

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS

Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia

Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE POLI (FLUORETO DE
VINILIDENO) DOPADAS COM CÉRIO.**

Marcio José Rodrigues Amorim

Orientação: Prof. Dr Alexandre Evaristo Falcão

Co-orientação: Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero

**DOURADOS – MS
2013**

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS

Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia

Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE POLI (FLUORETO DE
VINILIDENO) DOPADAS COM CÉRIO.**

Marcio José Rodrigues Amorim

Orientação: Prof. Dr Alexandre Evaristo Falcão

Co-orientação: Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química, como
requisito para obtenção do título de
Mestre em Química.

**DOURADOS – MS
2013**



Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: **“Síntese e Caracterização de Amostras de Poli (Fluoreto de Vinilideno) Dopadas com Cério”**, de autoria de **Márcio José Rodrigues Amorim**, 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. Cláudio Teodoro de Carvalho
Membro Examinador (UFGD)

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

Dourados/MS, 21 de junho de 2013.

A minha Esposa Elizangela e
a minha Filha Gabriely.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador professor Doutor Evaristo Alexandre Falcão, pela amizade, ensinamentos e, acima de tudo, por seu exemplo profissional e pessoal.

Ao meu co-orientador professor Doutor Eriton Rodrigo Botero, pelos ensinamentos e incentivo ao longo do trabalho.

Aos colegas de laboratório e Mestrado, Laís, Bruna, Gustavo Ruivo, Gustavo Kern, Marileide, Carlos, Carlise, Cássia, Érica, Fernando, Haroldo, Keila, Lis, Rafael e Thiago, pela amizade, paciência, incentivo, apoio e colaboração durante todo esse período.

A minha família, em especial aos meus pais, José e Maria, aos meus irmãos, Marcos e Joice, a minha esposa Elizangela e a minha filha Gabriely por todo o amor e incentivo durante todas as etapas de minha vida.

Ao técnico de laboratório William Falco, pela amizade e auxílio na execução de vários experimentos.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Química, em especial aos professores Cláudio, Nelson e Andrelson pelos ensinamentos ao longo deste trabalho.

A todos os professores da minha graduação, em especial aos professores Edeimar Benedetti e Sandro Miguzzi.

Aos meus grandes amigos Robson Andrade, Flávio César, Nilton César e Matheus Sobreira pelo incentivo e pelas longas conversas em momentos difíceis de minha vida e deste trabalho.

Aos meus primos Fátima e Jorge pela amizade e pelo exemplo de luta em momentos difíceis de suas vidas.

Ao meu primo José Luiz Matana (*in memoriam*), por sua luta e vontade de viver, mas que agora está ao lado de Deus.

Ao professor Doutor Ivair Aparecido dos Santos pelas medidas dielétricas realizadas nas amostras.

A Laís Weber, que por muitas vezes me ajudou na preparação de amostras e na obtenção de dados.

Aos colegas de graduação, Bruno Gabriel, Fabrício Agüero, Daniel Mendes, William Goulart e Carlos Amorim, pela amizade e convivência durante vários anos de nossas vidas.

Ao senhor meu Deus que em sua infinita bondade e sabedoria permitiu que eu fizesse parte de Seu “Grande Projeto” chamado vida. Autor da vida, da sabedoria e da ciência, me projetou me criou, me amou e permitiu a realização deste trabalho me capacitando, me concedendo saúde, me inspirando e me fortalecendo em cada momento.

“O oposto de uma afirmação correta é uma afirmação falsa. Mas o oposto de uma verdade profunda pode ser outra verdade profunda”.

Niels Bohr

RESUMO

Com o objetivo de conjugar as propriedades do Cério com as propriedades do PVDF, este trabalho apresenta a síntese e a caracterização de compósitos na forma de filmes, com potencial para aplicações ópticas, carregando as propriedades dessas duas classes de materiais. Assim, os filmes de PVDF foram preparados de modo a conjugar as propriedades do cério no estado de oxidação Ce^{3+} (cloreto de cério) e no estado de oxidação Ce^{4+} (sulfato de cério). Os filmes de PVDF dopados com sulfato de cério ($Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$) foram preparados nas seguintes concentrações 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 %. Os filmes de PVDF dopados com cloreto de cério ($PVDF/CeCl_3 \cdot 7H_2O$) foram preparados nas mesmas concentrações das amostras com sulfato de cério. Para caracterização estrutural foram realizadas medidas de FT-IR, ao qual foi estimada a porcentagem relativa de fase β . Para caracterização das propriedades elétricas foram realizadas medidas de constante dielétrica em função da concentração de dopante e frequência, em que foram observados comportamentos distintos para as amostras dopadas com cério nos dois estados de oxidação (Ce^{3+} e Ce^{4+}). Para caracterização das propriedades ópticas foram realizadas medidas de absorção UV-Vis e espectroscopia óptica de fluorescência para verificação das mudanças nesses parâmetros causadas pela adição de dopante. Os resultados experimentais mostraram que a matriz de PVDF dopadas com sulfato de cério e dopadas com cloreto de cério são candidatas em potencial para aplicações ópticas e fotônicas.

ABSTRACT

In order to conjugate the properties of Cerium with the properties of PVDF, the following work presents the synthesis and characterization of these composites in form of films, with potential for optical applications, carrying the properties of these two types of materials. Thus, the PVDF films were prepared were prepared in order to combine the cerium properties in the Ce^{3+} oxidation state (cerium chloride) and the oxidation state Ce^{4+} (cerium sulfate). The PVDF films doped with cerium sulfate ($Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$) were prepared with the following concentrations 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1.0%. Was doped with cerium (PVDF/ $CeCl_3 \cdot 7H_2O$) was prepared with the same concentrations as the samples with cerium sulfate. For structural characterization, FT-IR measurements were performed which allowed to estimate relative percentage of β phase. The characterization of the electrical properties was performed by dielectric constant measurement as a function of dopant concentration and frequency and different behaviors were observed for the samples doped with cerium in the two oxidation states (Ce^{3+} and Ce^{4+}). The characterization of, allowing the optical properties was performed by UV-Vis absorption measurements and the fluorescence optical spectroscopy verification of changes in these parameters caused by the addition of dopant. The experimental results showed that the PVDF matrix doped with cerium sulfate and cerium chloride are potential candidates for optical and photonic applications.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Modos Vibracionais Característicos do PVDF	49
-------------------------------------------------------------	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação dos monômeros de: (a) polietileno; (b) polipropileno; (c) poliestireno [14-16].	20
Figura 2 – Unidade repetitiva do PVDF [16].	23
Figura 3 – Formação de Poliéteres: (a) por adição; (b) por condensação [14].	25
Figura 4 – Formação de Poliésteres: (a) por adição; (b) por condensação [14].	25
Figura 5 – Formação de Poliamidas: (a) por adição; (b) por condensação [14].	25
Figura 6 – Formação de Poliuretanas: (a) por adição; (b) por condensação [14].	26
Figura 7 – Representação da histerese de polarização (P) de um material ferroelétrico típico em função do campo elétrico aplicado (E) [24].	27
Figura 8 – Etapas para produção do monômero VDF [32].	30
Figura 9 – Representação de estruturas apresentadas pelo PVDF: esferulitas, lamelas, cristalitos, e matriz amorfa [39].	32
Figura 10 – Conformações angulares trans e gauche de um polímero linear. São apresentadas em perfil e em paralelo à ligação carbono-carbono (projeção de Newman) [39].	32
Figura 11 – Cadeias de PVDF nas conformações angulares: a) ttt (alltrans), (b) $tg^+ tg^-$ e (c) $t_3g^+ t_3g^-$. Estão destacadas as respectivas unidades de repetição [39].	33
Figura 12 – Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na fase alfa [41,42].	34
Figura 13 – Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na fase beta [41,42].	35

Figura 14 – Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na fase gama [41,42].....	36
Figura 15 – Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na fase delta [41,42].....	36
Figura 16 – Fluxograma de algumas aplicações dos compostos de cério [50,57].....	39
Figura 17 – Representação esquemática do funcionamento de uma célula a combustível [60,61].	40
Figura 18 – Diagrama esquemático do preparo dos filmes de PVDF.....	43
Figura 19 – Diagrama esquemático do preparo dos compósitos de PVDF/CeSO ₄ .4H ₂ O.	44
Figura 20 – Diagrama esquemático do preparo dos compósitos de PVDF/CeCl ₃ .7H ₂ O.....	45
Figura 21 – Espectrofotômetro usado nas medidas no FT-IR dos compósitos PVDF/Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O e PVDF/CeCl ₃ .7H ₂ O.	46
Figura 22 – Espectrofotômetro usado nas medidas de UV-Vis dos compósitos PVDF/Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O e PVDF/CeCl ₃ .7H ₂ O.	47
Figura 23 – Fluorímetro Portátil usado nas medidas de fluorescência dos compósitos PVDF/Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O e PVDF/CeCl ₃ .7H ₂ O.	48
Figura 24 – Ponte RLC Agilent E4480 usado nas medidas de Constante Dielétrica dos compósitos PVDF/Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O e PVDF/CeCl ₃ .7H ₂ O.	48
Figura 25 – Medidas no FT-IR das amostras de PVDF/Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O nas concentrações de 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; e 1,0 % de sulfato de cério em massa respectivamente.	50
Figura 26 – Porcentagem de formação da fase beta em relação à alfa, em amostras de PVDF/Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O.	51

Figura 27 – Medidas de constante dielétrica para as amostras de PVDF em função da concentração e frequência até 18 KHz.....	52
Figura 28 – Medidas de constante dielétrica em função da concentração de $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (a), e em função da porcentagem relativa de fase β (b).	53
Figura 29 – Medidas de condutividade elétrica em função da concentração de $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (a) e em função da porcentagem relativa de fase β (b).	54
Figura 30 – Medidas de absorvância para as amostras de PVDF em função da concentração de $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	56
Figura 31 – Máximo de fluorescência do PVDF em função da concentração de $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	57
Figura 32 – Medidas de fluorescência para o $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, para a amostra de PVDF e PVDF/ $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 0,8%.	58
Figura 33 – Figura 33 – Espectros de fluorescência normalizados para as amostras de $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, PVDF e PVDF/ $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ em diferentes concentrações.	59
Figura 34 – Medidas no FT-IR das amostras de PVDF/ $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ nas concentrações de 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; e 1,0 % de cloreto de cério em massa respectivamente.	60
Figura 35 – Porcentagem de formação da fase beta em relação à alfa, em amostras de PVDF/ $CeCl_3 \cdot 7H_2O$	61
Figura 36 – Medidas de constante dielétrica para as amostras de PVDF em função da concentração e frequência até 18 KHz.....	62
Figura 37 – Medidas de constante dielétrica em função da concentração de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ (a) e em função da porcentagem relativa de fase β (b).	63

Figura 38 – Medidas de condutividade elétrica em função da concentração de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (a) e em função da porcentagem relativa de fase β (b)..... 64

Figura 39 – Medidas de absorvância para as amostras de PVDF em função da concentração de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 65

Figura 40 – Espectros de fluorescência normalizados para as amostras de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, de PVDF e PVDF/ $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em diferentes concentrações..... 66

LISTA DE SÍMBOLOS

T_g – *Temperatura de Transição Vítreá.*

T_m – *Temperatura de Fusão Cristalina.*

P – *Polarização.*

P_r – *Polarização Remanescente.*

P_s – *Polarização de Saturação.*

E – *Campo Elétrico Externo Aplicado.*

E_c – *Campo Coercitivo.*

Abs – *Absorbância.*

F_β – *Fração de Fase Beta.*

ϵ' – *Constante Dielétrica (Parte Real).*

ϵ'' – *Constante Dielétrica (Parte Imaginária).*

SUMÁRIO

1. Introdução.....	17
2. Objetivos.....	19
3. Fundamentação Teórica e Revisão da Literatura.....	20
3.1 Polímeros.....	20
3.1.1 Classificação dos Polímeros.....	22
3.2 Materiais Ferroelétricos.....	26
3.2.1 Poli (Fluoreto de Vinilideno).....	29
3.2.2 Fases Cristalinas do PVDF.....	34
3.3 Cério.....	37
3.4 Compósitos.....	41
4. Materiais e Métodos.....	43
4.1 Síntese dos Filmes de PVDF.....	43
4.2 Síntese dos compósitos.....	44
4.3 Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	46
4.4 Caracterização por Espectroscopia de UV-Vis.....	46
4.5 Caracterização por Espectroscopia de Fluorescência.....	47
4.6 Caracterização Dielétrica.....	48
5. Resultados e Discussões.....	49
5.1 Espectroscopia no Infravermelho – PVDF/Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O.....	49
5.1.1 Medidas de Constante Dielétrica – PVDF/Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O.....	51
5.1.2 Medidas de UV-Vis e Fluorescência – PVDF/Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O.....	55
5.2 Espectroscopia no Infravermelho – PVDF/CeCl ₃ .7H ₂ O.....	60
5.2.1 Medidas de constante dielétrica – PVDF/CeCl ₃ .7H ₂ O.....	61
5.2.2 Medidas de UV-Vis e Fluorescência – PVDF/CeCl ₃ .7H ₂ O.....	64
6. Conclusões.....	67
Sugestões para Trabalhos Futuros.....	69
Produção Científica.....	70
Referências Bibliográficas.....	71

1. Introdução

A procura por materiais multifuncionais para aplicações tecnológicas só foi intensificada nos últimos 100 anos após a abordagem quântica da matéria. Como consequência, estas aplicações cada vez mais sofisticadas vêm demandando maior conhecimento sobre a estrutura e as propriedades dos materiais utilizados na produção dos dispositivos projetados [1]. No último século uma classe de materiais que despertou grande interesse para aplicações tecnológicas foram os materiais poliméricos uma vez, que podem ser utilizados nas mais diversas áreas, substituindo matérias primas convencionais como metais, cerâmicas, vidro, madeira e tecidos. A síntese de polímeros sintéticos permitiu a obtenção de materiais com uma série de propriedades físico-químicas específicas, que muitas vezes são capazes de igualar ou até mesmo melhorar o desempenho do material substituído. Desta forma, a utilização dos polímeros para aplicações tecnológicas tem recebido lugar de destaque, pois são materiais de fácil obtenção, apresentam baixo custo de produção e são mais leves que os materiais convencionais [2].

Um grupo de polímeros que vem sendo intensamente estudado são os chamados polímeros ferroelétricos, estando entre eles o nylon, o poliácridonitrilo (PAN), o polivinilideno cianeto (PVDCN), o poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e os copolímeros como trifluoroetano (TrFE). Entre os polímeros com propriedades ferroelétricas podemos citar o poli (fluoreto de vinilideno) ou simplesmente PVDF, que vem sendo estudado intensamente desde a década de sessenta, pois consegue combinar as características de um plástico com as de um material piezoelétrico. O PVDF é um material semicristalino com quatro fases cristalinas que são chamadas de α , β , γ e δ . Dessas quatro fases cristalinas a mais importante é a fase β , pois é a fase que apresenta propriedades ferroelétricas com ampla aplicação na indústria eletro-eletrônica [3-9]. Apesar de ser utilizado amplamente em aplicações

industriais, muitas vezes o PVDF por si só não atende as necessidades requeridas para determinados tipos de aplicações, sendo necessário o desenvolvimento de materiais compósitos que atendam a demanda crescente da indústria de um modo geral. Nesse sentido, os chamados materiais híbridos, formados a partir de polímeros e materiais inorgânicos, surgem como uma solução para esse problema, pois são projetados para combinar as propriedades desejáveis de dois ou mais tipos de materiais, de modo a apresentar propriedades únicas, impossíveis de serem obtidas a partir de um de seus componentes individuais, podendo exibir melhorias, na rigidez, na resistência química e mecânica, na densidade, na estabilidade térmica, na condutividade elétrica e térmica e nas propriedades ópticas, como transparência na região visível do espectro eletromagnético [10,11].

Em trabalhos recentes polímeros ferroelétricos de PVDF atraíram grande interesse na área de fotônica para serem utilizados como hospedeiros de íons de metais terras-raras. A adição de elementos terras raras melhora as propriedades de fluorescência fazendo com que o material possa ser o utilizado como, por exemplo, meio ativo para laser de estado sólido [12]. Nesse sentido diversos trabalhos têm sido descritos mostrando a utilização dos chamados metais terras raras em materiais como vidros, cristais e cerâmicas [13].

Sendo assim, o presente trabalho apresenta a síntese e a caracterização do polímero PVDF dopado com diferentes concentrações de cério nos estados de oxidação Ce^{3+} e Ce^{4+} para estudo dos efeitos causados pela inserção do dopante na matriz polimérica com vista a aplicações ópticas.

2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de compósitos de PVDF/Ce(SO₄)₂.4H₂O e PVDF/CeCl₃.7H₂O que vistas a aplicação em dispositivos ópticos.

A caracterização foi feita por medidas de:

- FT-IR para verificação da incorporação do dopante na matriz polimérica e os efeitos causados sobre as fases cristalinas do PVDF;
- Constante dielétrica para verificação das propriedades elétricas dos compósitos em função da frequência para as diferentes concentrações de dopante na matriz polimérica;
- Medidas de absorção UV-Vis e espectroscopia óptica de fluorescência para verificação das mudanças causadas pela adição de dopante na matriz polimérica.

3. Fundamentação Teórica e Revisão da Literatura

3.1 Polímeros

Polímeros são macromoléculas constituídas por unidades repetitivas chamadas monômeros e são obtidos através de reações químicas chamadas de polimerização. O nome polímero é derivado do grego “poli” (*πολις*) que significa muitos e “meros” (*μέρος*), que significa partes ou unidades que se repetem. Esses materiais apresentam peso molecular que pode variar de alguns milhares a alguns milhões de unidades de massa atômica. A representação do polímero é feita através da unidade estrutural colocada entre colchetes ou parênteses para representar a molécula (Figura 1), uma vez que é impraticável tentar representar a molécula inteira [14-16].

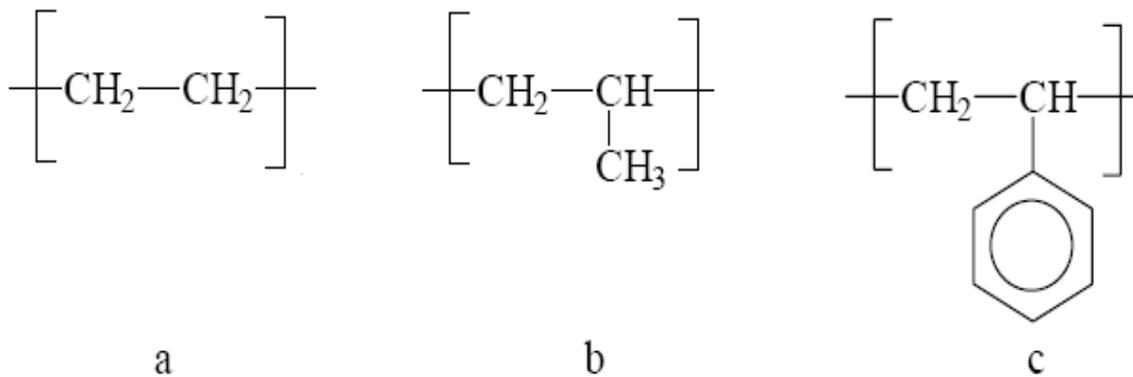


Figura 1 – Representação dos monômeros de: (a) polietileno; (b) polipropileno; (c) poliestireno [14-16].

Os materiais que hoje chamamos de polímeros tiveram seu entendimento fundamental a partir de 1920 quando Staudinger, químico alemão, usou a palavra ‘macromolécula’ para denominá-los. Na década de 20, Staudinger apresentou um trabalho que considerava a borracha natural e outros produtos constituídos de cadeias longas e não agregados coloidais de pequenas como sendo macromoléculas. A princípio esse conceito de

macromolécula não foi bem recebido pela comunidade científica, porém em 1928 foi reconhecido que os polímeros eram substâncias de elevado peso molecular [16].

Os materiais poliméricos podem ser distribuídos em dois grandes grupos: sendo os primeiros, chamados polímeros naturais e o segundo pelos polímeros sintéticos. Os polímeros naturais foram os materiais utilizados como padrões, pelos cientistas, para a síntese de polímeros sintéticos. A síntese dos polímeros sintéticos iniciou-se principalmente após a II Guerra Mundial, mais especificamente no início da década de 50, porque nesse período (pós-guerra) havia uma necessidade crescente da síntese de novos materiais para aplicações tecnológicas [17].

Em 1935 na empresa Dupont, o químico norte-americano, Wallace Carothers, inventou o nylon, enquanto desenvolvia pesquisas básicas sobre reações de polimerização. A partir dessas pesquisas, Carothers mostrou o potencial de aplicação dos polímeros sintéticos, potencial este que se tornaria realidade num tempo extraordinariamente curto. Na década de 50 a síntese de polímeros foi completamente dominada por Karl Ziegler e Giulio Natta, através da descoberta de catalisadores a base de sistemas alquilmetálicos, utilizados na síntese dos plásticos modernos com ampla aplicação industrial. Essa descoberta foi tão importante, que atualmente os polímeros sintéticos são utilizados em quantidades maiores do que qualquer outra classe de materiais [18], e como exemplos dessa utilização podemos citar: os polímeros termicamente estáveis que são usados em aplicações aeroespaciais; os plásticos de engenharia; os polímeros não inflamáveis; os polímeros degradáveis; os polímeros de aplicação médica e os polímeros condutores de eletricidade, entre outros [14].

A influência dominante no comportamento de um polímero é a morfologia, que depende de aspectos químicos, porém as propriedades físicas que podem ser analisadas são aquelas decorrentes dos arranjos das cadeias poliméricas e de suas respostas as forças deformadoras. O arranjo da cadeia polimérica numa célula unitária pode ser verificado pela

técnica de difração de raios X. Já a verificação da estabilidade térmica de um material polimérico é feita por duas transições térmicas principais: a primeira chamada de temperatura de transição vítrea, T_g , e a segunda chamada de temperatura de fusão cristalina, T_m . A temperatura de transição vítrea é definida como sendo a temperatura em que os domínios amorfos de um polímero adquirem mobilidade e a temperatura de fusão dos domínios cristalinos de um polímero. A presença dessas duas transições ou apenas uma delas depende da morfologia da amostra polimérica. Se o polímero for completamente amorfo irá apresentar apenas a T_g , se for completamente cristalino apresentará apenas a T_m , e se o polímero for semicristalino este irá apresentar as duas transições térmicas [16, 19, 20].

3.1.1 Classificação dos Polímeros

A classificação dos polímeros pode ser feita de diferentes maneiras. Quanto à origem, um polímero pode ser classificado em natural ou sintético. Com relação à variedade de monômeros utilizados em sua formação podem ser classificados em homopolímeros ou copolímeros [1, 2, 16]. Os homopolímeros são polímeros formados a partir de um único monômero. A síntese dos homopolímeros geralmente é feita através de reações de adição, como exemplos podem ser citados o polietileno (PE), polipropileno (PP) e o poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) (Figura 2). Já os copolímeros são formados a partir de dois ou mais monômeros diferentes, que são chamados de comonômeros. Dependendo da disposição em que os monômeros aparecem nas cadeias os copolímeros podem ser divididos em diferentes grupos, podendo formar copolímeros aleatórios, alternados, em bloco ou ainda enxertados [16].

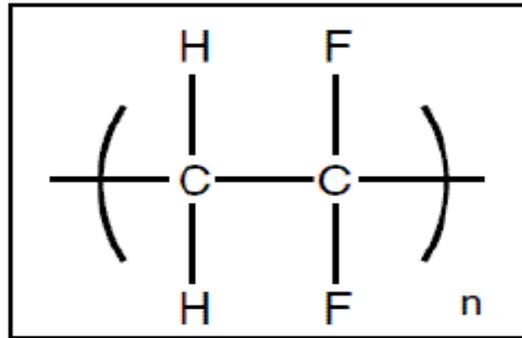


Figura 2 – Unidade repetitiva do PVDF [16].

a) Copolímeros ao acaso, aleatório ou estatístico.

São polímeros em que os meros não seguem uma ordem definida na cadeia polimérica, ou seja, os monômeros se ligam de forma aleatória durante a polimerização. Sendo C e D diferentes monômeros, temos um exemplo de representação esquemática de parte de sua estrutura:



b) Copolímero alternado.

São polímeros em que os meros aparecem de maneira alternada na cadeia polimérica, em geral são formados por reações de polimerização de condensação, como por exemplo, a reação entre um diácido com um diálcool ou com uma diamina:



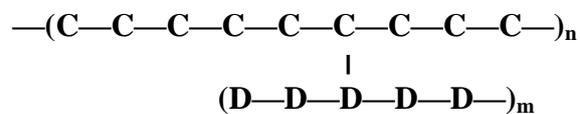
c) Copolímero em bloco.

São polímeros que apresenta longas seqüências de um dos meros ligando-se com grandes seqüências do outro, de forma que cada um aparece em blocos de homopolímeros ligados entre si:



d) Copolímero enxertado.

São polímeros que apresentam em uma cadeia principal de um homopolímero (poli C) outra cadeia homopolimérica ligada covalentemente, formada por outro monômero (poli D):



Os polímeros também apresentam algumas outras classificações. Uma delas utiliza o uso das respostas dos polímeros ao tratamento térmico, dividindo-os em termoplásticos e termorrígidos. Os termoplásticos são polímeros que fundem quando aquecidos e se solidificam novamente quando resfriados. Os polímeros termorrígidos são aquelas que não fundem quando aquecidos, porém em temperaturas suficientemente altas, sofrem decomposição [17].

A classificação dos polímeros pode ser feita baseando-se na natureza das reações químicas empregadas na polimerização. Esse método foi sugerido por Carothers em 1929. Com base nesta classificação os dois principais grupos são os polímeros de adição e os polímeros de condensação [17]. Os polímeros de adição sempre apresentam os mesmos átomos dos monômeros em suas unidades repetitivas, enquanto os polímeros de condensação apresentam um número menor de átomos em suas unidades repetitivas do que os monômeros originais, devido à formação de subprodutos, durante o processo de polimerização. Classificar um polímero como polímero de adição ou de condensação pode ser inadequado, pois alguns polímeros podem ser obtidos a partir de diferentes reagentes, e, conseqüentemente pela

classificação de Carothers, poderiam receber classificações diferentes dependendo da rota sintética utilizada [14]. São Exemplos:

a) Formação de poliéter a partir do óxido de etileno ou do etileno glicol (Figura 3):

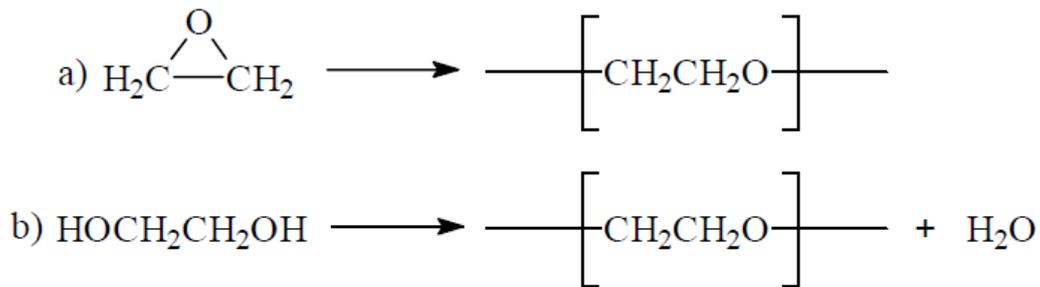


Figura 3 – Formação de Poliéteres: (a) por adição; (b) por condensação [14].

b) Um poliéster a partir de lactona ou de ácido ω -hidroxicarboxílico (Figura 4):

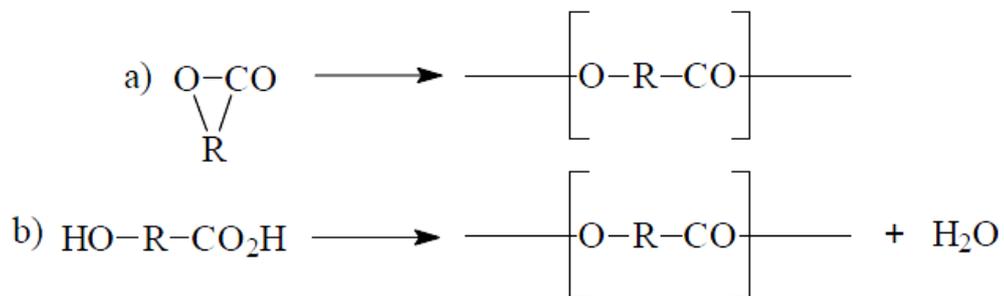


Figura 4 – Formação de Poliésteres: (a) por adição; (b) por condensação [14].

c) Uma poliamida a partir de lactona ou de ω -aminocarboxílico (Figura 5):

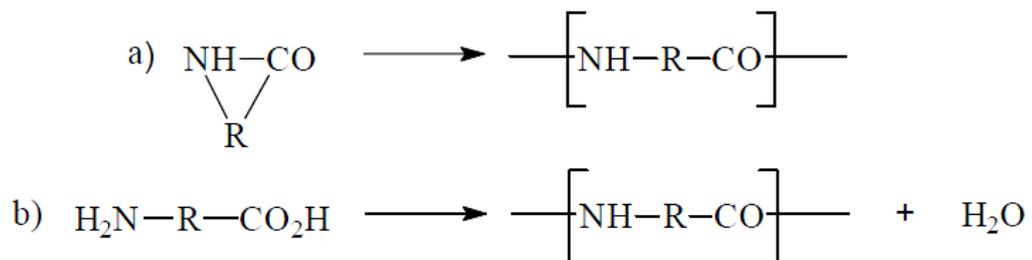


Figura 5 – Formação de Poliamidas: (a) por adição; (b) por condensação [14].

d) Uma poliuretana a partir de um diisocianato e de um álcool ou a partir de uma diamina e de um dicloroformato (Figura 6):

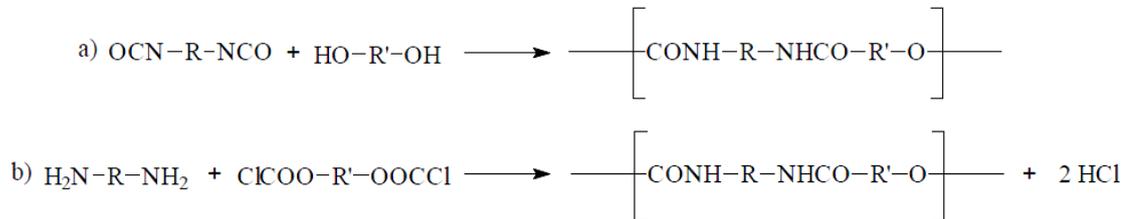


Figura 6 – Formação de Poliuretanas: (a) por adição; (b) por condensação [14].

Hoje para se evitar esta ambiguidade às reações de polimerização são comumente classificadas de acordo com o mecanismo de polimerização. Se as cadeias poliméricas são formadas passo a passo pela união de moléculas de monômeros para formar dímeros, trímeros, e espécies maiores a partir do monômero matriz, o processo é chamado de polimerização por reações em etapas ou por crescimento em etapas. Se, por outro lado, o peso molecular aumenta por sucessivas ligações de moléculas de monômeros a extremidade de uma cadeia em crescimento, o processo é chamado polimerização por reações em cadeia ou por crescimento em cadeias.

3.2 Materiais Ferroelétricos

A ferroeletricidade 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. A partir da descoberta da ferroeletricidade em um material policristalino (cerâmica de titanato de bário), em 1944, os avanços na compreensão das propriedades desta classe de materiais, assim como possibilidades de aplicações tecnológicas,

passaram a ocorrer de forma significativa. Materiais ferroelétricos são materiais nos quais o centro das cargas positivas não coincide com o centro das cargas negativas, tendo como resultado a formação de dipolos intrínsecos. A aplicação de campo elétrico externo é capaz de provocar torques nos dipolos, produzindo assim um estado de polarização da amostra mesmo após a retirada do campo. É importante salientar que normalmente não ocorrem rotações individuais dos dipolos, e sim grupos de dipolos com momentos de dipolo resultante que sofrem essa rotação. Esses grupos são chamados de domínios [21-23]. Na Figura 7 observa-se gráfico característico de polarização por campo elétrico aplicado. Esse gráfico é conhecido como laço de histerese e mostra exatamente que em materiais ferroelétricos há uma polarização remanescente, algo que num cristal normal não seria observado.

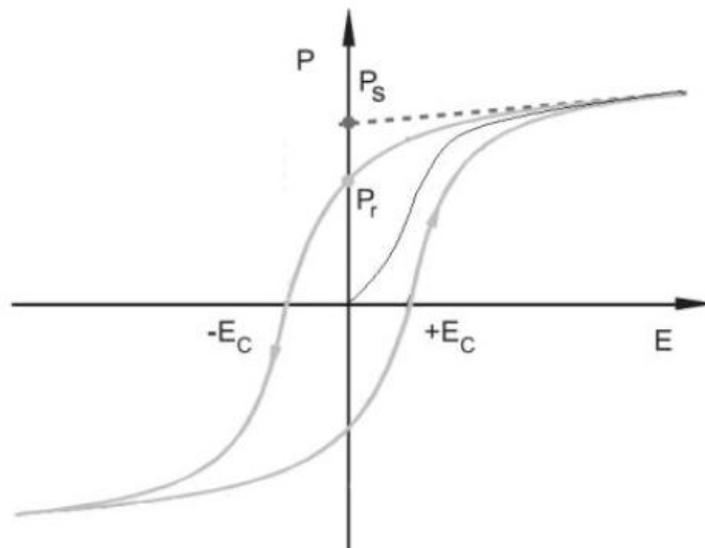


Figura 7 – Representação da histerese de polarização (P) de um material ferroelétrico típico em função do campo elétrico aplicado (E) [24].

Nos materiais ferroelétricos a aplicação de altos campos elétricos leva a chamada polarização de saturação (P_s) e retirando-se o campo aplicado, a polarização não retorna ao valor nulo, definindo a chamada polarização remanescente (P_r). O valor de campo elétrico

aplicado cuja polarização espontânea é igual a zero é denominado campo coercitivo (E_c). Nesses materiais há temperaturas em que ocorrem transformações de fases estruturais. Nos materiais ferroelétricos, a temperatura limite entre estado ferroelétrico (polar) e o estado paraelétrico (apolar) é chamada de temperatura de Curie. A fase ferroelétrica ocorre abaixo da temperatura de Curie, e a fase paraelétrica ocorre acima da temperatura de Curie. Na fase paraelétrica não há efeito ferroelétrico para esses materiais, mas este pode ser atingido pela aplicação de um campo elétrico da ordem de KV/m. Os materiais piezoelétricos são materiais que se tornam eletricamente polarizados quando sujeitos a uma tensão mecânica, ou ao sofrerem uma deformação mecânica quando sujeitos a ação de um campo elétrico. O fenômeno de piroeletricidade consiste numa variação na polarização elétrica resultante de variações na temperatura [25,26]. A grande diferença entre os dois efeitos é que a piezo consiste em um efeito primário, enquanto a piroeletricidade pode residir de um efeito secundário em relação ao primeiro. De modo simplificado, enquanto a piezo depende de uma deformação mecânica direta, a piroeletricidade pode ser consequência da dilatação ou contração do material (efeito mecânico) resultante da diferença de temperatura a qual ocasiona a variação de potencial ou vice-versa. A piroeletricidade pode também aparecer sem dilatação ou contração do material, como uma variação na entropia ou configuração interna do material.

Os primeiros estudos sobre propriedades piezoelétricas em polímeros ocorreram a partir de 1950, em polímeros de origem biológica, como colágeno e celulose, e polímeros sintéticos opticamente ativos, como poliamidas e ácidos polilácticos. Em 1969, Kawai mostrou que o polímero poli (fluoreto de vinilideno), após ser estirado e polarizado em altos campos elétricos, apresenta coeficientes piezoelétricos superiores aos do quartzo. Dois anos mais tarde, Bergman e colaboradores observaram atividade piroelétrica em filmes de poli (fluoreto de vinilideno). Nesta mesma década, foi mostrado que o PVDF apresenta curvas de

histerese ferroelétrica, mas foi apenas em 1980 que o PVDF foi aceito como um material ferroelétrico, após um estudo detalhado da ferroeletricidade desse material [21].

3.2.1 Poli (Fluoreto de Vinilideno)

O poli (fluoreto de vinilideno), PVDF, é um polímero termoplástico, que em temperatura ambiente encontra-se no estado sólido com temperatura de fusão (T_m) na faixa de 165 a 179°C e temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de -34°C. A faixa de temperatura de fusão relativamente baixa e algumas das propriedades já descritas garantem ao polímero fácil processamento por fusão e mistura mecânica, o que significa grande vantagem em termos de produção em grande escala. A elevada estabilidade a agentes químicos e mecânicos, faz com que o PVDF seja largamente utilizado em embalagens de produtos químicos corrosivos e em diafragmas de válvulas [27]. Em 1969 o trabalho de Kawai projetou o PVDF como um material eletricamente ativo, ao relatar uma extraordinária propriedade piezoelétrica [3]. Também agregou o conceito de material piroelétrico com os trabalhos de Bergman et al (1971) e Nakamura e Wada (1971) [28,29]. As elevadas propriedades piroelétricas e piezoelétricas do PVDF, combinada com sua maleabilidade, resistência a impactos, flexibilidade e baixa impedância mecânica viabilizaram o lançamento, em escala industrial, do primeiro transdutor eletromecânico polimérico, que até hoje prevalece no mercado, com o uso recorrente desde fones de ouvido a sensores de ultrassonografia de submarinos, entre outras aplicações civis e militares [30,31].

O PVDF é produzido pela polimerização do VDF. O monômero foi sintetizado pela primeira vez no início do século passado (Figura 8), é um gás nas condições normais de temperatura e pressão, podendo formar misturas explosivas com o ar. É usado tanto para produção do PVDF quanto como um comonômero, juntamente com outros monômeros

fluorados, como hexafluoropropileno (HFP), clorotrifluoroetileno (CTFE) ou tetrafluoroetileno (TFE) para produção de diversos elastômeros ou copolímeros fluorados [32,33].

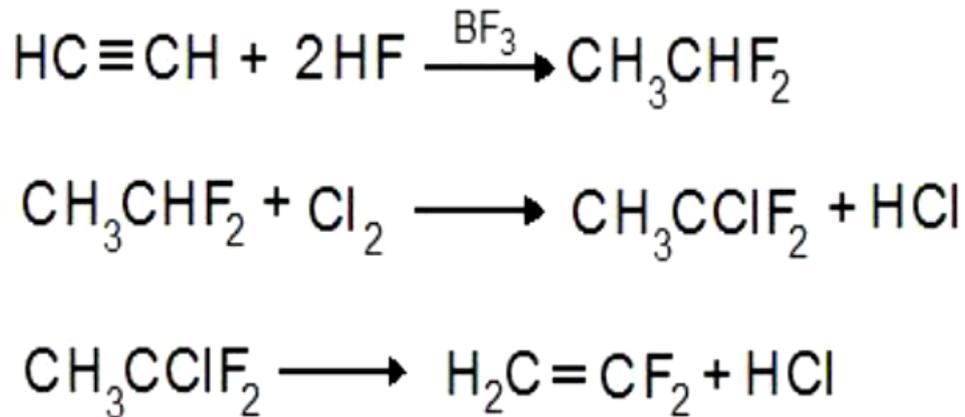


Figura 8 – Etapas para produção do monômero VDF [32].

A unidade de repetição do PVDF é formada pela estrutura polar $-\text{CH}_2-\text{CF}_2$. Convencionalmente a extremidade eletropositiva $-\text{CH}_2-$ é chamada de *cabeça* e a extremidade eletronegativa $-\text{CF}_2-$ é chamada de *cauda*. Na polarização do PVDF, há uma tendência (de natureza elétrica) de serem formadas ligações do tipo *cabeça-cauda* entre os meros que formam cadeias lineares. A formação de ligações irregulares entre as unidades de repetição *cabeça-cabeça* ou *cauda-cauda*, são considerados defeitos estruturais. Os defeitos estruturais são de natureza química e permanente durante toda a existência da cadeia polimérica. A formação destes defeitos provoca uma diminuição do momento dipolar local da cadeia, e desta forma surgem interações dipolares frustradas, afetando a estabilidade estrutural da fase cristalina [34].

O dipolo elétrico oriundo do CF_2 , localmente perpendicular à cadeia carbônica, é significativamente responsável pelo comportamento das interações elétricas entre cadeias do

PVDF. O processo de minimização da energia eletrostática (energia de interação entre dipolos) leva a um processo de emparelhamento local entre as cadeias. Este emparelhamento pode estabelecer uma periodicidade na matéria polimérica de dimensões muito maiores que as dimensões da unidade de repetição. Tais regiões de periodicidade finita são, na verdade, pequenos cristais moleculares, chamados de cristalitos. Os cristalitos se apresentam distribuídos no material e interligados por material amorfo, definindo um material semicristalino. A fração da matéria ocupada pelos cristalitos é conhecida por grau de cristalinidade da amostra. O grau de cristalinidade do PVDF varia tipicamente de 50% a 68%, sendo suscetível a fatores externos, tais como temperatura ou pressão [27, 35].

A Figura 9 apresenta uma estrutura denominada esferulita, formação radial apresentada pelo PVDF, de maior ocorrência em amostras cristalizadas lentamente em temperaturas próximas a fusão. As ramificações que formam as esferulitas são denominadas ramificações fibrilares que contêm as lamelas, que por sua vez comportam os cristalitos. Já, a ocorrência dos cristalitos é independente da temperatura de recristalização, mesmo na ausência das esferulitas. A qualidade dos cristalitos é fortemente ligada à matriz amorfa. As interações dipolares intra e entre cadeias estabelecem a formação dos cristalitos. A formação de cristalitos minimiza a energia eletrostática do sistema, mas aumenta a energia potencial elástica da fase amorfa em decorrência do aumento do embaraçamento e tensão sobre os segmentos de cadeias que interligam os cristalitos, definindo assim um delimitador intrínseco do grau de cristalinidade em polímeros lineares [36]. Desenvolvimentos recentes da técnica de Langmuir-Blodgett viabilizam o crescimento de filmes poliméricos autoconstruídos, transpondo esta limitação [37, 38].

As propriedades piroelétricas, piezoelétricas, dependem da estrutura do PVDF, uma vez que a estrutura cristalina depende da conformação das cadeias poliméricas (Figura 10). Estas são sequências regulares de ângulos de 180° (ligações trans) e $\pm 60^\circ$ (ligações

gauche⁺ e gauche⁻). Os ângulos trans e gauche diminuem a energia de interação dipolar e volumétrica [39,40].

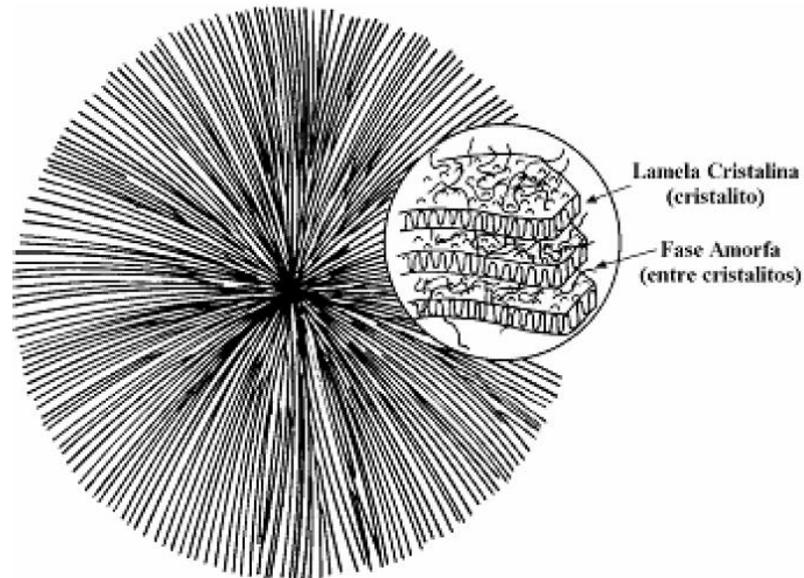


Figura 9 – Representação de estruturas apresentadas pelo PVDF: esferulitas, lamelas, cristalitos, e matriz amorfa [39].

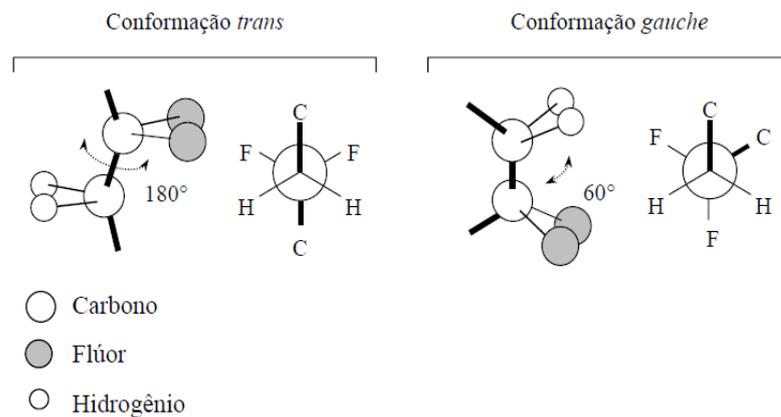


Figura 10 – Conformações angulares trans e gauche de um polímero linear. São apresentadas em perfil e em paralelo à ligação carbono-carbono (projeção de Newman) [39].

As combinações angulares responsáveis pela formação de estruturas cristalinas no PVDF (Figura 11) são all-trans (ou ttt), tg⁺tg⁻ e t₃g⁺t₃g⁻ (ou tttg⁺tttg⁻).

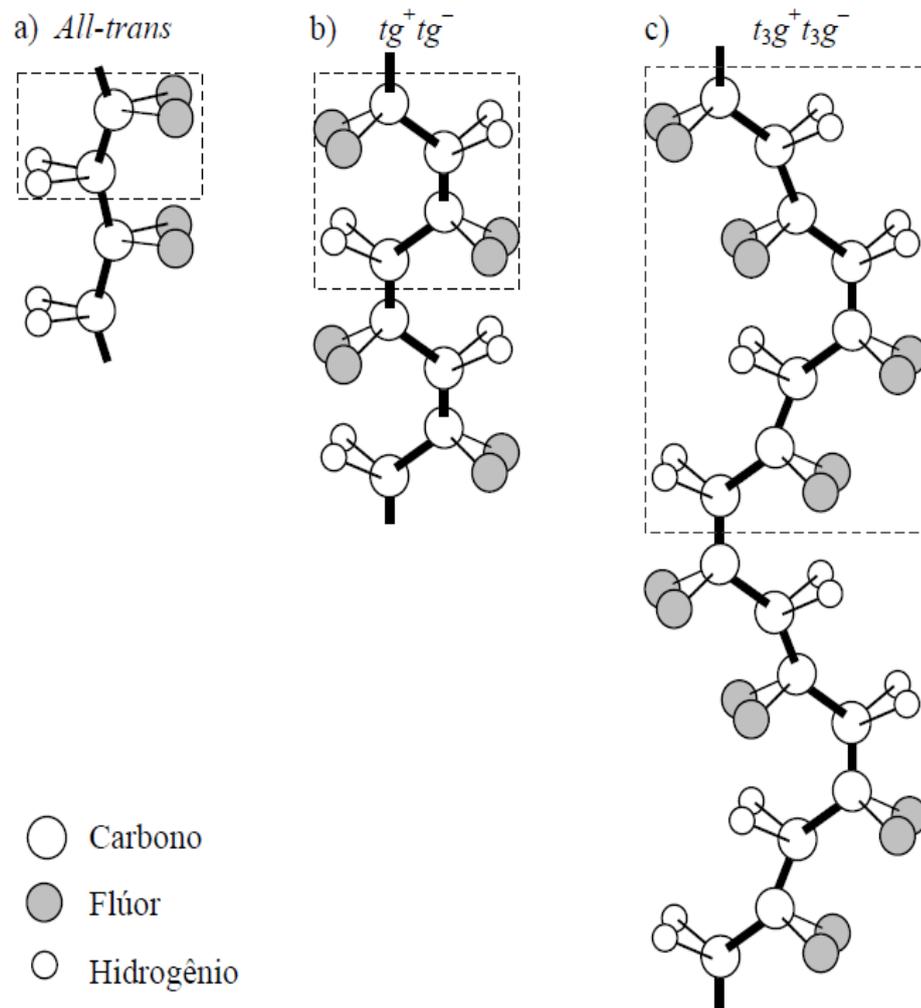


Figura 11 – Cadeias de PVDF nas conformações angulares: a) ttt (alltrans), b) $tg^+ tg^-$ e c) $t_3g^+ t_3g^-$. Estão destacadas as respectivas unidades de repetição [39].

Entre os polímeros sintéticos o PVDF apresenta uma peculiaridade que é o fato de apresentar um complexo polimorfo cristalino, com pelos menos cinco fases cristalinas distintas, chamadas de fases alfa, beta, gama, delta e épsilon, as diferentes fases são formadas de acordo com o método de processamento do polímero. As fases mais comuns são as fases alfa e beta, formados durante processamentos convencionais, sendo que as fases gama e delta são obtidos em condições especiais [32].

3.2.2 Fases Cristalinas do PVDF

A fase **alfa** é caracterizada pela estrutura cristalina ortorrômbica e característica apolar, formando-se a partir do resfriamento moderado ou rápido do fundido, também pode ser obtida a partir da evaporação do solvente. As cadeias estão dispostas em configuração trans-gauche (TGTG') de forma helicoidal, que permite maior afastamento entre os átomos de flúor. A fase alfa é apolar devido ao empacotamento das cadeias originarem momentos dipolares paralelos opostos, como mostrados na Figura 12 [34,41,42].

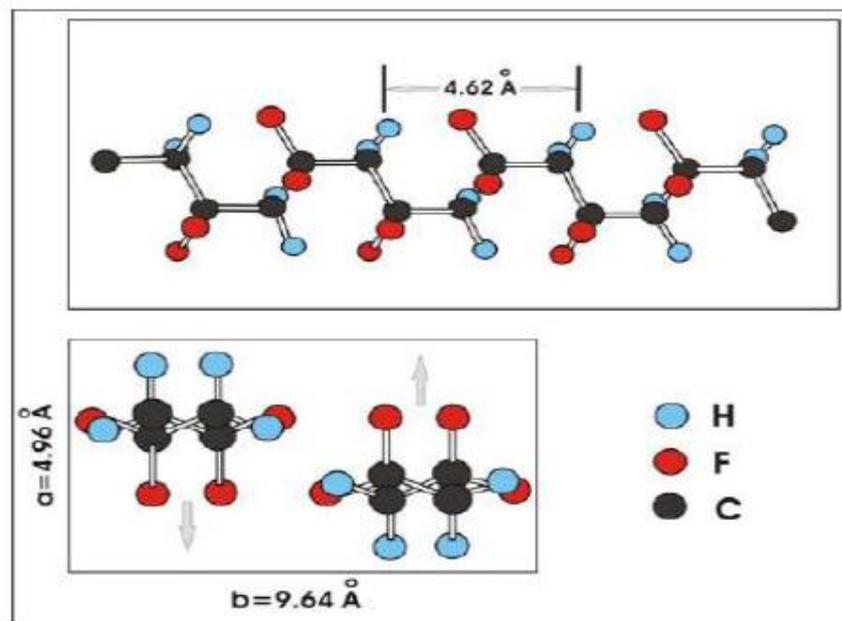


Figura 12 – Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na fase alfa [41,42].

A **fase beta** é caracterizada pelas ligações zig-zague planar, formada pelas ligações trans-trans (TT') na cadeia principal, normalmente produzida a partir do estiramento controlado da fase alfa. Trata-se de uma fase polar, com célula unitária ortorrômbica, na qual os átomos de flúor estão dispostos do lado oposto aos átomos de hidrogênio, como

representado na Figura 13, com um pequeno desvio causado pelas deflexões de ligações carbono-flúor adjacentes [34,41].

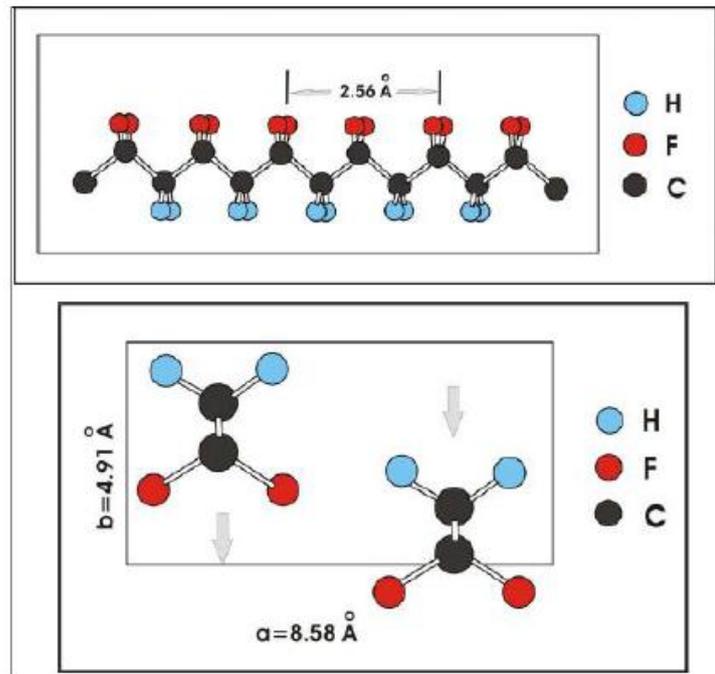


Figura 13 – Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na fase beta [41,42].

Esta fase apresenta acentuadas propriedades piezoelétricas e piroelétricas decorrentes do dipolo formado pela orientação dos átomos de flúor, tornando-a bastante estudada para aplicações em tecnologia, na forma de sensores, transdutores e atuadores poliméricos [41].

A **fase gama** pode ser obtida a partir da cristalização do polímero em solução ou do fundido, em temperaturas superiores a 155°C por períodos superiores às 6h. Essa fase é caracterizada pela presença de ligações gauche, intercaladas com três ligações trans (TTTGTTG') propiciando a formação de célula unitária de estrutura monoclinica com característica polar, representada na Figura 14 (com hidrogênios omitidos) [41].

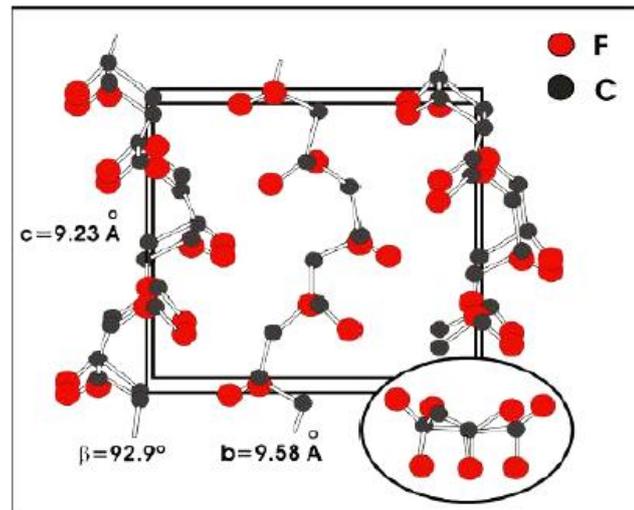


Figura 14 – Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na fase gama [41,42].

A **fase delta** pode ser obtida quando da exposição da fase alfa a um intenso campo elétrico, que induz a inversão dos dipolos elétricos das cadeias organizadas na fase alfa, formando uma versão polarizada desta. Isso lhe confere estrutura conformacional idêntica à da fase alfa (TGTG'), com diferenças na forma como ocorre o empacotamento das cadeias, formando célula unitária ortorrômbica, representada na Figura 15 [34, 41,43]

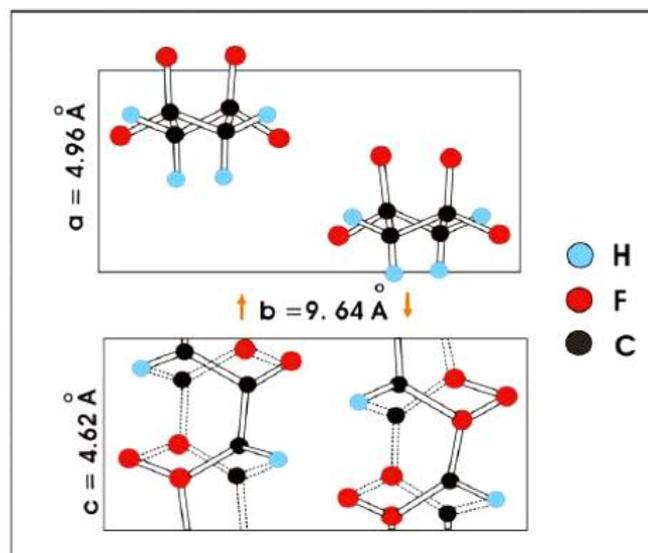


Figura 15 – Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na fase delta [41,42].

A **fase épsilon** é a fase menos frequente do PVDF. Possui um arranjo $t_3g^+t_3g^-$, similarmente a fase gama, mas disposto antiparalelamente, resultando numa estrutura apolar. Esta fase só seria estável pouco abaixo da temperatura de fusão. Muitas vezes a literatura descreve essa fase como PVDF gama-apolar [44].

3.3 Cério

Os íons formadas pelos metais terras raras apresentam-se, em geral, no estado de oxidação três, o que dá origem a íons relativamente grandes, com raios de aproximadamente 1Å. Números de coordenação variam de 6 a 12, sendo predominante o número oito [45]. O universo de aplicações das terras raras é muito abrangente, sendo utilizadas como catalisadores no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo, na fabricação de lasers, como materiais luminescentes na fabricação de lâmpadas e tubos de raios catódicos, em metalurgia, magnetos, nas indústrias de cerâmicas e vidro e em sistemas biológicos [45,46]. Entre as terras raras podemos citar o Cério, elemento químico de número atômico 58, é um dos 15 elementos classificados como lantanídeos (La ao Lu), que juntamente com Sc e Y formam a família das terras-raras. O cério é o mais abundante das terras-raras. Sua abundância na crosta terrestre é da ordem de 60 ppm, o que o torna o 26º elemento em frequência de ocorrência, sendo quase tão abundante quanto cobre e níquel. Apesar de ser o lantanídeo de maior ocorrência o cério é encontrado em muitos minerais somente em níveis traço, sendo a bastinasita e a monasita os minerais mais importantes como fonte de cério e suprem a maior parte da demanda mundial deste elemento [47-52]. O cério apresenta configuração eletrônica $[Xe]4f^15d^1s^2$, é muito eletropositivo e suas interações são predominantemente iônicas por apresentar baixo potencial de ionização ($3,49 \text{ kJ mol}^{-1}$) para a remoção dos três primeiros elétrons [47,49]. Como os demais lantanídeos, o estado de

oxidação mais estável deste elemento é o (III). As propriedades do cério trivalente são semelhantes a outros íons lantanídeos com mesmo estado de oxidação [49,51], com exceção da sua fácil oxidação para Ce^{4+} e instabilidade em ar e água. Seus sais, em geral, mais estáveis que os de Ce^{4+} , são pouco hidrolisáveis e muito utilizados como precursores para vários compostos de cério [47-52]. Diferentemente dos demais elementos dessa classe, o estado de oxidação (IV) também é estável, principalmente em virtude da configuração eletrônica semelhante à de um gás nobre ($[Xe]4f^0$). Este elemento é o único lantanídeo, no estado tetravalente, estável em solução aquosa, porém a influência da carga maior e tamanho iônico menor faz com que os sais do íon Ce^{4+} sejam hidrolisados em soluções aquosas com mais facilidade que o íon Ce^{3+} e, em consequência disso, estas soluções são fortemente ácidas [51]. No estado tetravalente, o cério é um forte agente oxidante e pode ser reduzido, por exemplo, por ácidos orgânicos, sais ferrosos, peróxidos de hidrogênio e outros compostos inorgânicos e orgânicos [51], uma vez que o potencial padrão de redução (E^0) para o par $Ce(IV)/Ce(III)$ é de aproximadamente 1,6 V (com algumas variações dependendo do ânion e do meio) [51]. Apesar deste potencial, soluções aquosas contendo $Ce(IV)$ são estáveis, provavelmente por efeitos cinéticos. Em virtude dessas propriedades de óxido-redução, o cério é muito conhecido e utilizado em uma série de reações de síntese orgânicas [51,53] e de métodos analíticos [51].

Dentre os compostos de Ce^{4+} , o dióxido de cério (CeO_2 , também chamado de céria) é o mais estável em virtude de sua estrutura cúbica tipo fluorita (grupo espacial $Fm3m$) [49,51]. Tal estrutura confere a este óxido uma estabilidade maior que o sesquióxido, Ce_2O_3 , com cério trivalente (estrutura hexagonal) [49]. O CeO_2 pode ser obtido a partir de sais precursores por calcinação em ar ou meio que contém oxigênio; o óxido de cério não estequiométrico, CeO_{2-x} (x pode ser acima de 0,3), também pode ser obtido e neste caso, utilizam-se dopantes, tais como óxidos de outras terras raras, como por exemplo, Y ou La. A introdução desses elementos na rede cristalina do dióxido de cério faz com que ocorra uma

compensação de cargas, gerando vacâncias de oxigênio, sendo que a mobilidade do oxigênio depende do tipo de dopante empregado [47-52].

Os compostos de cério têm um enorme potencial para aplicação em diversas vertentes tecnológicas, principalmente devido a algumas de suas propriedades, tais como faixa de potencial redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina, alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre [47,54]. Algumas dessas aplicações são mostradas no fluxograma da Figura 16.

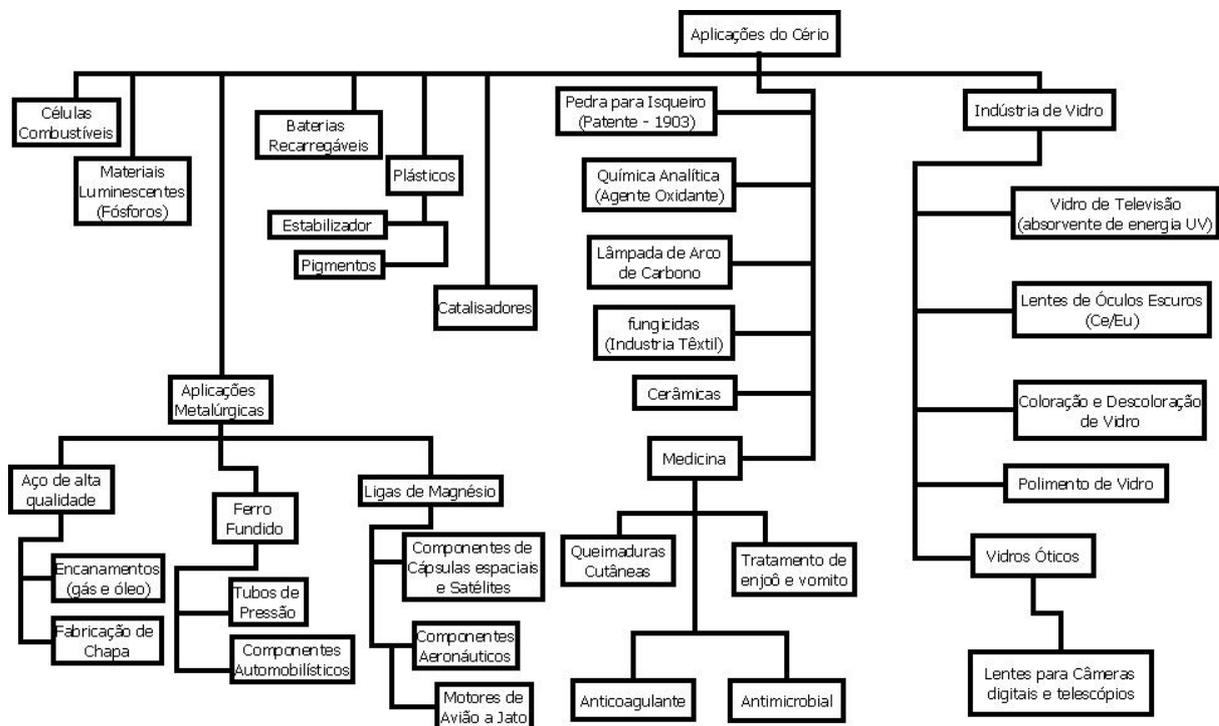


Figura 16 – Fluxograma de algumas aplicações dos compostos de cério [47,54].

Uma das principais aplicações de compostos à base de cério é em processos metalúrgicos, onde estes compostos são adicionados ao aço para eliminar impurezas, principalmente oxigênio e enxofre, devido à sua alta afinidade para formar ligações com esses elementos, contribuindo assim para melhorar significativamente a qualidade do aço, aumentando, por exemplo, a resistência e ductibilidade [50,54]. Com esta mesma finalidade, estes compostos também podem ser adicionados a outras ligas metálicas, tais como ligas à

base de cobalto ou níquel, que são utilizadas, por exemplo, em turbinas de motores de aviões [55,56]. O cério na forma de sais, cloretos e nitratos, também é utilizado para evitar corrosão de utensílios de alumínio (e suas ligas), substituindo os íons cromatos, que apresentam implicações negativas do ponto de vista ambiental [51,54]. Outra aplicação relevante do cério é em células de combustíveis. Estas células têm grande importância na atualidade, principalmente na busca de alternativa para a geração de energia elétrica de forma limpa e eficiente. Um esquema geral do mecanismo de funcionamento de uma célula a combustível é apresentado na Figura 17. As células com eletrólito de óxido sólido baseiam-se em um eletrólito condutor de íons oxigênio, por meio do qual os íons O^{2-} migram do cátodo até o ânodo, onde reagem com um combustível, gerando uma corrente elétrica no sistema. No caso do cério, esta condução iônica se dá em virtude dos efeitos das vacâncias de oxigênio existentes na estrutura cristalina do CeO_2 . Existem vários outros tipos de condutores de íons O^{2-} , os mais tradicionais são à base de zircônia, porém os eletrólitos de CeO_2 têm sido preferidos, devido a sua alta condutividade iônica, boa compatibilidade com outros materiais constituintes das células e capacidade de operar em uma faixa de temperatura menor (ente 500 e 700°C, contra cerca de 1000°C necessários quando se utilizam eletrólitos tradicionais) [57,58].

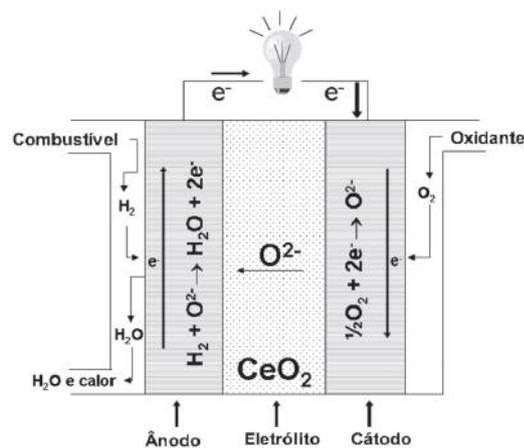


Figura 17 – Representação esquemática do funcionamento de uma célula a combustível [57,58].

3.4 Compósitos

Muitas das nossas tecnologias modernas exigem materiais com combinações incomuns de propriedades, que não podem ser atendidas pelas ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos convencionais, sendo necessário o desenvolvimento de materiais compósitos. De maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades das fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. Em outras palavras, compósito é todo material formado por dois ou mais constituintes diferentes, que oferece propriedades que não são possíveis de se obter com os componentes puros.

A grande maioria dos materiais compósitos é composta por apenas duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada frequentemente de fase dispersa. As propriedades dos compósitos dependem das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. Nesse contexto, por “geometria da fase dispersa”, subentende-se a forma das partículas, seu tamanho, sua distribuição e sua orientação [59]. A incorporação de partículas inorgânicas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas e elétricas superiores às dos componentes puros [60-62]. As partículas tendo dimensões nanométricas apresentam uma área de superfície elevada, promovendo uma melhor dispersão na matriz polimérica e conseqüentemente uma melhoria nas propriedades físicas do compósito, que dependem da homogeneidade do material.

Materiais híbridos orgânico-inorgânico constituem uma classe especial de materiais multifuncionais que estão recebendo muita atenção nos últimos anos [63-67]. A arquitetura específica destes materiais proporciona um efeito sinérgico entre as contrapartes, orgânica e inorgânica, que origina compostos com propriedades físicas e/ou

químicas distintas de seus componentes isolados. Estes compostos representam não só uma alternativa criativa para se pesquisar novos materiais, como também permitem o desenvolvimento de aplicações industriais inovadoras. As aplicações potenciais para os materiais híbridos orgânico-inorgânico, ou seja, para compósitos combinando cerâmicas e polímeros incluem: membranas inteligentes, dispositivos fotovoltaicos, células combustíveis, fotocatalise, biosensores, dispositivos microeletrônicos inteligentes, microóptica, novos cosméticos, liberação controlada de fármacos, liberação controlada de moléculas ativas, etc.

Em relação aos polímeros não modificados, os materiais híbridos formados a partir de polímeros e óxidos podem exibir melhorias em suas propriedades, como por exemplo, rigidez, resistência química e mecânica, densidade, impermeabilidade aos gases, estabilidade térmica, condutividade elétrica e térmica, além de elevado grau de transparência óptica [63]. O primeiro desenvolvimento bem sucedido para sólidos inorgânicos lamelares e polímeros foi realizado pelos pesquisadores da Toyota para aplicações estruturais em veículos. Prepararam compósitos a partir da combinação entre nylon 6 e argila pelo método de polimerização *insitu*.

4. Materiais e Métodos

4.1 Síntese dos Filmes de PVDF

Para o preparo dos filmes de PVDF, foi feito um estudo sobre as melhores condições a partir do método de cristalização em solução, para a obtenção de filmes com maior porcentagem de fase beta (fase desejável por apresentar propriedades ferroelétricas).

Para a obtenção dos filmes foi preparada uma solução de PVDF (fornecido por Solef 11010/1001) de concentração 75 mg/mL. A solução foi preparada através da dissolução do polímero em dimetilformamida (DMF - fornecido por Sigma Aldrich, com grau de pureza de 99,8%), utilizando-se agitação magnética por 60 minutos em temperatura ambiente. Após o preparo da solução alíquotas contendo 150 mg do polímero foram transferidas para tubos de ensaio e agitadas por 1 minuto para melhor homogeneização. Em seguida as alíquotas foram transferidas para placas de Petri e submetidas a tratamento térmico (50° C), em estufa de secagem, por 16 horas, para retirada do solvente e formação dos filmes.

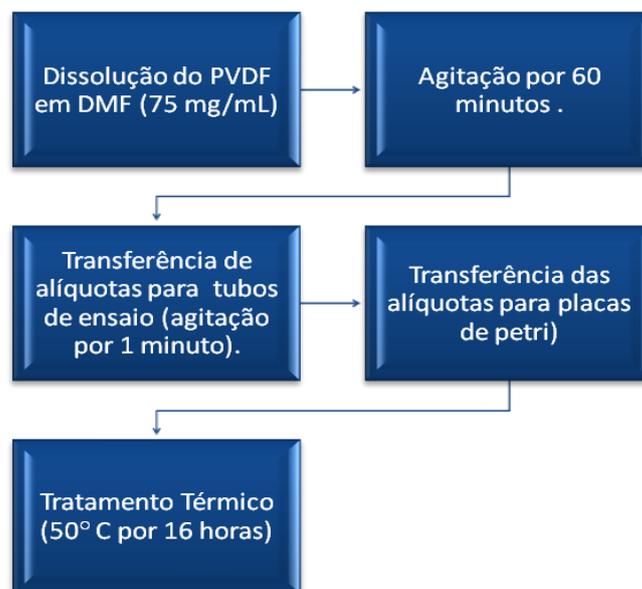


Figura 18 – Diagrama esquemático do preparo dos filmes de PVDF.

4.2 Síntese dos Compósitos

A segunda etapa do trabalho foi a síntese dos compósitos de PVDF/CeSO₄.4H₂O e PVDF/CeCl₃.7H₂O (Figuras 19 e 20) . Para a síntese dos compósitos foram preparadas soluções de PVDF na concentração de 75 mg por mililitro de DMF, soluções de sulfato de cério (IV) tetra hidratado com grau de pureza de 99,8% (fornecido por Sigma Aldrich) na concentração de 0,6 mg por mililitro de DMF e soluções de cloreto de cério (III) heptahidratado com grau de pureza de 99,9% (fornecido por Sigma Aldrich) na concentração de 0,6 mg por mililitro de DMF.

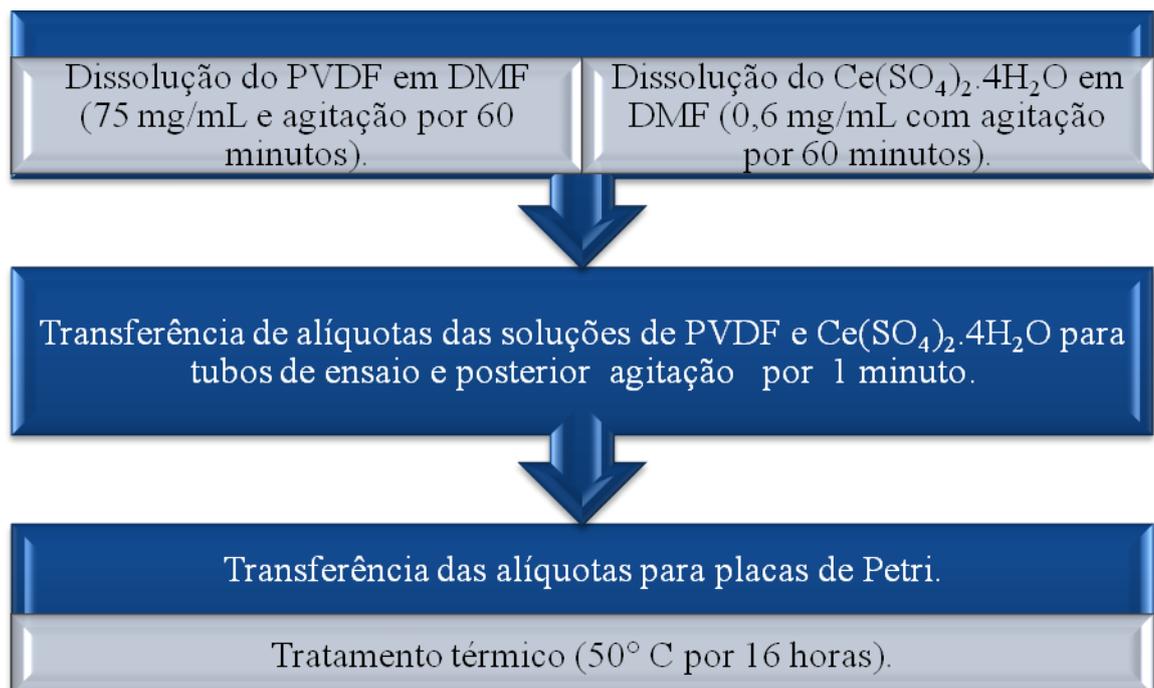


Figura 19 – Diagrama esquemático do preparo dos compósitos de PVDF/CeSO₄.4H₂O.

As soluções foram preparadas utilizando-se agitação magnética por 60 minutos em temperatura ambiente. Após o preparo das soluções uma alíquota contendo 150 mg de PVDF foi pipetada e transferida para um tubo de ensaio e agitada por 1 minuto para melhor

homogeneização. Em seguida a alíquota foi transferida para uma placa de Petri (amostra branco). Os compósitos PVDF/CeSO₄.4H₂O foram preparados pipetando-se alíquotas da solução polimérica e alíquotas da solução de sulfato de cério (IV) tetra hidratado nas porcentagens de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0% em massa respectivamente e transferido-as para tubos de ensaio mantendo-se agitação por 1 minuto para melhor homogeneização. Após agitação as alíquotas foram transferidas para placas de Petri. Os compósitos PVDF/CeCl₃.7H₂O foram preparados pipetando-se alíquotas da solução polimérica e alíquotas da solução de cloreto de cério (III) heptahidratado nas porcentagens de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0% em massa respectivamente e transferido-as para tubos de ensaio mantendo-se agitação por 1 minuto para melhor homogeneização. Após agitação as alíquotas foram transferidas para placas de Petri. Depois do preparo a amostra em branco e as soluções PVDF/CeSO₄.4H₂O, PVDF/CeCl₃.7H₂O foram levadas para tratamento térmico (50° C) em estufa de secagem, por 16 horas.

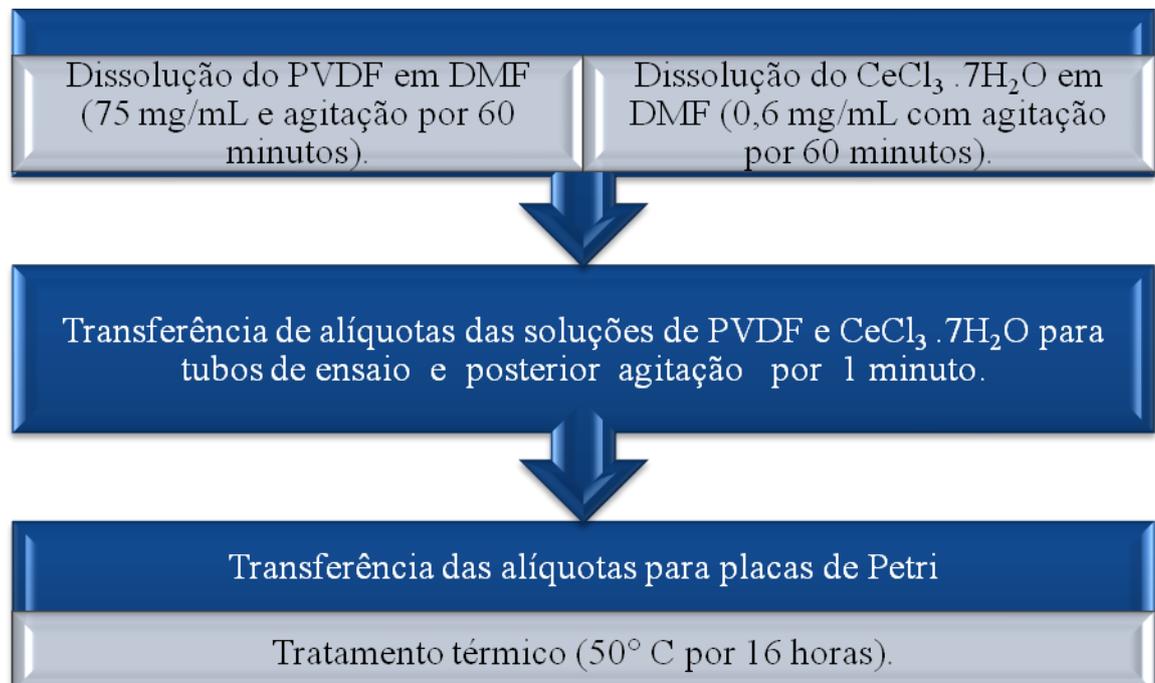


Figura 20 – Diagrama esquemático do preparo dos compósitos de PVDF/CeCl₃.7H₂O.

4.3 Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

As medidas foram feitas em um espectrofotômetro modelo FT-IR - 4100, Jasco Corporation, a temperatura ambiente, com resolução de 2 cm^{-1} , 250 varreduras por medida e região espectral de $4000\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$. Os materiais foram analisados diretamente, pois já estavam na forma de filmes. Os compostos $\text{CeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, foram analisados sob a forma de pastilhas de KBr.



Figura 21 – Espectrofotômetro usado nas medidas de FT-IR dos compósitos PVDF/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e PVDF/ $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

4.4 Caracterização por Espectroscopia de UV-Vis

Os espectros de absorção dos compósitos foram realizados em um espectrofotômetro de UV-Vis Varian Cary 50. As medidas de absorção foram feitas no intervalo de comprimento de onda (λ) de 200 a 800 nm.



Figura 22 - Espectrofotômetro usado nas medidas de UV-Vis dos compósitos PVDF/Ce(SO₄)₂.4H₂O e PVDF/CeCl₃.7H₂O.

4.5 Caracterização por Espectroscopia de Fluorescência

A espectroscopia de fluorescência foi utilizada para avaliar principalmente a influência dos dopantes no espectro de emissão da matriz polimérica. As medidas de fluorescência foram realizadas em um espectrofluorímetro portátil composto por lasers operando em 405 nm e 532 nm, um monocromador (USB 2000 FL/ Ocean Optics), uma fibra do tipo em "Y" e um computador portátil. Para as medidas de fluorescência realizadas no presente trabalho foi utilizado apenas o laser de excitação com comprimento de onda de 405 nm.

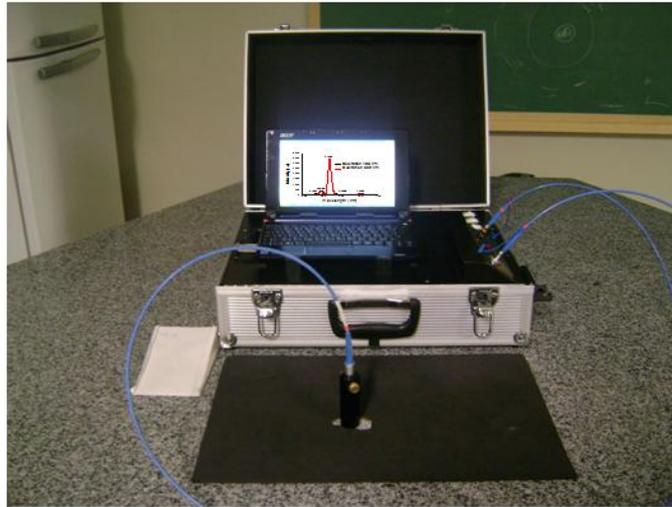


Figura 23 – Fluorímetro Portátil usado nas medidas de fluorescência dos compósitos PVDF/Ce(SO₄)₂.4H₂O e PVDF/CeCl₃.7H₂O.

4.6 Caracterização Dielétrica

Para as amostras estudadas neste trabalho, utilizou-se uma ponte RLC Agilent E4980. As medidas de constante dielétrica foram realizadas em função da frequência no laboratório do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá.



Figura 24 – Ponte RLC Agilent E4980 usado nas medidas de Constante Dielétrica dos compósitos PVDF/Ce(SO₄)₂.4H₂O e PVDF/CeCl₃.7H₂O.

5. Resultados e Discussões

5.1 Espectroscopia no Infravermelho – PVDF/Ce(SO₄)₂.4H₂O

A Tabela 1 apresenta as principais bandas características da fase amorfa e das fases cristalinas do PVDF (α , β e γ), com seus respectivos modos de vibração das fases cristalinas [68-75].

Tabela 1 – Modos Vibracionais Característicos do PVDF.

Banda (cm⁻¹)	Fase	Grupo e Modo Vibracional
511	β	Deformação (CF ₂) [75]
512	γ	Deformação (CH ₂) [72]
530	α	Deformação (CF ₂) [75]
600	Amorfa	[73]
615	α	Deformação (CF ₂) e deformação no Esqueleto [75]
678	-	Defeitos na cadeia polimérica devido a ligações cabeça-cabeça ou cauda-cauda [75]
766	α	Deformação (CF ₂) e deformação no Esqueleto [75]
778	γ	Balanço (CH ₂) [75]
795	α	Balanço (CH ₂) [75]
812	β ou γ	Deformação (CH ₂) fora do plano [75]
833	γ	
840	β ou γ	Balanço (CH ₂) [75]
855	α	Deformação (CH) fora do plano [75]
877	β	Balanço (CH ₂) [75]
880	Amorfa	[73]
976	γ	Deformação (CH) fora do plano [75]

Os espectros no infravermelho obtidos para os filmes de PVDF como função da concentração de dopante estão apresentados na Figura 25. Tais medidas foram realizadas para verificação da incorporação do dopante na matriz polimérica e para analisar os efeitos causados pelos mesmos do ponto de vista estrutural.

Nos espectros de FT-IR (Figura 25) são observados os picos característicos da fase beta em (840, 812 e 511 cm^{-1}) e da fase alfa (976, 855, 796, 764, 614 e 532 cm^{-1}) [72,73]. As bandas características da porção amorfa do polímero em 600 e 880 cm^{-1} também podem ser observadas em todas as amostras [76,77]. Com a adição de sulfato de cério mudanças significativas podem ser observadas em 840 e 764 cm^{-1} , demarcados pelas linhas pontilhadas, que se referem às fases β e α respectivamente, em concordância com a literatura. Dessa forma, foi possível calcular a porcentagem de fase β em relação à fase α , contida na matriz de PVDF.

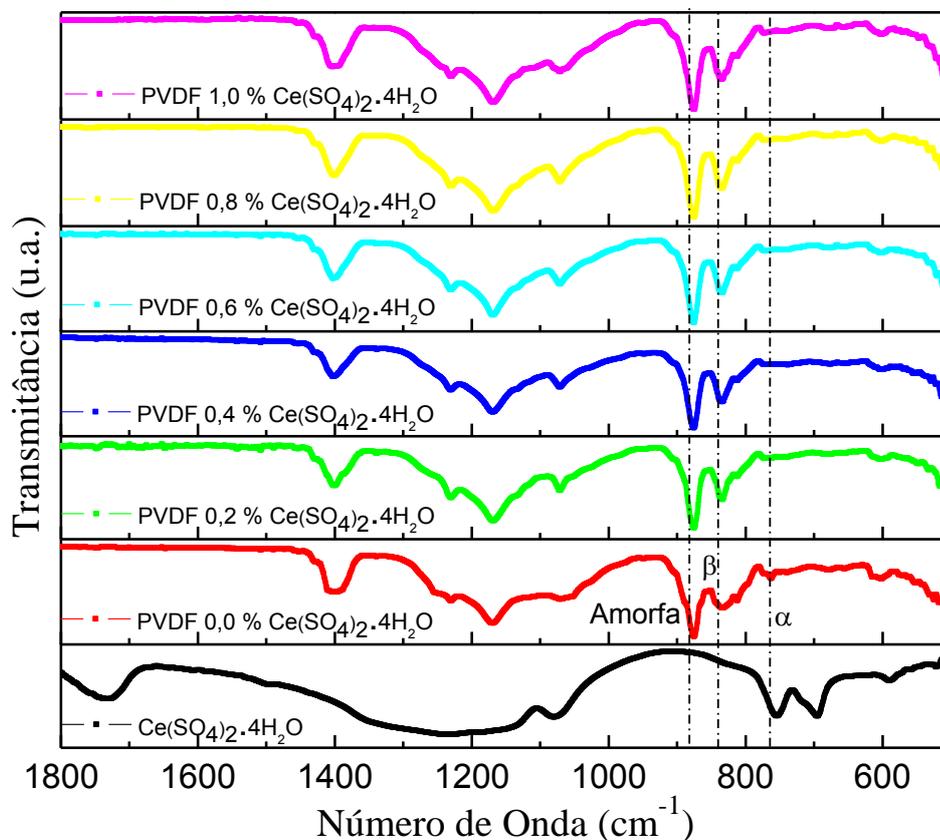


Figura 25 – Medidas de FT-IR das amostras de PVDF/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações de 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; e 1,0 % de sulfato de cério em massa respectivamente.

Para o cálculo das porcentagens de fase β relativa à fase α foi utilizado o modelo proposto por Salimin e Yousef [68,69], cujos resultados estão mostrados na Figura 26. Conforme os resultados apresentados é possível verificar que a adição de sulfato de cério na matriz polimérica produz um aumento significativo na porcentagem relativa de fase β , apresentando uma variação de aproximadamente 25 % da amostra sem sulfato de cério (PVDF puros) para a amostra com 1 %, ou seja, a adição de sulfato de cério induz a formação de uma maior quantidade de fase polar no material.

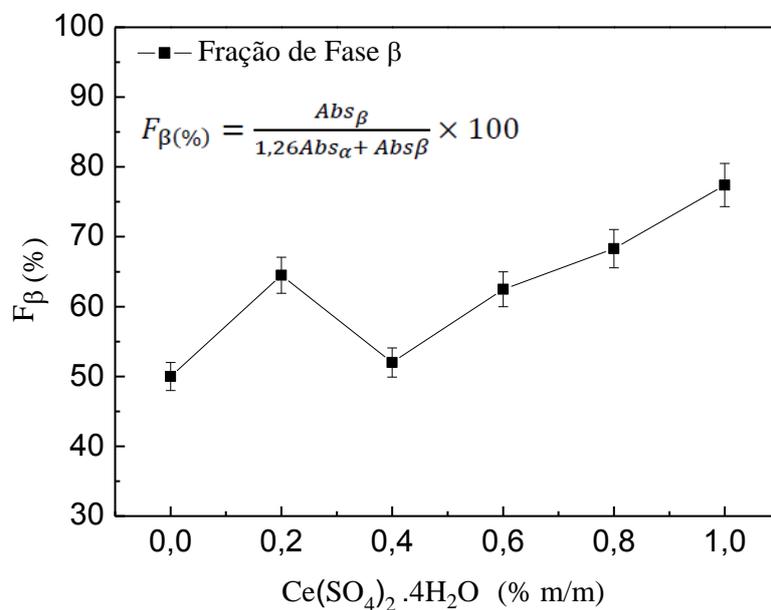


Figura 26 – Porcentagem de formação da fase beta em relação à alfa, em amostras de PVDF/Ce(SO₄)₂.4H₂O.

5.1.1 Medidas de Constante Dielétrica – PVDF/Ce(SO₄)₂.4H₂O

Considerando que, a adição de sulfato de cério induz o aumento na porcentagem de fase β do PVDF e sendo esta a fase ferroelétrica, foram realizadas medidas de constante dielétrica (ϵ') para verificação do comportamento deste parâmetro em função da concentração de sulfato de cério e da frequência até 18 KHz, esses resultados são mostrados na figura 27.

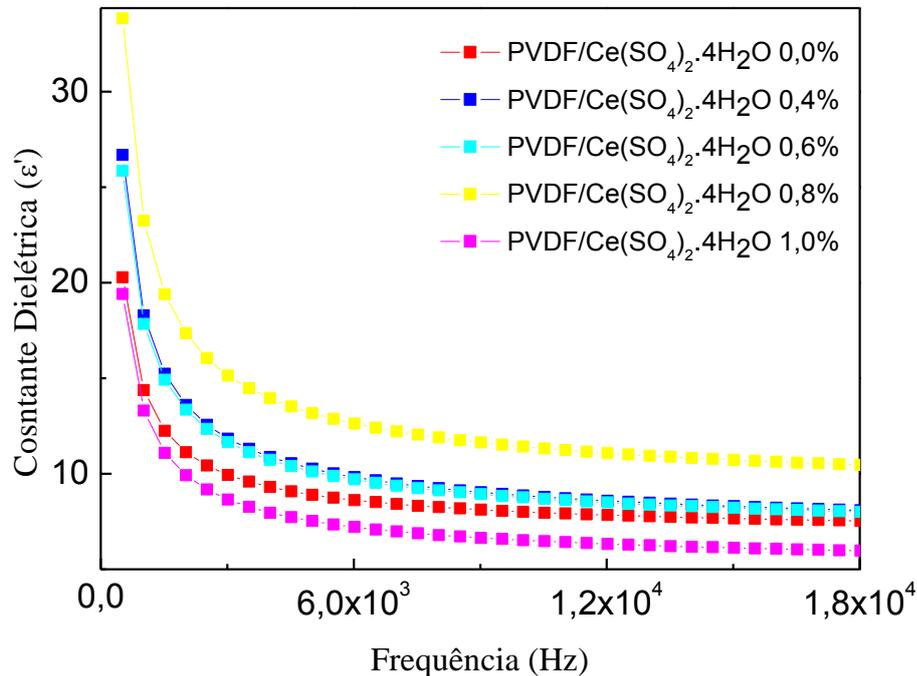


Figura 27 – Medidas de constante dielétrica para as amostras de PVDF em função da concentração e frequência até 18 KHz.

Para um melhor entendimento dos resultados obtidos para as medidas de ϵ' foi escolhida a frequência de 1 KHz e os resultados estão apresentados na Figura 28. Como pode ser observado para essa frequência o valor obtido para a amostra de PVDF puro é de 14,3. Campos e colaboradores reportaram que o valor médio encontrado por eles foi igual a 13 [78], enquanto Rozana e colaboradores, reportaram um valor igual a 10 para a mesma frequência de 1 KHz [79]. Como pode ser observado (Figura 28 (a)), a adição de sulfato de cério produz um aumento significativo, de aproximadamente 62 %, no valor da constante dielétrica a 1 KHz até a concentração de 0,8 % na matriz polimérica, porém para a concentração de 1% o valor de ϵ' cai para aproximadamente 13. Comportamento este, que pode estar indicando uma condição de saturação para a amostra de 1 % e que talvez possa estar induzindo a polarização interfacial (ou efeito Maxwell-Wagner), que ocorre na interface de diferentes materiais, devido às diferentes condutividades e permissividades dessas regiões, ocorrendo à formação

de cargas espaciais nas interfaces dessas regiões [80]. Para uma melhor compreensão do fator responsável pelo efeito, foi feito um gráfico dos valores da constante dielétrica em função da porcentagem relativa de fase β (Figura 28 (b)). Os resultados obtidos mostram o mesmo comportamento das medidas em função da concentração, ou seja, o aumento observado nos valores da constante dielétrica é um efeito causado pela adição do dopante, uma vez que o mesmo causa o aumento da porcentagem de fase β .

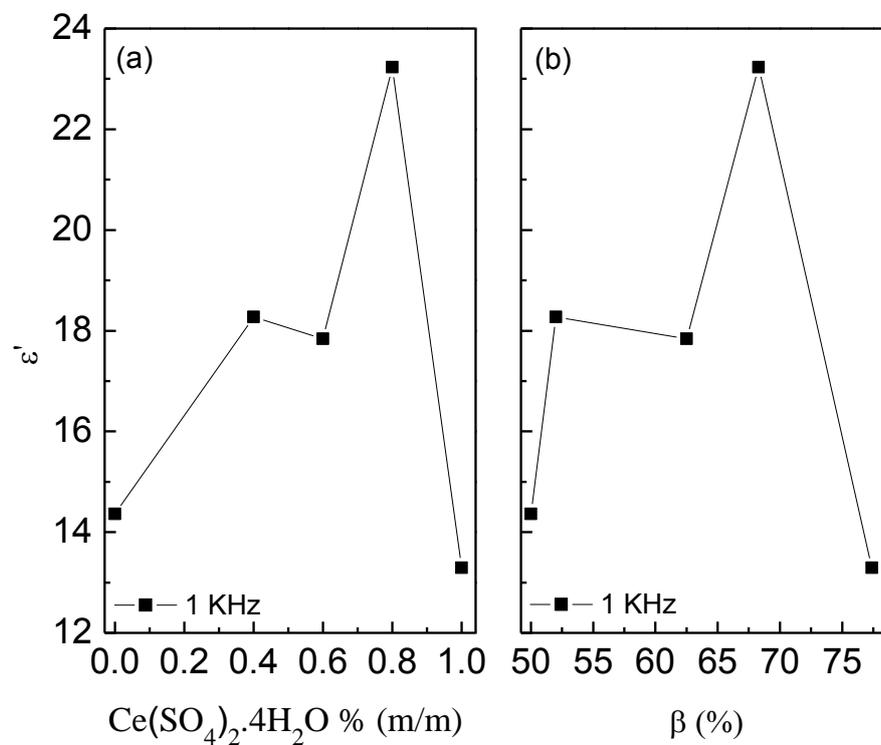


Figura 28 – Medidas de constante dielétrica em função da concentração de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a), e em função da porcentagem relativa de fase β (b).

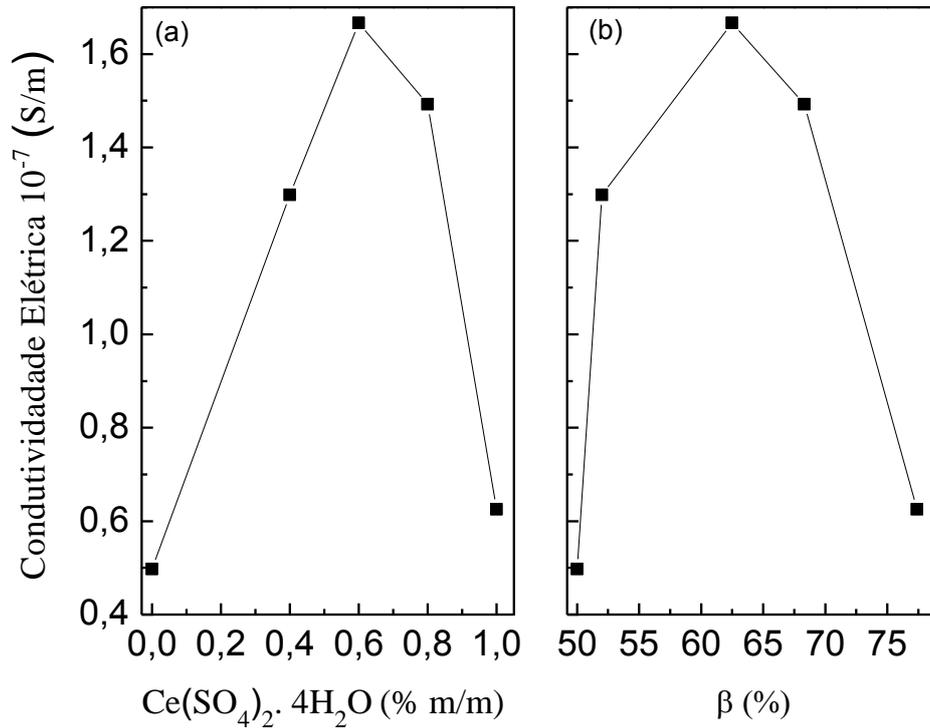


Figura 29 – Medidas de condutividade elétrica em função da concentração de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a) e em função da porcentagem relativa de fase β (b).

Para as medidas de condutividade elétrica do PVDF foi obtido um valor de $0,5 \times 10^{-7}$ S/m, na literatura o valor reportado é de 10^{-15} S/m, porém dependendo dos métodos de obtenção os valores da condutividade elétrica para o PVDF pode variar bastante com relação aos reportados na literatura [81]. Como pode ser observado na Figura 29 o comportamento é o mesmo das medidas de constante dielétrica. À medida que aumenta a concentração de dopante na matriz polimérica o valor para a condutividade aumenta para aproximadamente $1,7 \times 10^{-7}$ S/m para a amostra com 0,6 % de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e a partir desse valor diminui para $0,6 \times 10^{-7}$ (S/m) para a amostra de 1 % de dopante. Esse comportamento sugere uma relação com o aumento na concentração de dopante na matriz polimérica.

5.1.2 Medidas de UV-Vis e Fluorescência – PVDF/Ce(SO₄)₂.4H₂O

As medidas de absorção UV-Vis é uma ferramenta utilizada para o estudo da estrutura de bandas e propriedades eletrônicas dos polímeros dopados e não dopados. Dando valiosas informações sobre as transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução. A transição é direta quando o vetor de onda para os elétrons se mantém inalterada, mas no caso de transição indireta, ocorre a interação com uma vibração da estrutura (fônons). No presente trabalho as medidas de absorção UV-Vis foram realizadas para verificar a presença e os efeitos causados pela adição do Ce(SO₄)₂.4H₂O na matriz polimérica. Como pode ser observado (Figura 30), o espectro de absorbância do PVDF não apresenta uma banda de absorção bem definida acima de 200 nm. A amostra de Ce(SO₄)₂ apresenta picos de absorção em 225 nm, 240 nm e 320 nm, valores que estão próximos aos reportados na literatura. Basha e colaboradores identificaram um pico em 290 nm ao qual atribuíram a transição eletrônica 5d → 4f [82]. A adição de sulfato de cério provoca um aumento no pico de absorção normalizada do material, na região compreendida entre 210 e 400 nm até a concentração de 0,6 % de Ce(SO₄)₂ e uma diminuição no espectro de absorção para as concentrações de 0,8 % e 1,0 % para a mesma região. Da Figura 30 temos a identificação de dois picos de absorção sendo um em 250 e outro em 300 nm devido à adição do dopante. O comportamento apresentando pela absorção normalizada é o inverso do observado nas medidas de condutividade elétrica, em que este parâmetro aumenta até a concentração de 0,6 % de dopante adicionado e depois diminui para maiores concentrações. Do ponto de vista prático os resultados mostram uma mudança significativa no espectro de absorbância do PVDF causado pela adição do dopante.

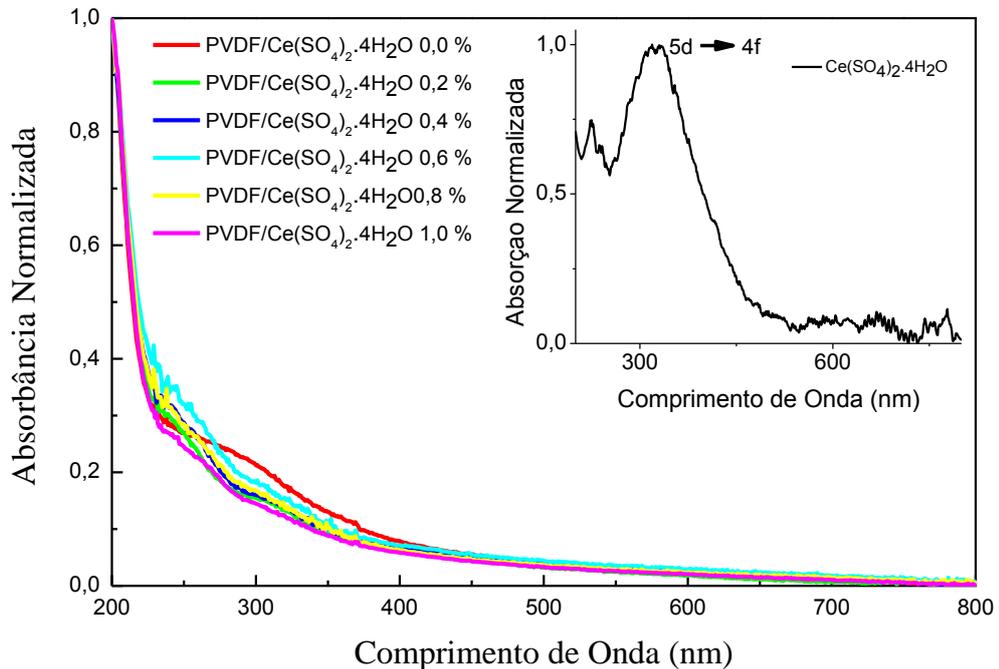


Figura 30 – Medidas de absorvância para as amostras de PVDF em função da concentração de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

As medidas de fluorescência foram realizadas para verificar a influência da adição de sulfato de cério na emissão natural do PVDF. Para um melhor entendimento dos efeitos causados pela adição de sulfato de cério na matriz polimérica, foi feito um gráfico apenas com as intensidades em função da concentração de dopante. Porém, sabe-se que interpretar as medidas da intensidade de fluorescência são difíceis de serem correlacionadas, pois a intensidade depende muito da quantidade de fluoróforos. Apesar das amostras em estudo possuírem aproximadamente a mesma espessura (60 μm) diferindo apenas em alguns décimos de micrômetros. Como pode ser observado na Figura 31, o PVDF sem dopante apresenta o valor de 500 para o pico de máxima fluorescência, ao adicionar a quantidade 0,2 % de dopante a intensidade diminui para aproximadamente 345 e à medida que aumenta a concentração do dopante a intensidade do pico aumenta para 1154 para a amostra de 0,8 % e

depois caindo para um valor de 670 para a amostra com 1,0 % de dopante. Esse comportamento apresentado nas medidas de fluorescência é o mesmo observado nas medidas de constante dielétrica sugerindo uma condição de saturação, onde a amostra começa a perder energia por processos não radiativos, fazendo com que a fluorescência diminua. Tal resultado é interessante do ponto de vista de aplicação óptica, fornece informações a respeito da quantidade máxima de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que pode ser adicionado na matriz de PVDF sem prejuízo as propriedades ópticas e elétricas.

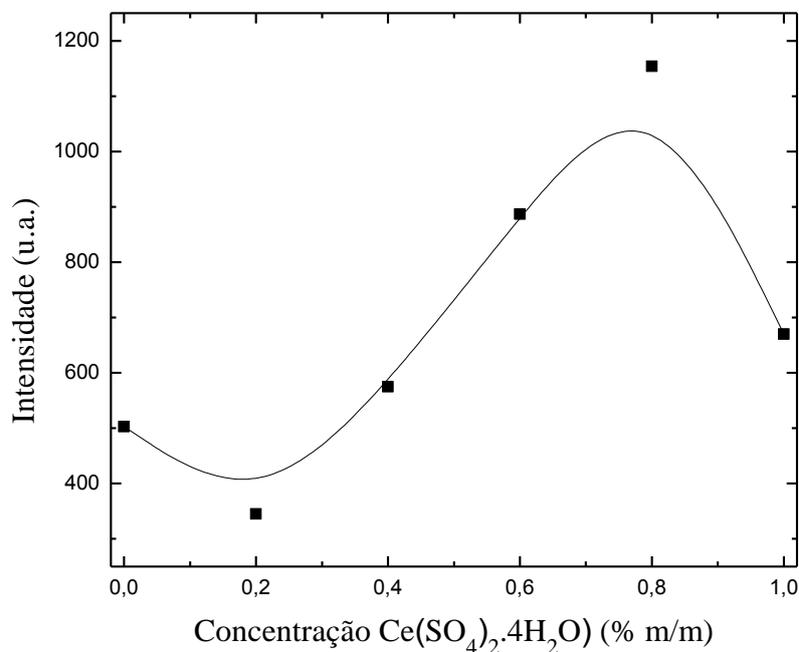


Figura 31 – Máximo de fluorescência do PVDF em função da concentração de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Os dados obtidos na Figura 32 mostra que a adição de sulfato de cério além de provocar um aumento de máximo na intensidade de fluorescência, também provoca um deslocamento do pico do PVDF puro de 531 nm para aproximadamente 503 nm para o PVDF/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,8 %.

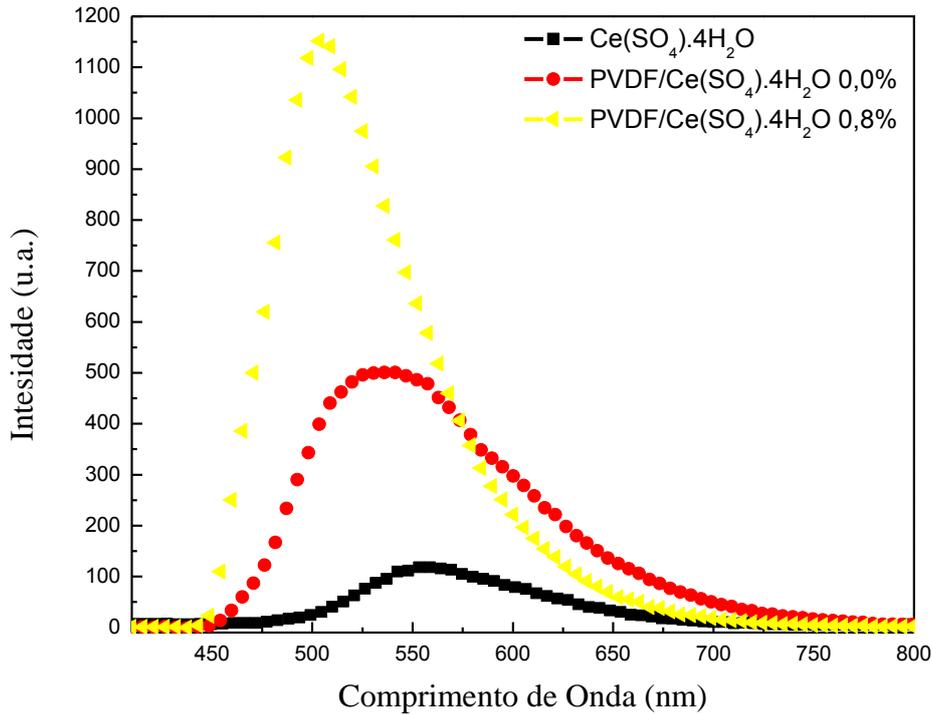


Figura 32 – Medidas de fluorescência para o $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, para a amostra de PVDF e PVDF/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,8%.

Para uma melhor correlação do deslocamento do pico de máxima intensidade de fluorescência para as amostras de PVDF os espectros de fluorescência foram normalizados e apresentados na figura 33. Como pode-se observar, a amostra de sulfato de cério apresenta uma largura de banda à meia altura da ordem de 95 nm com um pico máximo em 560 nm, efeito este que pode estar associado ao sulfato, uma vez que o Ce^{4+} (estado de oxidação do cério no composto) não apresenta fluorescência. Entretanto, a amostra de PVDF, apresenta uma largura de banda à meia altura em torno de 122 nm com um pico de intensidade máxima em 530 nm. Abdelaziz reporta na literatura que a banda de fluorescência observada em 550 nm para a amostra de PVDF/PMMA (polimetilmetacrilato) deve estar associada à rotação física do grupo polar ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$) do PVDF [83]. Na Figura 32 pode ser observado que à medida que aumenta a concentração do dopante na matriz polimérica, ocorre um deslocamento para a esquerda (região próxima do ciano) do pico de máxima intensidade, cujo

valor do deslocamento do pico, do PVDF não dopado em relação ao PVDF/Ce(SO₄)₂ 1,0 % foi de 28 nm. Para a amostra com 1,0 % foi observada uma largura da banda a meia altura de aproximadamente 82 nm com um máximo de intensidade em 502 nm. A partir das medidas de fluorescência pôde ser observado, que o Ce⁴⁺ mesmo não fluorescendo como sulfato produz mudanças significativas no espectro de fluorescência do PVDF. Os resultados experimentais indicam ainda, que novos estudos precisam ser realizados nas amostras de PVDF/Ce(SO₄)₂.4H₂O, para uma melhor compreensão dos efeitos intrínsecos a matriz e dopante pelo deslocamento nos picos de fluorescência.

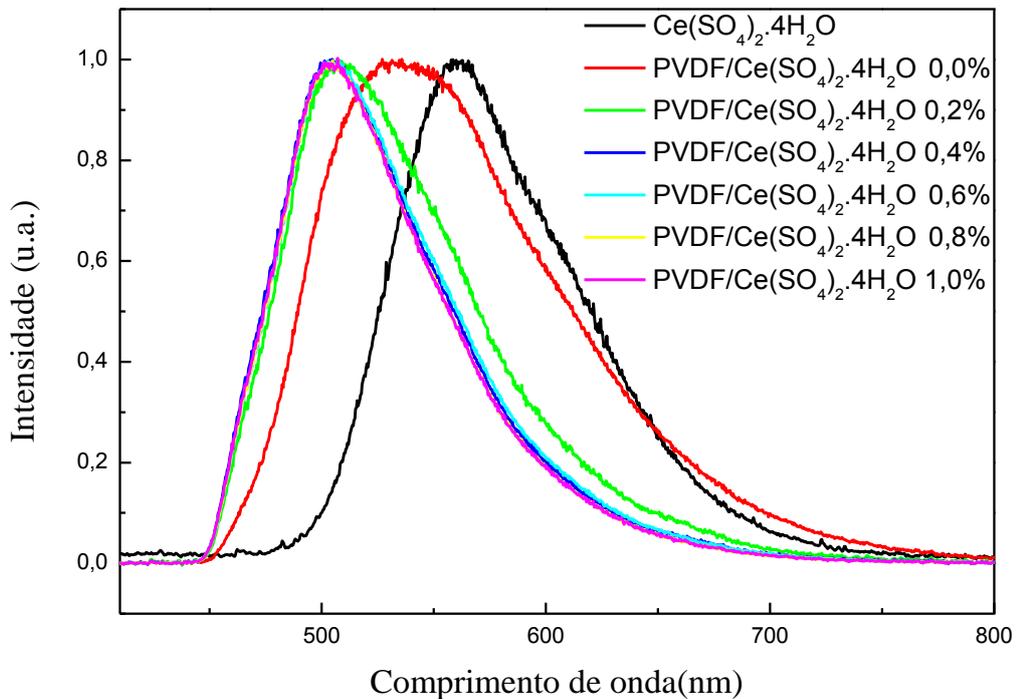


Figura 33 – Espectros de fluorescência normalizados para as amostras de Ce(SO₄)₂.4H₂O, PVDF e PVDF/ Ce(SO₄)₂.4H₂O em diferentes concentrações.

5.2 – Espectroscopia no Infravermelho – PVDF/CeCl₃.7H₂O

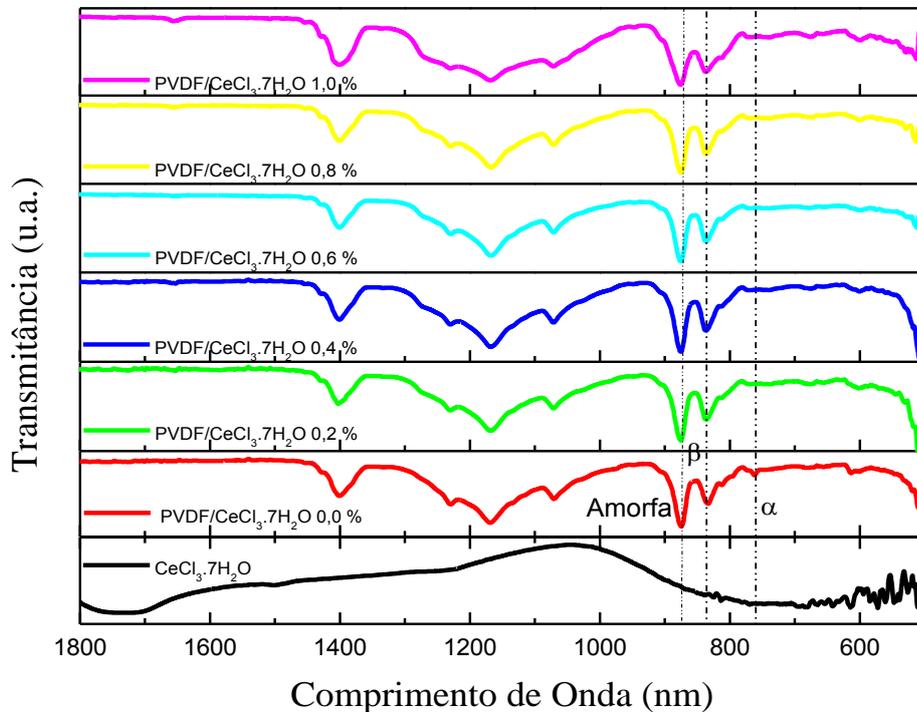


Figura 34 – Medidas de FT-IR das amostras de PVDF/CeCl₃.7H₂O nas concentrações de 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; e 1,0 % de cloreto de cério em massa respectivamente.

Como discutido anteriormente a adição do dopante na matriz polimérica pode produzir mudanças nas propriedades estruturais do material. Para verificação dessas mudanças foram realizadas medidas de FT-IR para as amostras de PVDF dopadas com CeCl₃.7H₂O nas concentrações de 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; e 1,0 % em massa. Abreviando-se para CeCl₃ para referir-se ao CeCl₃.7H₂O. Para verificação da influência do dopante nas fases do PVDF, foi utilizada a mesma metodologia das amostras de PVDF/Ce(SO₄)₂ [64,65]. Os resultados das porcentagens relativas de fase β com a adição de CeCl₃ induz um aumento da fase β relativa de 68% para 82 % até a concentração de 0,4 % de CeCl₃ adicionado e diminui para um valor de 54 % para a amostra de 1%. Com base nos resultados de FT-IR é possível sugerir que o aumento da concentração de CeCl₃ induz a diminuição da porcentagem relativa

de fase β em virtude da interação do dopante com a matriz polimérica conforme mostrado pela figura 35.

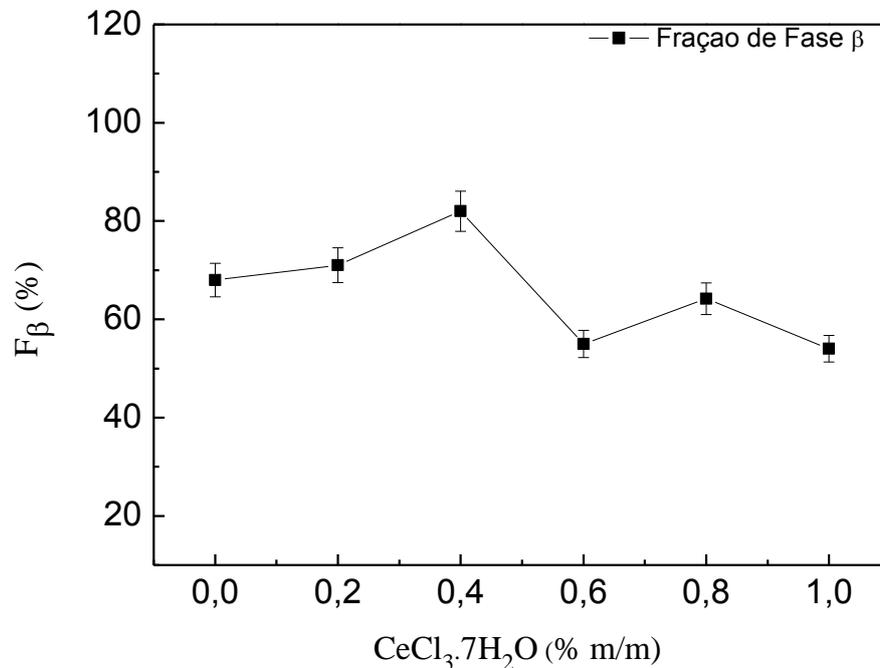


Figura 35 – Porcentagem de formação da fase beta em relação à alfa, em amostras de PVDF/CeCl₃7H₂O.

5.2.1 Medidas de Constante Dielétrica – PVDF/CeCl₃.7H₂O

Também foram realizadas medidas de ϵ' para verificação da influência do dopante nas propriedades elétricas do PVDF, a Figura 36, mostra os resultados obtidos de constante dielétrica para as amostras de PVDF/CeCl₃ em todas as concentrações em frequência de 18 KHz. E medidas complementares realizadas em 1 KHz cujos resultados estão apresentados na Figura 37. Como pode ser observado na Figura 37 (a), com a adição de cloreto de cério o valor da constante dielétrica sofre variação de 13,9 para 9,8 até a concentração de 0,4 % de CeCl₃ e após esta concentração concentrações ϵ' aumenta a um valor limite de 13,7 para a amostra com 1 % de CeCl₃. Contudo considerando-se um erro de

aproximadamente 5 % (como mostrado na barra de erro) pode-se afirmar com esse resultado que não houve variação no parâmetro medido desconsiderando a amostra de PVDF/CeCl₃ 0,4 %, principalmente em comparação a outras frequências (Figura 36). Para as medidas de constante dielétrica em função das fases (Figura 37 (b)) cristalinas e considerando o erro anterior, os valores obtidos indicam que ϵ' diminui em função da fase β relativa.

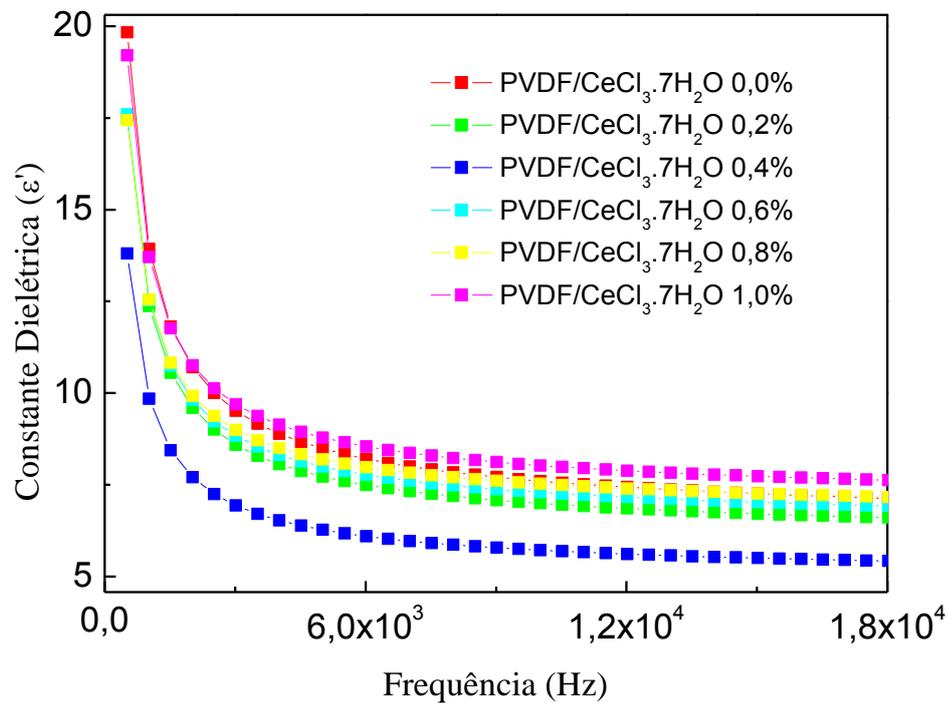


Figura 36 – Medidas de constante dielétrica para as amostras de PVDF em função da concentração e frequência até 18 KHz.

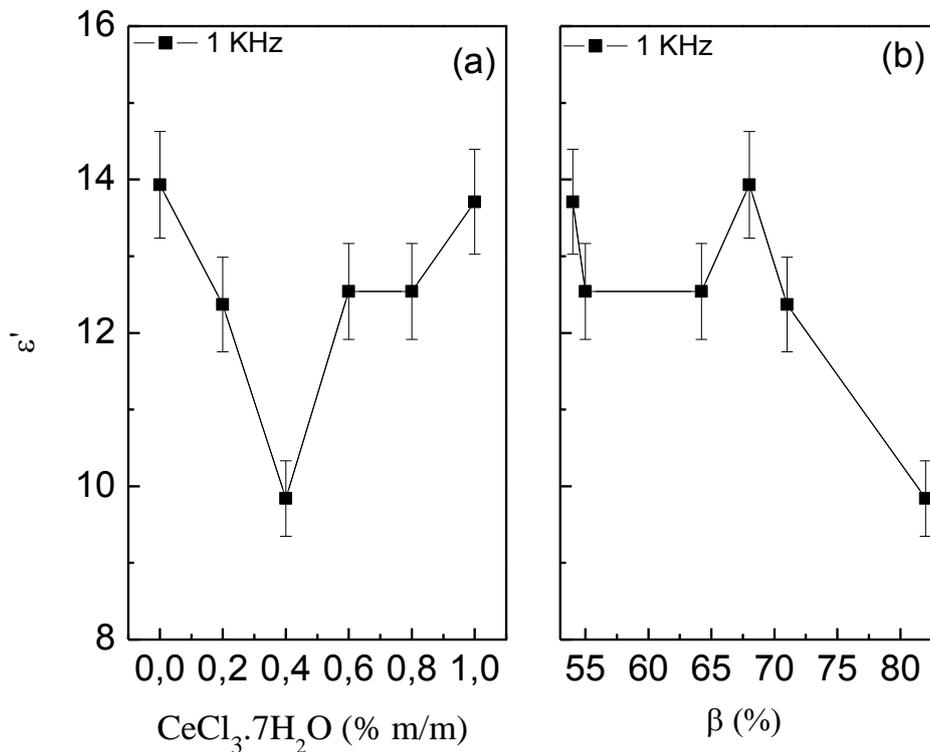


Figura 37 – Medidas de constante dielétrica em função da concentração de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (a) e em função da porcentagem relativa de fase β (b).

A condutividade elétrica das amostras de PVDF dopadas com CeCl_3 é mostrada na figura 38 (a), observando-se que à medida que aumenta a concentração de dopante o valor da condutividade elétrica diminui de 0,0 – 0,4% em função do CeCl_3 adicionado a matriz PVDF e que a partir de 0,4% o comportamento apresentado pelas amostras sugere um estado estacionário. No entanto, de acordo com os resultados apresentados pela figura 38 (b) a condutividade elétrica aumenta com o aumento da porcentagem de fase beta até um limite de 70% e para porcentagens maiores de fase beta o valor da condutividade elétrica diminui. Concluindo que os efeitos observados nos parâmetros elétricos são causados pela adição do dopante.

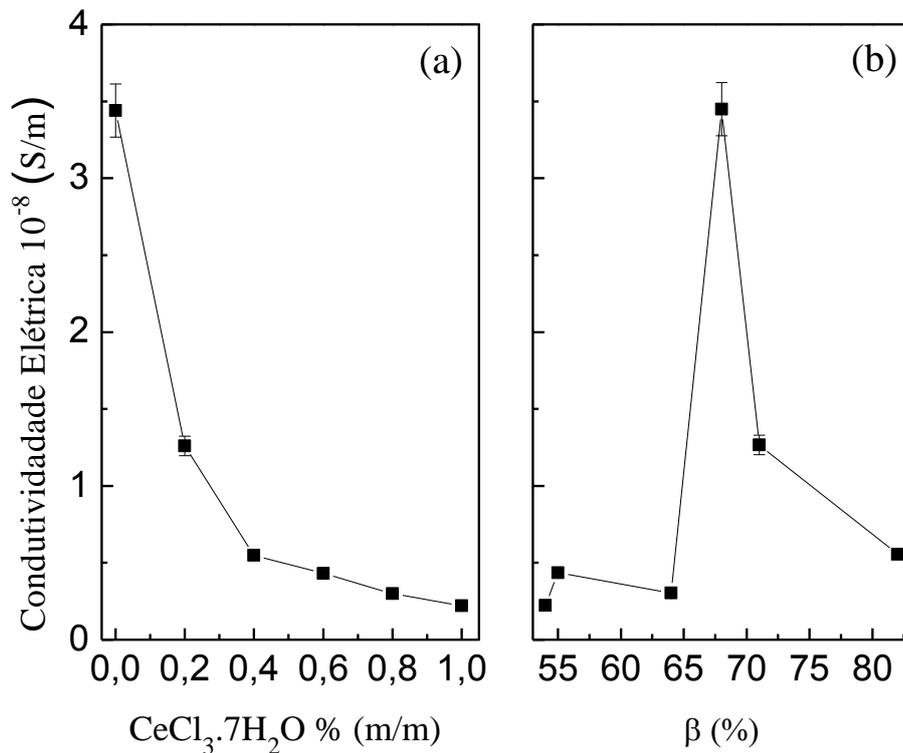


Figura 38 – Medidas de condutividade elétrica em função da concentração de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (a) e em função da porcentagem relativa de fase β (b).

5.2.2 Medidas de UV-Vis e Fluorescência – PVDF/ $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Esses resultados são apresentados na figura 39 em forma de espectro normalizados para amostras de PVDF dopadas com CeCl_3 . No espectro são observados dois picos de absorção em 253 e 303 nm que podem ser atribuídos ao Ce^{+3} e um terceiro pico atribuído ao Ce^{+4} [84,85]. Observa-se em relação a esses picos uma diminuição na absorção na região entre 200 e 600 nm. Inerentes aos resultados apresentados, pode ser observado a partir desse espectro que o dopante na matriz polimérica têm uma diminuição na absorção característica, semelhante aos resultados apresentados pela condutividade elétrica.

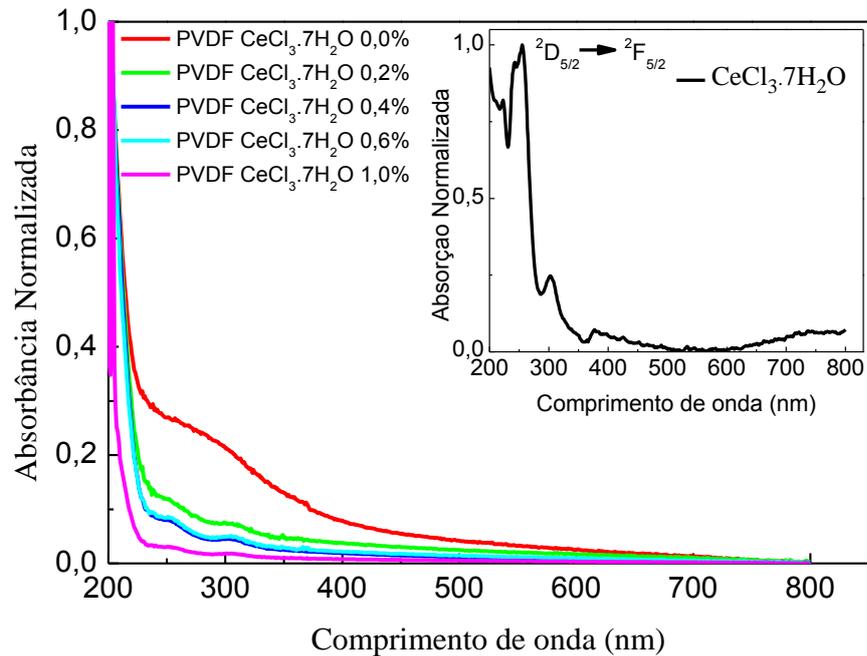


Figura 39 – Medidas de absorvância para as amostras de PVDF em função da concentração de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Na figura 40 são mostrados espectros de fluorescência normalizados para o CeCl_3 , no qual é possível observar três bandas características de fluorescência em 469, 557 e 596 nm. A adição de CeCl_3 na matriz polimérica aumenta a largura de banda a meia altura, em que esta passa de 98 para 121 nm aproximadamente. Além do alargamento da banda de fluorescência, o aumento na concentração do dopante provoca um deslocamento para a direita do pico de máxima intensidade do PVDF puro em aproximadamente 30 nm, até a concentração de 0,8 % de dopante adicionado, ao qual após esta concentração o comportamento observado é o mesmo da amostra sem dopante. Comportamento esse que pode estar associado a uma condição de saturação do material, onde a amostra começa a perder energia por processos não radiativos. Do ponto de vista de aplicação tecnológico a adição de CeCl_3 promove aumento da fluorescência natural do PVDF, os quais poderão ter

utilização em dispositivos para produção de luz branca, devido a ampla faixa de fluorescência na região visível do espectro eletromagnético.

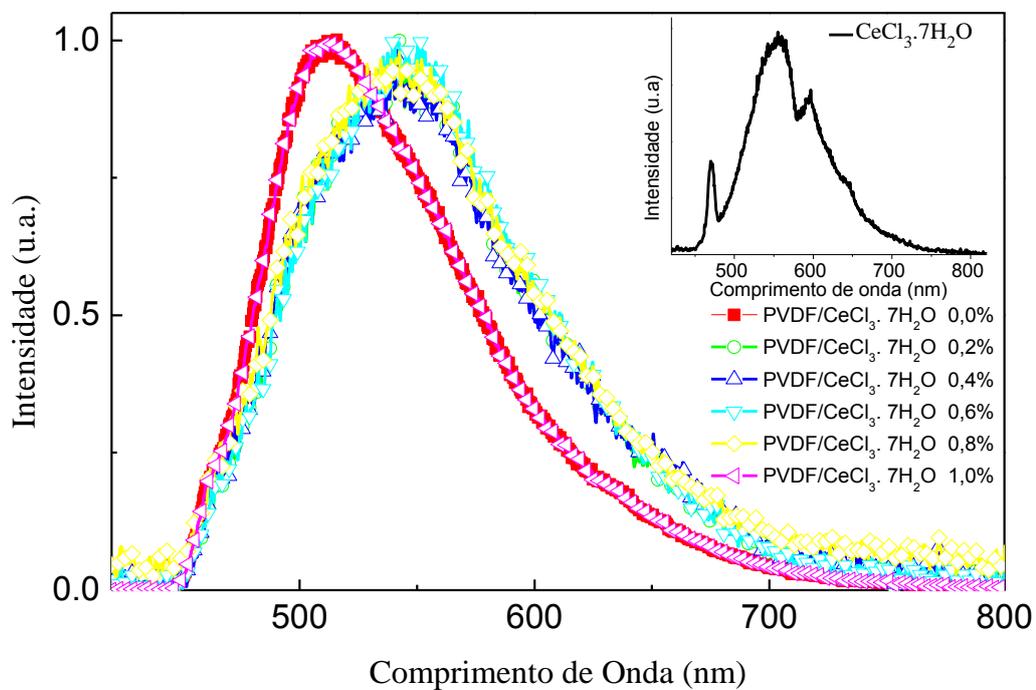


Figura 40 – Espectros de fluorescência normalizados para as amostras de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, de PVDF e PVDF/ $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em diferentes concentrações.

6. Conclusões

No presente trabalho foi realizada a obtenção e caracterização de amostras de PVDF dopadas com sulfato de cério e cloreto de cério com vistas a aplicações em dispositivos ópticos. Os resultados experimentais mostraram que a adição de sulfato de cério e a adição de cloreto de cério na matriz polimérica provocam mudanças significativas na porcentagem relativa de fase β das amostras de PVDF. Tendo em vista que as medidas de constante dielétrica mostraram comportamentos distintos para os dois dopantes estudados, aumentando em função da concentração de sulfato de cério até o limite de 0,8 % e diminuindo relação à concentração de cloreto de cério até o limite de 0,4%, indicando uma possível condição de saturação da matriz polimérica. Concomitantemente as medidas de condutividade elétrica e constante dielétrica apresentaram o mesmo comportamento para as amostras de PVDF dopadas com sulfato de cério e um comportamento de decréscimo no valor de condutividade elétrica para as amostras de PVDF dopadas com cloreto de cério. Através das medidas de absorção foi possível observar mudanças significativas na região compreendida entre 210 e 400 nm, tanto para as amostras com sulfato de cério quanto para as amostras com cloreto de cério. Em relação às medidas de fluorescência pode ser observado que o sulfato de cério desloca o pico de fluorescência para comprimentos de onda menor, além de diminuir a largura da banda de fluorescência a meia altura e mudar a intensidade de fluorescência, comportamento este que pode estar associado ao sulfato, uma vez que o Ce^{4+} não apresenta fluorescência. Também foi observado, que a adição de cloreto de cério desloca o pico de máxima fluorescência para comprimentos de onda maior, além de aumentar a largura de banda à meia altura, apresentando uma ampla faixa de fluorescência na região visível do espectro eletromagnético.

Em conclusão os resultados experimentais mostraram que as amostras de PVDF apresentaram resultados satisfatórios para serem utilizadas como hospedeiros para elementos terras raras com potencial de aplicação tecnológica. No entanto, estudos futuros precisam ser realizados com amostras de PVDF/Ce(SO₄)₂ e PVDF/CeCl₃ para uma melhor compreensão dos efeitos intrínsecos a matriz e dopante pelo deslocamento nos picos de fluorescência que essas amostras apresentam.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestão para continuidade deste trabalho, destacar-se-á os seguintes tópicos:

Realização de medidas TGA, DSC para o estudo dos processos de degradação que possam ocorrer nos compósitos com a temperatura.

Realização de medidas de MEV e raios X para uma caracterização mais detalhada da estrutura e morfologia destes compósitos.

Estes estudos contribuirão para verificar a viabilidade da produção de filmes auto-sustentáveis, e que possam apresentar maior grau de cristalinidade da matriz polimérica.

Produção Científica

1 – “Optimized Conditions of Crystallization in Solution for Obtaining β Phase Films of Poly (Vinylidene Fluoride)” (2011). SALMAZZO, G. R.; AMORIM, M. J. R.; FALCÃO, E. A.; CAIRES, A. R. L.; BOTERO, E. R. Trabalho apresentado no 10º SBPMaT.

2 – “Synthesis and Characterization of Polyvinilidene Fluoride (PVDF) Cerium Sulfate” (2011). AMORIM, M. J. R.; SALMAZZO, G. R.; FALCÃO, E. A.; CAIRES, A. R. L.; BOTERO, E. R. Trabalho apresentado no Internation Network for Advanced Multifunctional Materials.

3 – “Improvement in the Fluorescence Spectrum of the PVDF by Cerium Addition” (2013). AGUIAR, L. W.; AMORIM, M. J. R.; CAIRES, A. R. L.; BOTERO, E. R.; DOMINGUES, N. L. C.; CARVALHO, C. T.; FALCÃO, E. A. Trabalho apresentado no XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada.

4 – “Synthesis and Characterization of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Cerium Doped” (2012). FALCÃO, E. A.; AMORIM, M. J. R.; BOTERO, E. R.; CAIRES, A. R. L.; DOMINGUES, N. L. C.; RINALDI, A. W. ; CARVALHO, C. T. Trabalho apresentado no MS&T'2012 - The Materials Science and Technology Conference, Pittsburgh.

Referências

1. FALCÃO, E. A. **Determinação das Propriedades Ópticas e Térmicas de Vidros Teluretos e da Cerâmica Ferroelétrica PLZT em Função da Temperatura e do Campo Elétrico Externo**, Maringá, 2006. Tese (Doutoramento em Ciências) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá.
2. CANEVAROLO, J. S. V. **Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2004.
3. KAWAI, H. The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride) **Journal of Applied Physics**, vol. 8, p. 975, 1969.
4. GREGORIO, J. R.; BORGES, D. S. Effect of Crystallization Rate on the Formation of the Polymorphs of Solution Cast Poly(Vinylidene Fluoride). **Journal of Applied Polymer**, vol. 49, n. 18, p. 4009-4016, 2008.
5. GREGORIO, J. R. Influência das Condições de Cristalização na Morfologia de Filmes de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 20-27, 1993.
6. DAVIES, G. T.; BROADHURST, M. G.; MCKINNEY, J. E.; COLLINS, R. E., **Journal of Applied Physics**. vol. 49, n.10, p. 4992, 1978.
7. KOCHERVINSKII, V. V. Piezoelectricity in Crystallizing Ferroelectric Polymers: Poly(vinylidene fluoride) and Its Copolymers (A Review). **Crystallography Reports**, vol. 48, n. 4, p. 649-675, 2003.
8. FUKADA, E. History and Recent Progress in Piezoelectric Polymers. **IEEE Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control Society**, vol. 47, n. 6, p. 1277-1290, 2000.
9. FUKADA, E.; FURUKAWA, T. Piezoelectricity and Ferroelectricity in Polyvinylidene Fluoride. **Ultrasonics**, vol. 19, n. 1, p. 31-39, 1981.

10. CALLISTER, J. W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2007.
11. PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. 1. ed. São Paulo: Hemus, 2007.
12. CHUNHUA, X.; RUNPING, J.; CHUNFA, O.; XIA, W.; GUOYING, Y. Preparation and Optical Properties of Poly(Vinylidene Difluoride)/(Y_{0.97}Eu_{0.03})₂O₃ rare-earth nanocomposite. **Optics Letters**, vol. 6, p. 763-766, 2008.
13. JUSTEL T.; NIKOL H.; RONDA C. **New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays**. *Angew. Chemie Int.* vol. 37, p. 3084, 1998.
14. STEVENS, M. P. **Polymer Chemistry: An introduction**. New York: Oxford University Press, 1999.
15. YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **Introduction to Polymers**. 2. ed, London: Chapman & Hall, 1994.
16. MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2. ed., São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1999.
17. NICHOLSON, J. W. **The Chemistry of Polymers**, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1994.
18. HEEGER, J. A. **Journal of Applied Physics**, vol. 105, p. 8475-8491, 2001.
19. MUNK, P. **Introduction to Macromolecular Science**, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1989.
20. ODIAN, G. **Principles of Polimerization**. 3. ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1991.

21. HIPPEL, A. R. V. **Dielectrics Materials and Applications**, London: Chapman & Hall, 1955.
22. KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8. Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006.
23. LEWIS T. J. **The Piezoelectric Effect**. In: Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), p. 717-720, Nashville, 2005.
24. SALMAZZO, G. R. **Síntese e Caracterização de Compósitos Ferroelétricos à Base de Poli (Fluoreto de Vinilideno)/(Pb, La)(Zr, Ti)O₃ e Poli (Fluoreto de Vinilideno)/BaTiO₃**. Dourados, 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados.
25. WONG, C. K.; SHIN, F. G. Effect of Electrical Conductivity on Poling and the Dielectric, Pyroelectric and Piezoelectric Properties of Ferroelectric 0-3 Composites. **Journal of Materials Science**, vol. 41, n. 1, p. 229-249, 2006.
26. FURUKAWA, T. Piezoelectricity and Piroelectricity in Polymers. **IEEE Transactions on Electrical Insolation**, Wako, vol. 24, n. 3, p. 375-394, 1989.
27. MANO, E. B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**, São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1991.
28. BERGMAN, J. G.; MCFEE, J. K.; CRANE, G. R. **Journal of Applied Physics**, vol.18, p. 203, 1971.
29. NAKAMURA, K.; WADA, Y. **Journal of Applied Polymer**, Sci. A- 29, p. 161, 1971.
30. SESSLER, G. M.; WEST, J. E. Applications, In SESSLER, G. M.; BROADHURST, M. G. **Electrets**, 2. ed., Berlin: Springer, 1987.
31. NALWA, H. S. **Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics, and Applications**, New York: Marcel Decker, 1995.

32. ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4. ed., New York: John Wiley & Sons, 2004.
33. DROBNY, J.G. **Technology of Fluoropolymers**. 2. ed., Boca Raton, 2009.
34. LOVINGER, A. J. **Poly(Vinylidene Fluoride)**, In BASSET, D. C. *Developments in Crystalline Polymers-1*, 1982.
35. BROADHURST, M. G.; DAVIS, G. T. **Piezo and Pyroelectric Properties**, In SESSLER, G. M.; BROADHURST, M. G. Berlin: Springer, 1987.
36. ELLIOTT, S. R. **Physics of Amorphous Materials**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons; Longman Scientific & Technical, 1990.
37. ULMAN, A. **An Introduction to Ultrathin Organic Film: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly**. Academic Press: San Diego, 1991.
38. MICHAEL, P. C. **Langmuir-Blodgett Films: An introduction**. Cambridge University Press: New York, 1996.
39. HASEGAWA, R.; TAKAHASHI, Y.; CHATANI, Y; TADOKORO, H. **Journal of Applied Polymer**, vol.3, p. 600, 1972.
40. HASEGAWA, R.; KOBAYASHI, M.; TADOKORO, H. **Journal of Applied Polymer**, vol. 3, p. 591, 1972.
41. LOVINGER, A. J. In: BASSET, D.C. **Developments in Crystalline polymers**, London: Applied Science, p. 196-273, 1982.
42. LI-YING, T.; XIA, H.; O-BIN; XIAO-ZHEN, T. Study on Morphology Behavior of PVDF-Based Electrolytes. **Journal of Applied Polymer**, vol. 92, p. 3839– 3842, 2004.

43. NAEGELE, D.; YOON, D.Y.; BROADHURST, M.G. Formation of a New Crystal Form of Poly (vinylidene fluoride) under Electric Field. **Macromolecules**. vol. 11, p. 1297–1298, 1978.
44. WELTER, C. **Comportamento Relaxor de Polímeros Ferroelétricos Submetidos a Radiações Eletromagnéticas**, Belo Horizonte, 2008. Tese (Doutoramento em Física) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais.
45. STECKL, A. J.; ZAVADA, J. M. **MRS Bulletin**, vol. 16, 1999.
46. MAESTRO, P. **Materiais “Today and Tomorrow”**, Rhône-Poulenc: Paris, 1991
47. Greenwood, N. M.; Earnshaw, A.; **Chemistry of the Elements**, Pergamon Press: Great Britain, 1984.
48. SZABADVARY, F. Im **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**; GSCHNEIDNER, Jr. K. A.; EYRING, L. Elsevier: Amsterdam, 1988.
49. MOELLER, T.; **The Chemistry of the Lanthanides**, Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry; Pergamon Press: New York, 1975.
50. PUCHE, R. S.; CARO, P.; **Rare Earths - Cursos de Verano de El Escorial**, Editorial Complutense: Madrid, 1998.
51. KILBOUR, B. T.; **A Lanthanide Lanthology**, Molycorp, Inc., White Plains: New York, 1993.
52. MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C.; **Química Nova**, vol. 28, p.11, 2005.
53. CARRIJO, R. M. C.; ROMERO, J. R.; **Química Nova**, vol. 23, p. 331, 2000.
54. GARNER, J. P.; HEPPELL, P. S. J.; **Burns**, vol. 31, p. 539, 2005.

55. VICENTINI, G.; ZINNER, L. B.; Carvalho, L. R. F.; **Folheto - Produção e Aplicações das Terras Raras**, São Paulo, 1980.
56. ABRÃO, A.; **Química e Tecnologia das Terras-Raras**, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 1994.
57. WANG Y. H.; ZHANG, J. C.; **Fuel**, vol. 84, p. 1926, 2005.
58. TANG, L. C.; YANG, T. G.; **Journal Chemistry physics**, vol. 1, p.18. 1995.
59. CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. LTC: Rio de Janeiro, 2002.
60. KOMAMENI, S. **Nanocomposites**. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 2, p. 1219, 1992.
61. GANG, X.; CHIEN, C.L. **Giant Magnetic Coercivity and Percolation Effects in Granular Fe-(SiO₂) Solids**. *Applied Physics Letters* vol. 51, p. 1280, 1987.
62. DAGANI, R. **Putting the " Nano" Into Composites**. *Chemical & Engineering News* vol. 7, p. 25, 1999.
63. SANCHEZ, C.; JULIAN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. **Applications of Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites**. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, p. 3559, 2005.
64. SANCHEZ, C.; ARRIBART, H.; GUILLE, M.M.V. **Biomimetism and Bioinspiration as Tools for the Design of Innovative Materials and Systems**. *Nature Materials*, vol. 4, p. 277, 2005.
65. GÓMEZ-ROMERO, P. **Hybrid Organic-Inorganic Materials-in Search of Synergic Activity**. *Advanced Materials*, vol. 13, p. 163, 2001.

66. MAMMERI, F.; LE BOURHIS, E.; ROSES, L.; SANCHEZ, C. **Mechanical properties of hybrid organic–inorganic materials**. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, p. 3787, 2005.
67. ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. **Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials**. *Materials Science & Engineering R-Reports*, vol. 28, p.1, 2000.
68. SALIMI, A.; YOUSEFI, A. A. Analysis Method: FTIR Studies of β -phase Crystal Formation in Stretched PVDF Films. **Polymer Testing**, vol. 22, p. 699-704, 2003.
69. SALIMI, A.; YOUSEFI, A. A. Conformational Changes and Phase Transformation Mechanisms in PVDF Solution-Cast Films. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, vol. 42, p. 3487–3495, 2004.
70. LAKOWICZ, J. R.; GRZYCZYNSKI, I. In **Topics in Fluorescence Spectroscopy**, vol. 1, LAKOWICZ, J. R. Plenum Press: New York, 1991.
71. DONALD, J. R. **“Impedance Spectroscopy – Emphasizing solid materials and system”** John Wiley & Sons, 1987.
72. BACHMANN, M. A.; LANDO, J. B. A Reexamination of the Crystal Structure of Phase II of Poly (vinylidene fluoride). **Macromolecules**, vol. 14, p. 40-46, 1981.
73. COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; GREGORIO, JR., R. Caracterização de Filmes de PVDF- β Obtidos por Diferentes Técnicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, n. 3, p. 183-189, 2009.
74. TASHIRO, K.; KOBAYASHI, M.; TADOKORO, H. Vibrational Spectra and Disorder Transition of Poly (vinylidene fluoride) Form III. **Macromolecules**, vol. 14, n. 6, p. 1757-1764, 1981.

75. BORMASHENKI, Y. Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation. **Polymer Testing**, vol. 23, p. 791-796, 2004.
76. GREGORIO, J.; CESTARI, M. Effect of crystallization on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). **Journal of Applied Polymer**, vol. 32, p. 859, 1994.
77. SHIGEYOSHI, O.; TADADA, K. Electrical properties of form III poly(vinylidene fluoride). **Ferroelectrics**, vol. 32, p. 1-11, 1981.
78. CAMPOS, J. S. C.; SANTARINE, G. **Eclética. Química**, Vol. 22, São Paulo, 1997.
79. ROZANA, M. D.; ARSHAD, A. N.; WAHID, M. H.; HABIBAH, Z.; ISMAIL, L. N.; SARIP, M. N.; RUSOP, M. Dielectric constant of PVDF/MgO nanocomposites thin films; **IEEE Symposium on Business, Engineering and Industrial Applications**, p. 18-22, 2012.
80. ROBERT, R.; KOWALSKI, E. L.; GOMES, D. M. G. Corrente de absorção e reabsorção em dielétricos, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Vol. 30, p. 3307, 2008.
81. MATTOSO, L. H. C. **Síntese, Caracterização e Processamento de Polianilina e seus Derivados**. São Carlos, 1993. Tese (Doutoramento em Ciências dos Materiais) - Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.
82. BASHA, M. A. F. Spectroscopic, Magnetic, and Optical Characterization of Nanocomposite Films of Polyvinylpyrrolidone Doped with Cerium Disulphate; **Journal of Applied Polymer**, Vol. 122, p. 2121–2129, 2011.
83. ABDELAZIZ, M. Investigations on optical and dielectric properties of PVDF/PMMA blend doped with mixed samarium and nickel chlorides; **Journal of Materials**, 2013.
84. JACKSON, S, Photoionization of Ce^{3+} . **Journal Chemistry Physics**. Vol. 35, p. 844, 1961.

85. VABSON, G. B. **Caracterização de Sistemas Vítreos Baseados no Formador B_2O_3 e P_2O_5 Dopados com CeO_2** . Ilha Solteira, 2006. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho.