571	26455	26667	25907	23866
Emission cm ⁻¹	18149	19531	19531	18692	18692	18450	18349
$\Delta\bar{\nu}$ cm ⁻¹	7558	9040	9040	7763	7975	7457	5517

Conclusion

In this work the FT-IR measurements showed that the Ce compound was incorporated in the polymer matrix and a decreasing of the percentages of β phase in relation of α phase, as a function of Ce addition in the PVDF matrix. The optical measurements showed that incorporation of Ce in the PVDF matrix induced a broadening of absorption and fluorescence

Synthesis and Characterization of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Cerium Doped

spectra of the compound. In addition, the increase of Ce percentage induced a red shift in the absorption and fluorescence bands, moving the maximum fluorescence band from green to orange wavelength region. It was also observed a decreasing of Stokes shift with the increasing of Ce content in the polymer matrix. In summary, our results showed that the optical behavior of PVDF/Ce may be used in optical and photonic application, revealing that PVDF/Ce compound has a great potential to be applied to develop optical and photonic devices.

Acknowledgements

The authors thank CNPq Foundation (Process N° 483683/2010-8) for financial support.

References

- ¹ Nalwa, H. S., *Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics and Applications*, (Marcel Dekker, New York, 1995), 183.
- ² Anees A. Ansari¹, M. A. M. Khan, M. Naziruddin Khan, Salman A. Alrokayan¹, M. Alhoshan, M. S. Alsalmi, Optical and electrical properties of electrochemically deposited polyaniline/CeO₂ hybrid nanocomposite film, *Journal of Semiconductors* Vol. 32, No. 4, (2011), 043001-1-043001-6.
- ³ Moulson A. J., Herbert J. M., *Electroceramics, Materials-Properties-Applications*, (Chapman and Hall: London, UK, 1990) 310.
- ⁴ Janas V. F., Safári A., "Overview of Fine-Scale Piezoelectric Ceramic/Polymer Composite Processing", *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (11), (1998), 2945-2955.
- ⁵ Smith W. A., Shaulov A. A., "Composite piezoelectrics: basic research to a practical device", *Ferroelectrics* 87, (1998) 309-320.
- ⁶ Chunhua Xu, Runping Jia, Chunfa Ouyang, Xia Wang, and Guoying Yao, "Preparation and optical properties of poly(vinylidene difluoride)/(Y_{0.97}Eu_{0.03})₂O₃ rare-earth nanocomposite," *Chin. Opt. Lett.* 6, (2008), 763-766.
- ⁷ W. C. Choi, H. N. Lee, E. K. Kim, Y. Kim, C. Y. Park, H. S. Kim, J. Y. Lee, "Violet/blue light-emitting cerium silicates", *App. Phys. Letters* 75 [16], 2389 (1999).
- ⁸ L.H.C. Andrade, S.M. Lima, M.L. Baesso, A. Novatski, J.H. Rohling, Y. Guyot, G. Boulon, "Tunable light emission and similarities with garnet structure of Ce-doped LSCAS glass for white-light devices", *Journal of Alloys and Compounds* 510, (2012), 54-59.

- ⁹ Lima L. S., Caires F. J., Carvalho C. T., Siqueira A. B. and Ionashiro M., "Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of light trivalent lanthanide succinates", *Thermochim Acta*. 2010; 501: 50-4.
- ¹⁰ Deacon G. B., Phillips R. J., "Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination". *Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227-50.
- ¹¹ Socrates G., *Infrared Characteristic Group Frequencies*, (2nd ed., Wiley, New York, 1994), 91 and 236-37.
- ¹² Silverstein R. M., Webster F. X., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, (6th ed., Wiley, New York; 1998), 92-3 and 96-7.
- ¹³ Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, (7th ed. John Wiley and Sons: Hoboken, USA (2005), 107.
- ¹⁴ Boccaccio, T., Bottino, A., Camannelli, G., Piaggio, P., "Characterization of PVDF Membranes by Vibrational Spectroscopy", *Journal of Membrane Science* 210, (2002), 315-317
- ¹⁵ A. Salimi, A.A. Yousefi, "Analysis Method: FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films", *Polymer Testing* 22, (2003), 699-704.
- ¹⁶ Behzad M., A. A. Yousefi, S. M. Bellah, "Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films", *Polymer Testing* 26, (2007), 42-50.
- ¹⁷ Valeur B., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*", (Wiley – VCH Verlag GmbH, 2001), 54.

XI Encontro da
SBPMat
Florianópolis

Costão do Santinho Resort

2012

September 23-27

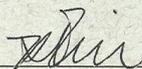
XI Brazilian MRS Meeting

Certificate

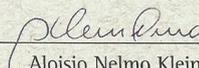
We hereby certify that

Laís Weber Aguiar

attended the XI Brazilian MRS Meeting, in Florianópolis-SC, from September 23th to 27th 2012.



Roberto Mendonça Faria
Brazil MRS President



Aloisio Nelmo Klein
Chairman

XI Encontro da
SBPMat
Florianópolis

Costão do Santinho Resort

2012

September 23-27

XI Brazilian MRS Meeting

Certificate

Hereby we certify that the work

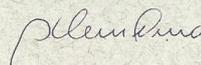
(PS-C34) Synthesis and Characterization of Complex Neodymium/PVDF,

having as authors

**Laís Weber Aguiar, Claudio Teodoro de Carvalho, Anderson Rodrigues de Lima
Caíres, Eriton Rodrigo Botero, Nelson Luis de Campos Domingues, Andrelson
Wellington Rinaldi e Evaristo Alexandre Falcão**

was presented as **Pôster** form by **Laís Weber Aguiar**

at the XI Brazilian MRS Meeting, in Florianópolis-SC, from September 23th to 27th 2012.





REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL



CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho intitulado "**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CÉRIO PELO MÉTODO PECHINI**", tendo como autores **Aguiar, L. W., Farinelli, B. C. F., Rinaldi, A., Amoresi, R. C., Falcão, E. A.** foi apresentado por **BRUNNA CHARLLA FEITOSA FARINELLI** na forma de pôster no II Simpósio de Nanomaterias do Centro-Oeste – **II SINACO**, realizado no Campus de Bonito da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul no período de **09/05/2013 a 11/05/2013**.

Bonito/MS **11 de Maio de 2013.**


Profa. Dra. Angela A. S. T. Delben
UFMS/PROPP/CPQ
Coordenadora do evento


Prof. Dr. Dercir Pedro de Oliveira
UFMS/PROPP
Pró-reitor de pesquisa e pós-graduação



**XXXVI ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA
DA MATÉRIA CONDENSADA**
XXXVI Brazilian Meeting on Condensed Matter Physics

CERTIFICADO

O Comitê Científico certifica que o trabalho *Improvement in the Fluorescence Spectrum of the PVDF by Cerium Addition* de autoria de *L. W. Aguiar, M. J. R. Amorim, E. R. Botero, A. R. L. Caires, N. L. C. Domingues, C. T. Carvalho, E. A. Falcão, A. W. Rinaldi* foi apresentado na sessão **POLYMERS AND COMPLEX FLUIDS**, no XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, realizado em Águas de Lindóia, SP, de 13 a 17 de Maio de 2013, promovido pela Sociedade Brasileira de Física.

Águas de Lindóia, 16 de maio de 2013.



Antonio Gomes de Souza Filho
Antonio Gomes Souza Filho
Coordenador de Programa

Helena Maria Petrálla
Helena Maria Petrálla
Coordenadora Geral



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA

Certificado

Certificamos que **Aguiar, L.W.; Caires, A.R.L.; Botero, E.R.; Falcão, E.A.** apresentou(aram) o trabalho "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS DE FILMES DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) DOPADOS COM ÍONS NEODÍMIO " no **53º Congresso Brasileiro de Química**, realizado de 14/10/2013 à 18/10/2013, no Centro de Eventos da Federação das Indústrias do Rio de Janeiro - FIRJAN, no Rio de Janeiro, RJ.

Rio de Janeiro, 18 de Outubro de 2013


Florinda do Nascimento Cersosimo
Presidente