



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

Caracterização Espectroscópica do Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)
Dopado com Eu_2O_3 , com Ligante 2-Aminoteraftalato (AMT) e com
Complexo AMT/ Eu_2O_3 .

Mestranda: Marileide Soares da Silva

Orientador: Dr. Evaristo Alexandre Falcão

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

2015
Dourados – MS

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

S586c Silva, Marileide Soares da

Caracterização espectroscópica do polifluoreto de vinilideno (PVDF) dopado com Eu_2O_3 , com ligante 2-aminoteraftalato (AMT) e com complexo AMT/ Eu_2O_3 . / Marileide Soares da Silva – Dourados: UFGD, 2015.

69f. il.

Orientador(a): Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão.

Dissertação (Mestrado em Química) FCET, Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia – Universidade Federal da Grande Dourados.

1. Materiais luminescentes. 2. Polifluoreto de vinilideno. 3. Aminoteraftalato e európio. I. Título.

CDD – 540

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.

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



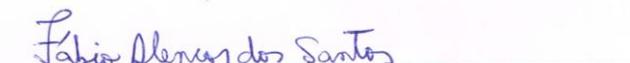
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Caracterização Espectroscópica do Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) Dopado com Eu_2O_3 , com Ligante 2-Aminoteraftalato (AMT) e com Complexo AMT/ Eu_2O_3 ", de autoria de Marileide Soares da Silva, 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. Fábio Alencar dos Santos
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 30 de março de 2015

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, o criador e mantenedor de toda vida, saúde e sabedoria.

Ao Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão, meu orientador, que acreditou em mim e me ajudou a chegar até o fim.

Aos meus amados pais, Ariston Soares da Silva e Marizate Maria da Silva, que sempre me apoiaram e deram o suporte para que eu continuasse.

Aos demais familiares e amigos, por entenderem minhas ausências.

Ao Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero e Prof. Fábio Alencar dos Santos, que fizeram parte desta caminhada.

Ao Prof. Dr. Cláudio T. de Carvalho que forneceu parte do material necessário para nosso trabalho.

Aos Professores constituintes da banca examinadora.

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

Aos amigos e companheiros de jornada Laís Weber Aguiar, Rafael Aparecido Ciola Amoresi e Brunna Charlla Feitosa Farinelli com os quais pude aprender muito.

Aos demais amigos e colegas do grupo de óptica aplicada-GOA, pelos momentos e conhecimentos compartilhados.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, estiveram presentes e contribuíram para a realização deste trabalho.

E as agências de fomento Fundect/Capes (processo nº 010/2013) e CNPQ (processo nº 483683/2010-8), pelo apoio financeiro.

Muito Obrigada!

RESUMO

O crescente desenvolvimento tecnológico tem impulsionado as pesquisas relacionadas a preparação e caracterização de novos materiais. Entre esses são encontrados os materiais poliméricos, que apresentam alta resistência química e mecânica, estabilidade térmica, facilidade de processamento, entre outras, com destaque na indústria mecânica, química, eletrônica e alimentícias. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo a síntese e o estudo das características espectroscópicas dos filmes de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) dopados com o óxido de európio (Eu_2O_3), com o ligante 2-aminoteraftalato (AMT) e o com o complexo deste ligante com o metal (AMT/ Eu_2O_3), como função da concentração. Para a síntese destes materiais foi utilizado o método de cristalização em solução. A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para calcular a porcentagem relativa de fase β nos filmes. A absorção e emissão relativa das amostras foram medidas através das técnicas de espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia de fluorescência, respectivamente. Os espectros de absorção permitiram observar a maior absortividade do ligante. E os espectros de emissão permitiram observar a emissão característica do európio no espectro dos filmes PVDF/ Eu_2O_3 , o alargamento da banda de emissão dos ligantes devido a presença da forma ácida e salina em ambos, e o deslocamento do pico de emissão dos filmes de PVDF/AMT/ Eu_2O_3 , para a região do espectro eletromagnético do verde para o azul, atribuído à interação do complexo com a matriz polimérica e o solvente. Portanto, este material apresenta características para potencial aplicabilidade em dispositivos ópticos e fotônicos.

Palavras-chave: Materiais Luminescentes, Polifluoreto de Vinilideno, Aminoteraftalato e Európio.

ABSTRACT

The growing technological development has driven research related to preparation and characterization of new materials. Among these are found polymeric materials, which have high chemical and mechanical resistance, thermal stability, easy of processing, among others, with emphasis on mechanical, chemical, electronics and food industry. Thus, this study aimed to the synthesis and study of the characteristics of polyvinylidene fluoride (PVDF) film doped with europium oxide (Eu_2O_3), with 2-aminoterephthalate binder (AMT) and with the complex this binder added to metal ($\text{AMT}/\text{Eu}_2\text{O}_3$), as a function of concentration. For the synthesis of these materials was used crystallization in solution method. The relative absorption and emission of the samples were measured by the absorption spectroscopic techniques ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy and fluorescence, respectively. The absorption spectra enabled to identify the higher absorptivity of the binder. And the emission spectra allowed to observe the characteristic emission of europium in the spectrum of $\text{PVDF}/\text{Eu}_2\text{O}_3$ movies, the enlargement of the emission band of the binders due to the presence of the acid and salt form on both, and the displacement of the peak emission of $\text{PVDF}/\text{AMT}/\text{Eu}_2\text{O}_3$ films, in the region of the electromagnetic spectrum from green to blue, attributed to the interaction of the complex with the polymer matrix and solvent. Therefore, this material has characteristics for potential applications in optical and photonic devices.

Keywords: Luminescent materials, Polyvinylidene Fluoride, Aminoteraphthalate and Europium.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Os esferulitos e os cristalitos lamelares (em destaque) [adaptado da referência 25]..... p.24
- Figura 2.** Representação das cadeias e células unitárias das fases α (a), β (b), γ (c), e δ (d) [adaptado da referência 7 e 37]..... p.25
- Figura 3.** Mecanismos de luminescência [adaptado da referência 48]..... p.29
- Figura 4.** Ilustração dos *spins* dos elétrons no estado fundamental *singlete* (a), estado excitado *singlete* (b) e estado excitado *tripleto* (c)..... p.30
- Figura 5.** Espectro de absorção do óxido de európio (linha tracejada) e de uma mistura de terras-raras (linha cheia) [adaptado da referência 15]..... p.31
- Figura 6.** Diagrama de energia do Eu^{3+} das possíveis transições do európio [adaptado da referência 50]..... p.32
- Figura 7.** Fórmula estrutural do AMT..... p.33
- Figura 8.** Espectro de fluorescência do ligante AMT, excitado a 405nm [adaptado da referência 18]..... p.34
- Figura 9.** Espectro de fluorescência do complexo AMT/ Eu_2O_3 , excitado a 405nm [adaptado da referência 17]..... p.34
- Figura 10.** Esquema da fórmula estrutural do complexo $\text{Eu}_2(\text{AMT})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ p.35
- Figura 11.** Esquema estrutural do complexo $\text{Eu}_2(\text{AMT})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [adaptado da referência 21]..... p.36
- Figura 12.** Fotoluminescência do $\text{Eu}_2(\text{AMT})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, em estado sólido, a temperatura ambiente e, em destaque, a 196°C (77K), excitados a 300nm [Adaptado da referência 21]..... p.37
- Figura 13.** Relação entre os estados excitados dos ligantes e os estados excitados dos íons Eu^{3+} ou Tb^{3+} : acetilacetona (1); ácido benzóico (2); ácido salicílico (3); trifluoro acetilacetona (4); hexafluoroacetilacetona (5); benzoiacetona (6); benzoi-trifluoroacteno (7); dibenzoiacetona (8) e tenoi-trifluoroacetona (9) [adaptado da referência 47]..... p.38

| | |
|---|------|
| Figura 14. Espectro de absorção do filme de PVDF/Eu(III)(NO ₃) ₃ (<i>o</i> -Phenanthroline) ₂ [Adaptado da referência 48]..... | p.38 |
| Figura 15. Espectro de emissão do filme de PVDF/Eu(III)(NO ₃) ₃ (<i>o</i> -Phenanthroline) ₂ , excitado a 355nm [Adaptado da referência 58]..... | p.39 |
| Figura 16. Diagrama ilustrativo da sequência de passos empregados na síntese das amostras..... | p.42 |
| Figura 17. Espectro no FT-IR de Eu ₂ O ₃ , do complexo AMT/Eu ₂ O ₃ , e dos filmes de PVDF (0%), PVDF/HAMT (1%), PVDF/AMT (1%), PVDF/Eu ₂ O ₃ (1%) e PVDF/AMT/Eu ₂ O ₃ (1%)..... | p.45 |
| Figura 18. Espectros de absorção do DMF, dos ligantes e do complexo..... | p.47 |
| Figura 19. Espectro no UV-Vis da solução de Eu ₂ O ₃ | p.48 |
| Figura 20. Espectro no UV-Vis dos filmes de PVDF/Eu ₂ O ₃ | p.49 |
| Figura 21. Espectro de UV-Vis dos filmes de PVDF/HAMT..... | p.50 |
| Figura 22. Espectro de UV-Vis dos filmes de PVDF/AMT..... | p.50 |
| Figura 23. Espectro de UV-Vis dos filmes de PVDF/AMT/Eu ₂ O ₃ | p.51 |
| Figura 24. Espectro de fluorescência do solvente DMF..... | p.52 |
| Figura 25. Espectro de fluorescência 3D do HAMT..... | p.52 |
| Figura 26. Espectro de fluorescência 3D do AMT..... | p.53 |
| Figura 27. Espectro de fluorescência do HAMT e do sal AMT, excitados em 405nm..... | p.54 |
| Figura 28. Espectro de fluorescência 3D do AMT/Eu ₂ O ₃ | p.54 |

Figura 29. Espectro de fluorescência dos filmes de PVDF/Eu₂O₃, excitados em 405nm... p.55

Figura 30. Espectro de fluorescência filmes de PVDF/HAMT, excitados em 405nm..... p.56

Figura 31. Espectro de fluorescência filmes de PVDF/AMT, excitados em 405nm..... p.57

Figura 32. Espectro de fluorescência filmes de PVDF/AMT/Eu₂O₃, excitados em 40nm.. p.58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comprimento de onda característicos das fases α e β , entre 500 e 1000 cm^{-1} p.27

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|--------------------|--|
| AMT: | Sal 2-aminoteraftalato de sódio. |
| ATR: | Attenuated Total Reflectance. |
| DMF: | Dimetilformamida. |
| DR-X: | Drifração por Raio-X. |
| Eu ³⁺ : | Európio trivalente. |
| Fase α : | Fase alfa. |
| Fase β : | Fase beta. |
| Fase γ : | Fase gama. |
| HAMT: | Ácido 2-aminoteraftalato. |
| m/m: | massa/massa. |
| MEV: | Microscopia Eletrônica de Varredura. |
| FT-IR: | Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier. |
| PVDF: | Polifluoreto de vinilideno. |
| TG-DTA: | Termogravimetria. |
| UV-Vis: | Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível. |

SUMÁRIO:

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 1. | Introdução..... | 21 |
| 1.1. | Objetivos..... | 22 |
| 1.1.1. | Objetivos gerais..... | 22 |
| 1.1.2. | Objetivos específicos..... | 22 |
| 2. | Fundamentação Teórica..... | 23 |
| 2.1. | Materiais poliméricos e o polifluoreto de Vinilideno (PVDF) | 23 |
| 2.2. | Os elementos terras-raras e o Európio..... | 27 |
| 2.3. | Os Materiais Luminescentes | 28 |
| 2.4. | O Ligante 2-Aminoteraftalato..... | 33 |
| 3. | Materiais e Métodos..... | 41 |
| 3.1 | Materiais..... | 41 |
| 3.2 | Síntese..... | 41 |
| 3.3 | Métodos de análise..... | 42 |
| 4. | Resultados e Discussões..... | 45 |
| 4.1. | Caracterização por FT-IR..... | 45 |
| 4.2. | Caracterização por UV-Vis..... | 46 |
| 4.3. | Caracterização por espectroscopia de fluorescência..... | 51 |
| 5. | Conclusões..... | 59 |
| 6. | Perspectivas Futuras..... | 61 |
| 7. | Referências..... | 63 |

1. INTRODUÇÃO

Devido a crescente busca por dispositivos que possam ser utilizados em aplicações tecnológicas, novos materiais têm sido desenvolvidos atualmente, a partir de polímeros como o poliacetileno, a polianilina (PANI), o polipirrol, o politiofeno, o poli(p-fenileno), o poli p-fenileno vinileno (PPV), o polifluoreto de vinilideno (PVDF), entre outros [1-9].

Entre esses polímeros, o PVDF tem se destacado por apresentar boas propriedades mecânicas, fácil processabilidade, estabilidade térmica, resistência química, resistência à abrasão, flexibilidade, além de apresentar piro e piezoeletricidade, o que tem atraído à atenção de indústrias elétrica e eletro-eletrônicas, especialmente na produção de isoladores, chaves elétricas, filtros, eletrólito para baterias, estrutura de apoio na regeneração de tecidos cardiovasculares, dispositivos nanoeletrônicos, sensores e também como dispositivos optoeletrônicos [10-14]. Nesse sentido, no presente trabalho foi realizado o estudo das propriedades espectroscópicas de filmes poliméricos de PVDF dopados com európio.

A escolha do európio se deu pelo fato dele estar entre os lantanídeos que apresentam características de luminescência na região visível do espectro eletromagnético, com aplicações na produção de televisores, monitor de computadores, dispositivos LEDs, fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, tintas, vernizes, marcadores ópticos luminescentes, etc. [15-18]. Mas, apesar destas características, o európio possui uma baixa absorvidade, fazendo com que em alguns casos seja utilizado um ligante que possa promover a transferência de energia para o íon terra rara. Sendo assim, neste trabalho também foram estudadas amostras de PVDF dopadas com diversas concentrações de európio mais o ligante 2-aminoteraftalato (AMT), que foi utilizado para promover essa transferência de energia para o íon terra rara [19-21]. Para estudo das amostras produzidas foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia de UV-Vis e Espectroscopia Óptica de Fluorescência.

Portanto, o presente trabalho foi iniciado destacando os objetivos gerais e específicos, depois a fundamentação teórica relacionada aos materiais estudados. Na sequência temos os materiais e métodos utilizados para síntese e estudo das amostras, os resultados obtidos e a discussão destes resultados a conclusão observada de todo o estudo e por fim as perspectivas de trabalhos futuros com as referenciais citadas.

1.1. OBJETIVOS:

1.1.1. Objetivos gerais:

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de filmes poliméricos de PVDF dopados com: óxido de európio (Eu_2O_3), ácido 2-aminoteraftalato (HAMT), sal 2-aminoteraftalato de sódio (AMT) e o complexo AMT/ Eu_2O_3 , para avaliar o comportamento espectroscópico destes compósitos em diferentes concentrações dos dopantes.

1.1.2. Objetivos específicos:

- ✓ Sintetizar filmes de PVDF dopados com óxido de európio, pelo método de cristalização em solução de dimetilformamida (DMF).
- ✓ Sintetizar filmes de PVDF dopados com o ligante HAMT e AMT.
- ✓ Sintetizar filmes de PVDF dopados com complexo AMT/ Eu_2O_3 .
- ✓ Verificar a influência dos dopantes sobre a matriz polimérica na porcentagem relativa de fase β , utilizando a técnica de espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).
- ✓ Estudar o comportamento óptico das amostras utilizando as técnicas de espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia de fluorescência.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Materiais poliméricos e o PVDF

Polímeros naturais fazem parte do cotidiano da humanidade desde a antiguidade. Os primeiros relatos sobre polímeros sintéticos datam do início do século XIX, na Inglaterra, com a descoberta do efeito da “mastigação” da borracha natural, entretanto, foi a partir da década de 20, que o conhecimento científico permitiu o desenvolvimento desta ciência, que se acentuou depois da 2ª Guerra Mundial, com o crescimento da investigação científica e o desenvolvimento industrial, permitindo que hoje, os polímeros sejam a base de mais de 90 % dos plásticos utilizados [22-23].

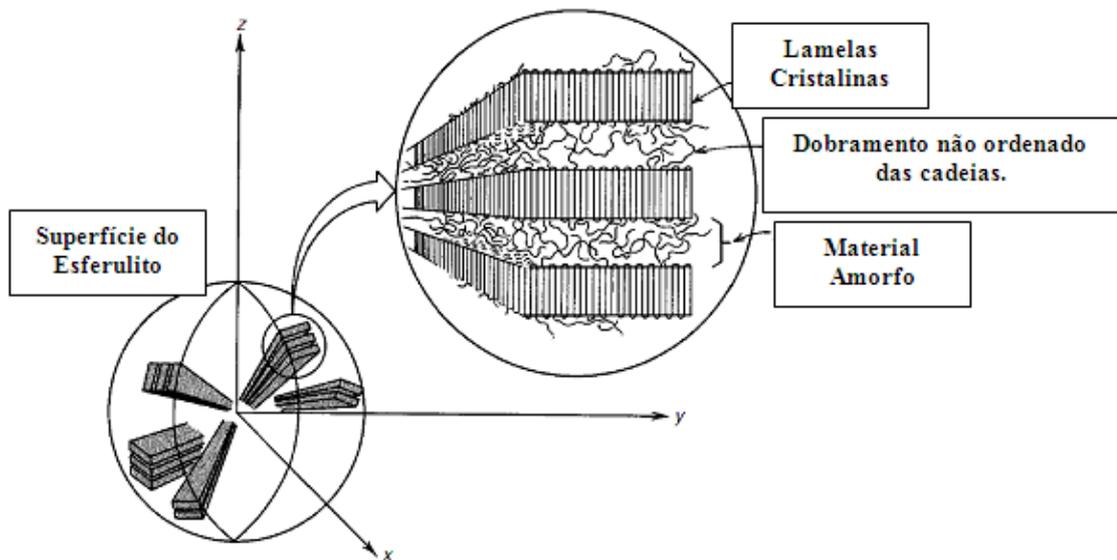
Polímeros são macromoléculas constituídas por inúmeras unidades estruturais repetitivas, conhecidas como monômeros, unidas entre si por ligações covalentes. Estas ligações podem formar cadeias lineares ou cadeias ramificadas, ligadas entre si, formando estruturas tridimensionais [24-25].

Os materiais poliméricos em geral possuem diversas características interessantes para aplicação industrial como: boa flexibilidade, facilidade de processamento, fotocondutividade, luminescência, além de seu potencial uso como semicondutor, ou mesmo condutor [26]. Os polímeros orgânicos são formados basicamente por átomos de carbono, hidrogênio e outros elementos não metálicos. Eles apresentam elevados pesos moleculares, que se tornam mais elevados quanto mais longas forem as cadeias. E como nem todas as cadeias se formam com o mesmo tamanho durante o processo de polimerização, em um único polímero é possível encontrar cadeias com pesos moleculares variados, por isso, atribui-se em geral a essas cadeias um peso molecular médio. As propriedades mecânicas, térmicas ou elásticas dos materiais poliméricos dependem basicamente de suas características químicas e estruturais. Cadeias com grupos laterais grandes ou volumosos, por exemplo, têm seu movimento de rotação restringido, o que diminui a flexibilidade do material [24-28]. A cristalinidade do polímero também pode ser afetada pela configuração e pelo tamanho das cadeias laterais, quanto maiores ou mais volumosos forem os grupos de átomos das cadeias laterais, menor será a cristalinidade. O arranjo das cadeias tende a produzir uma matriz atômica ordenada, conhecida como célula unitária, que varia de tamanho e complexidade, levando a uma estrutura que varia entre completamente amorfo até totalmente cristalino. Quanto mais simples forem as cadeias, maior será a cristalinidade do polímero. E quanto maior a

crystalinidade, maior será a sua densidade, a resistência mecânica, a resistência ao calor e a resistência à degradação [24-25].

Os polímeros são classificados como semicristalinos quando apresentam grandes e irregulares espaços entre os domínios cristalinos, região chamada de fase amorfa. Os domínios cristalinos, conhecidos por esferulitos, são constituídos pelo agrupamento de lamelas, que correspondem ao dobramento irregular de parte das cadeias, como mostrado na Figura 1, e suas dimensões podem chegar a centenas de angstroms. A região amorfa corresponde à região em que as cadeias não estão dobradas, mas apenas estendidas [25].

Figura 1. Os esferulitos e os cristalitos lamelares (em destaque), adaptado da referência [25]:



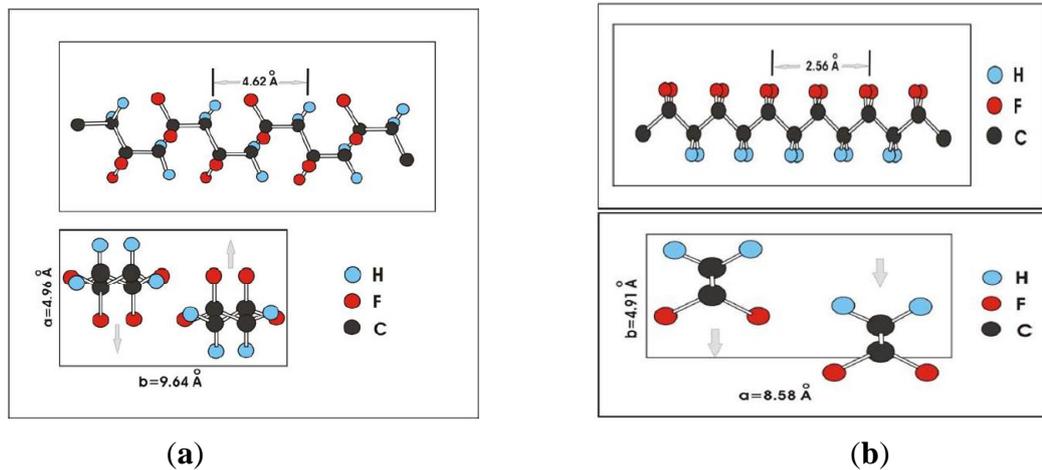
O polifluoreto de vinilideno (PVDF) é um polímero semicristalino que apresenta boa flexibilidade, excelente processabilidade, estabilidade química, resistência mecânica, entre outras propriedades [6]. Isso permite seu uso na indústria química como revestimento de recipientes, na prevenção ao ataque de materiais corrosivos, na indústria eletro-eletrônica, como transdutor eletro-mecânico e eletrotérmico, auto-falantes ou sensores, e também na área biomédica, como estimulador do crescimento de tecidos ósseos em animais [7-9,29].

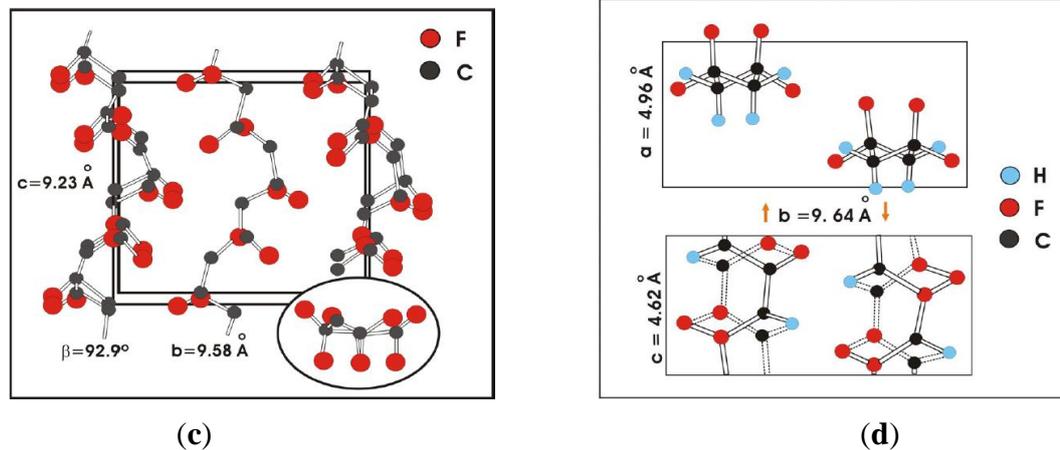
O PVDF apresenta polimorfismo, ou seja, pode apresentar-se em quatro tipos de fases cristalinas diferentes, as fases α , β , γ e δ , cada uma com sua conformação molecular, características e aplicações distintas. Ele é sintetizado a partir do monômero 1,1-difluoretileno ($\text{CH}_2 = \text{CF}_2$). O tipo de fase presente depende do método e da temperatura de secagem empregado na síntese [7,9]. Este polímero pode ser obtido através das técnicas de cristalização a partir de solução, estiramento mecânico ou eletrofiação [6]. Todas as fases (α ,

β , γ , e δ) são semi-cristalinas, com cristalinidade média de 50%, massa molecular entre 60 e 70kg.mol⁻¹, da ordem de 10⁵ (\cong 2000 unidades repetidas), e comprimento de 5x10⁻⁵ cm. As diferentes estruturas cristalinas, assim como as diferentes conformações espaciais de seus átomos, são favorecidas pelo pequeno raio atômico do flúor, que não oferece impedimento a rearranjos conformacionais [30-32].

Na Figura 2 (a), (b), (c) e (d) temos as representações das células unitárias e os parâmetros de rede das fases α , β , γ , e δ , respectivamente. Na fase α as cadeias adotam a estrutura conformacional do tipo trans-cis (TCTC), que é o ajuste termodinamicamente mais estável, pois permite o maior afastamento possível dos átomos de flúor. Na fase β as cadeias adotam a estrutura do tipo zig-zag, todos os átomos de flúor estão dispostos do mesmo lado da cadeia. Este arranjo leva a um momento dipolar elevado dentro de cada monômero (7,0x10⁻²⁸ Ccm), de onde deriva as propriedades piezo e piroelétricas. Nas cadeias da fase γ , a cada três conformações trans, segue-se uma conformação cis (T₃C T₃C-). Já as cadeias da fase δ apresentam a mesma conformação da fase α (trans-cis), com a diferença oriunda do modo de empacotamento destas cadeias, que leva a um momento dipolar não nulo [7,30-34].

Figura 2. Representação das cadeias e células unitárias das fases α (a), β (b), γ (c), e δ (d), adaptado das referências [7 e 35]:





A fase α é a mais facilmente obtida do PVDF. Pode ser obtida pelo arrefecimento a partir do fundido, em velocidades de média a elevadas, ou pelo método de cristalização em solução, com temperaturas acima de 100°C. Já a fase β é obtida industrialmente pelo estiramento mecânico uni ou biaxial de filmes na fase α , em temperaturas inferiores a 90°C. Entretanto, também pode ser produzida pelo processo de cristalização a partir do fundido com arrefecimento rápido, ou a partir da solução em dimetilacetamida (DMA) ou dimetilformamida (DMF), com temperaturas inferiores a 70°C, ou ainda, por eletrofiação. [11-13,31] A fase γ é obtida pelo método de cristalização em solução, com DMA ou DMF, utilizando o KBr como substrato, ou pelo fundido do material, com controle de tempo ($t_{\text{crist}} > 6\text{h}$) e temperatura ($T_{\text{crist}} > 160\text{h}$), num substrato amorfo. E a fase δ é obtida pelo fenômeno de polarização, submetendo a fase α a campo elétrico elevado [7,31].

Em um estudo realizado por Costa [31], variando o método de preparo e a temperatura, observou-se por meio do espectro de FT-IR que os filmes produzidos pelo método de cristalização em solução, a 140°C, apresentam exclusivamente as bandas de absorção características das fases α e os filmes produzidos pelo método de cristalização em solução, a 60°C, apresentam também bandas características da fase β . Os filmes produzidos por estiramento mecânico, a 80°C, e os obtidos por eletrofiação apresentam bandas características da fase β e também algumas das bandas características da fase α [6]. O número de onda das principais bandas de absorção características das fases α e β , observadas no FT-IR, estão apresentadas na Tabela 1, onde os índices r, δ , v e t correspondem ao balanço (rocking), deformação (bending), estiramento (stretching) e torção (twisting), respectivamente [31-37].

Tabela 1. O número de onda característico das fases α e β , entre 500 e 1000 cm^{-1} :

| Fases | Número de onda (cm^{-1}) | Atribuição/Referências |
|---------------|-------------------------------------|--|
| Fase α | 532 | $\delta(\text{CF}_2)$ / ^[6,31,33-37] |
| | 615 | $\delta(\text{CF}_2)$ e $\delta(\text{CCC})$ / ^[6,31,33,35] |
| | 764 | $\delta(\text{CF}_2)$ e $\delta(\text{CCC})$ / ^[6,31,33-36] |
| | 796 | $r(\text{CH}_2)$ / ^[6,33-35] |
| | 855 | $r(\text{CH}_2)$ / ^[6,33-35] |
| | 976 | $t(\text{CH}_2)$ / ^[6,31,33-35] |
| Fase β | 510 | $\delta(\text{CF}_2)$ / ^[6,31,37] |
| | 840 | $r(\text{CH}_2) + \nu(\text{CF}_2)$ / ^[6,31,33-35] |
| | 877 | $r(\text{CH}_2)$ / ^[35] |

O PVDF tem sido extensivamente estudado, nos últimos anos, devido as suas atrativas propriedades ferro, piro e piezométrica, presentes na fase β . Materiais piezoelétricos têm sido utilizados em transdutores eletromecânicos, dispositivos para produzir energia, entre outros. A piezoelectricidade ocorre em materiais cristalinos que não são centrossimétricos. Eles apresentam polarização quando submetidos a alguma pressão, ou sofrem deformação em sua estrutura quando submetidos a uma diferença de potencial. Destes, alguns apresentam polarização apenas quando pressionados, outros, apresentam também polarização remanescente quando aquecidos ou resfriados, e são conhecidos como piroelétricos. Dentre os piroelétricos, encontra-se ainda uma subclasse de materiais conhecida como ferroelétricos, que são aqueles que apresentam polarização reversível [7,30-32,38-41].

2.2. Os elementos terras-raras e o európio

Os terras-raras são os elementos lantanídeos da tabela periódica, de número atômico 57 ao 71, acrescentados o ítrio (Y, Z=39) e o escândio (Sc, Z=21). O nome “terra-rara” se deve ao fato de que estes elementos foram inicialmente encontrados em óxidos, materiais semelhantes a terras, e apesar de serem relativamente abundantes, são de difícil extração devido à semelhança de suas propriedades [16,42-44].

Dentre as principais aplicações dos terras-raras está a aplicação no campo da óptica e fotônica, por exemplo, como meio ativo para laser de estado sólido, ou como amplificadores

ópticos. Isto ocorre devido ao fato de que os íons terras-raras apresentarem o nível de energia $4f$ incompleto. Os elétrons desta camada são protegidos pelos elétrons da camada mais externa, o subnível $5s$ e $5d$, isto leva a transições de energia características para cada um destes elementos quando absorvem a radiação ultravioleta, com emissão de parte desta radiação sob um estreito intervalo de comprimento de onda, com longos tempos de vida dos estados excitados. As linhas de absorção e emissão ocorrem na região do visível e infravermelho próximo [14,16,43,45].

Essa proteção dos subnível $5s$ e $5d$ em relação ao subnível $4f$ atribui aos lantanídeos em geral uma baixa absorvidade molar, por isso, muitos estudos são realizados adicionando-se outra espécie a matriz hospedeira, chamada de sensibilizador, que absorve energia e em seguida transfere esta energia para os íons de interesse. Compostos orgânicos, com mais de um sítio de ligação, os chamados ligantes, podem exercer este papel de sensibilizador [16, 43, 44].

O elemento terra-rara európio (Eu) é obtido na forma de óxido de európio (Eu_2O_3) a partir do minério monazita, encontrado nos países da Índia, Brasil, Austrália e África, no minério bastnasita, encontrado na China e América do norte, e obtido também das argilas iônicas encontradas no sul da China. Mesmo sendo encontrado em diversos países, o európio é um elemento difícil de isolar ou separar, o que o torna um dos elementos terras-raras mais caros. Porém, apesar disso, suas características o colocaram como um material de grande interesse nos últimos anos, com aplicações em diversos produtos de consumo, como televisores, computadores, monitores, displays de LED, e dopagem de plásticos para lasers [15,16].

Os métodos de obtenção de európio a partir das terras raras abrangem redução química, redução eletroquímica, redução fotoquímica e redução radioquímica, entretanto, dentre diversas técnicas para separação, a redução química com zinco e amálgama de zinco são as mais utilizadas, especialmente em escala industrial. A redução do európio de seu estado de oxidação mais estável, o Eu^{3+} , para o estado de oxidação Eu^{2+} é aproveitada nos diversos métodos de separação, pois neste estado de oxidação suas propriedades químicas são mais semelhantes às dos elementos do Grupo IIA da tabela periódica [15].

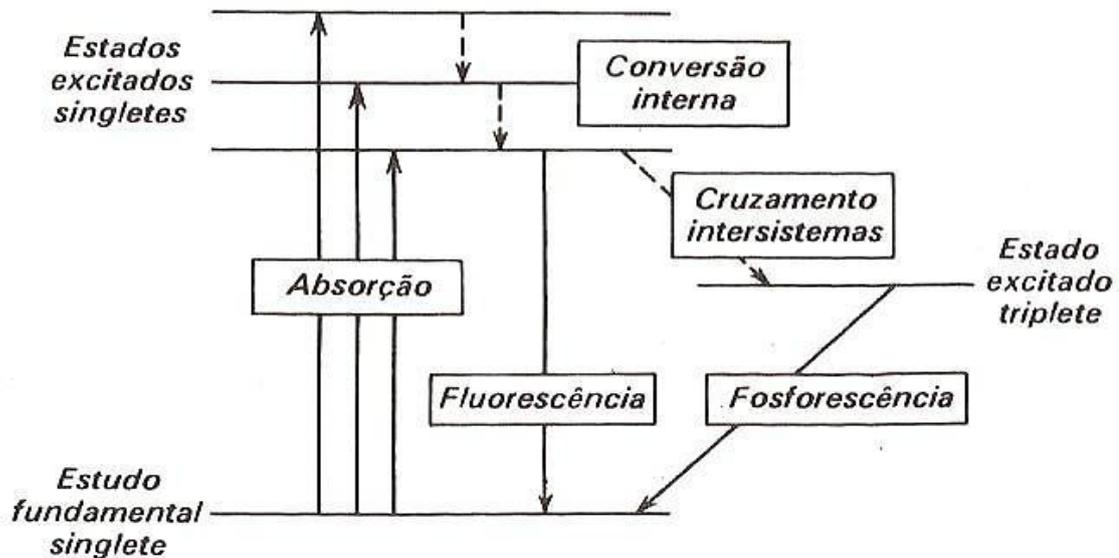
2.3. Os materiais luminescentes:

Dentre as características do Európio, a luminescência é a que atrai maior atenção. Esse

tipo de material, chamado de material luminescente, recebe inúmeras aplicações, como por exemplo, para obter as cores primárias na produção de tubos de televisores coloridos, em lâmpadas fluorescentes, em luz ultravioleta, entre outras [16, 24].

O fenômeno da luminescência é observado em materiais que contém íons, átomos ou moléculas que ao absorver radiação eletromagnética tem parte de seus elétrons excitados para um nível de maior energia. Esta mudança pode ocorrer entre camadas diferentes (intraconfiguracional), ou dentro da mesma camada (interconfiguracional). Ao retornar ao estado fundamental estes elétrons emitem a energia absorvida por processos radiativos (R), classificados como luminescência ou fosforescência, ou por processos não-radiativos (NR), quando envolve liberação da energia em forma de calor [16, 24, 44]. A Figura 3 contém o diagrama de Jablonski, que ilustra os mecanismos de luminescência que podem ocorrer. O diagrama mostra os estados de energia de um elétron quando absorve energia, passa para os estados excitados, e reemite esta energia por fluorescência ou fosforescência.

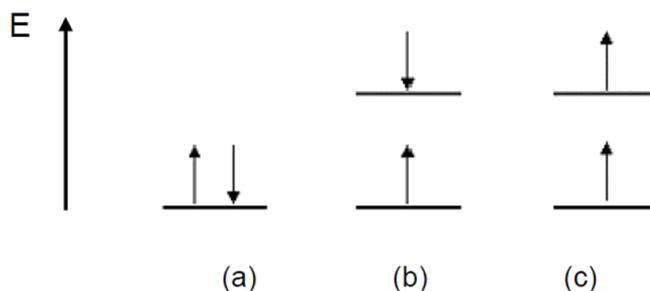
Figura 3. Mecanismos de luminescência, adaptado da referência [48]:



A luminescência é classificada como fluorescência ou fosforescência de acordo com o tempo de retardo entre a absorção e a reemissão. A fluorescência resulta de transições entre estados de mesma multiplicidade, em tempos menores do que um segundo ($<10^{-8}$ s), após processos de perda de energia devido as relaxações vibracionais ou conversões internas de energia. A fosforescência resulta de transições entre estados de diferentes multiplicidades, e ocorre em tempos mais longos ($>10^{-6}$ s), após conversões internas de energia conhecidas como cruzamento intersistemas. Na conversão interna de energia observam-se apenas as transições

do tipo *singlete-singlete*. No cruzamento intersistemas, ocorre a troca de *spins* dos elétrons, com transições do tipo *singlete-triplete*. Estas transições com mudança de *spin* ou troca de paridade são chamadas de “transições proibidas”. A Figura 4 ilustra o comportamento dos *spins* dos elétrons nos estados fundamental (a) e excitados, *singlete* (b) e *triplete* (c) [16, 24, 46].

Figura 4. Ilustração dos *spins* dos elétrons no estado fundamental *singlete* (a), estado excitado *singlete* (b) e estado excitado *triplete* (c):



Ao buscar melhorar a luminescência de um material é necessário que se faça um estudo das propriedades ópticas deste, com o uso de técnicas que analisem o resultado de sua absorção, reflexão, ou transmissão, quando submetido à uma radiação eletromagnética [24]. Pois compostos orgânicos ou inorgânicos absorvem em diferentes frequências de radiação e apresentam respostas distintas para cada faixa de frequência de radiação eletromagnética incidente. As frequências de radiação da região dos raios-X geralmente provocam quebra de ligações, a região do ultravioleta e visível provocam transições eletrônicas, a região do Infravermelho provoca transições de energia vibracional, a região de micro-ondas causa transições de energia rotacional, e as radiofrequências atuam nas transições de spin [46].

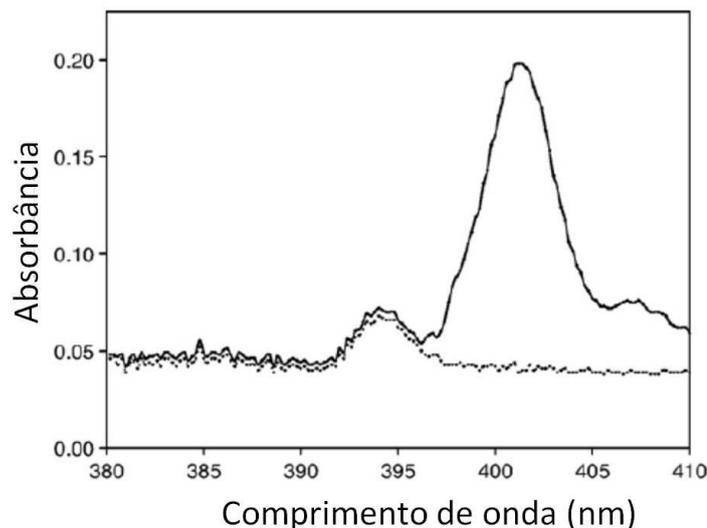
A espectroscopia compreende as técnicas que estudam as diferentes interações da radiação eletromagnética com a matéria, medindo a radiação eletromagnética emitida quando a amostra volta de seu estado excitado para o estado fundamental medindo assim, a quantidade de radiação absorvida ou espalhada após a excitação. Os resultados destas medidas, dados geralmente em gráficos no qual a radiação emitida é dada em função da frequência ou do comprimento de onda. Na espectroscopia de absorção é feita a medida da quantidade de luz absorvida em função do comprimento de onda, do qual se obtém informações qualitativas ou quantitativas. Na espectroscopia de fotoluminescência, seja fluorescência ou fosforescência, mede-se a emissão de fótons após a absorção [47].

Já a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) permite medir a região das frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações das moléculas covalentes. Quando tais moléculas absorvem nessa região, ocorre o aumento da amplitude dos movimentos vibracionais de suas ligações. Cada tipo de ligação absorve em uma região específica. Os Polifluoralcenos (C – F), por exemplo, apresentam bandas intensas entre 1350 e 1100 cm^{-1} . Por outro lado, moléculas simétricas não absorvem radiação no infravermelho, mas sim moléculas que apresentam um momento de dipolo em suas ligações [46].

A espectroscopia de absorção, que utiliza a região de ultravioleta (UV) e visível (Vis), comprimentos de onda que vão de 190nm a 800nm , apresenta pouca utilidade para estudo de compostos orgânicos, pois a maioria destes e seus grupos funcionais são transparentes nessa região. Entretanto, alguns compostos como os terras-raras apresentam regiões de absorção característica que, combinada a outras técnicas, se torna útil no estudo das propriedades características de um composto [24].

Na Figura 5, por exemplo, pode ser observado o espectro de absorção do óxido de európio, obtido por Rabie e seus colaboradores [15] para comprovar a presença deste composto ao estudar a sua separação após o processo de redução química. O máximo de absorção característico do európio é observado em 394nm .

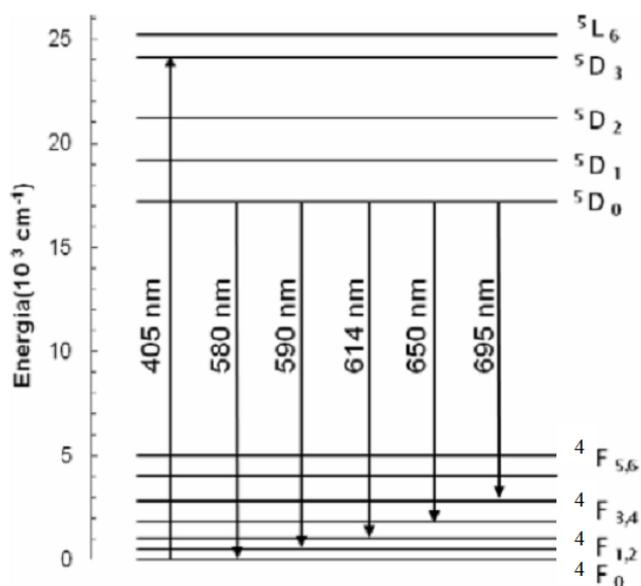
Figura 5. Espectro de absorção do óxido de európio (linha tracejada) e de uma mistura de terras-raras (linha cheia), adaptado da referência [15]:



Silva e seus colaboradores [49] estudaram a fotoluminescência de vidros dopados com európio, e conseguiram aumentar a eficiência da luminescência do európio adicionando

nanopartículas de prata. O espectro de emissão com excitação em 405nm auxiliou na elaboração do diagrama de energia apresentado na Figura 6, que demonstra as possíveis transições eletrônicas do Eu^{3+} e as respectivas energias envolvidas.

Figura 6. Diagrama de energia do Eu^{3+} das possíveis transições do európio, adaptado da referência [49]:



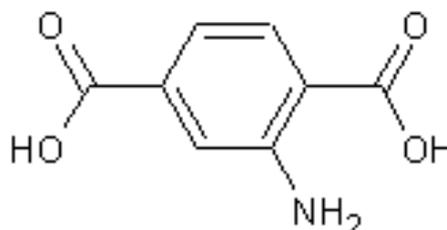
Deste diagrama de energia observa-se que quando o íon Eu^{3+} é excitado em 405nm, o decaimento pode ser observado através de cinco bandas de emissão diferentes, a primeira em 580nm, a segunda em 590nm, a terceira em 614nm, a quarta em 650nm e a quinta em 695nm, referentes respectivamente às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^4\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^4\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^4\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^4\text{F}_3$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^4\text{F}_4$. E entre todas estas, o pico em 614nm é o que se destaca, observando-se um aumento de 100% nesta emissão. Fato que é atribuído ao efeito do campo elétrico local associado ao dipolo elétrico das estruturas metálicas em escala nanométrica, o qual surge na presença de radiação externa, e também devido à transferência de energia entre os íons terras-raras e as nanopartículas. Devido a uma combinação entre a função dielétrica das nanopartículas e da matriz, há um confinamento de campo elétrico próximo a superfície das nanopartículas, originando um aumento da intensidade do campo nesta região, sendo que os íons próximos as nanopartículas podem ser excitados mais intensamente [49].

RAKOV e seus colaboradores também estudaram a luminescência do európio, e observaram que em pós de Al_2O_3 dopados com Eu^{3+} e Tb^{3+} , ocorre a transferência de energia do térbio para o európio, aumentando a absorção e emissão deste [50].

2.4. O Ligante 2-aminoteraftalato:

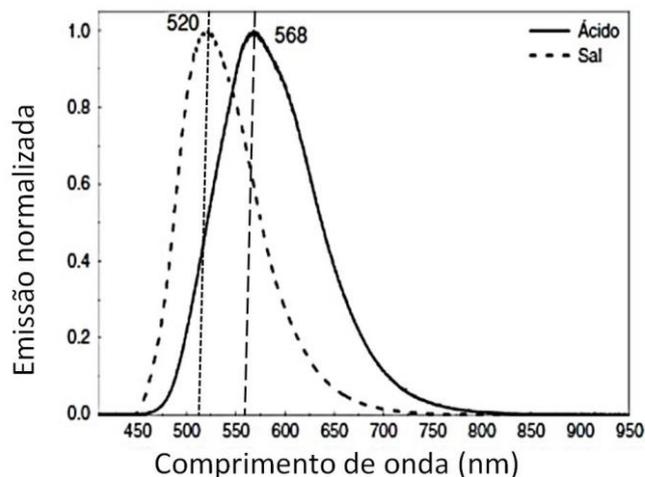
Um ligante, também conhecido como base de Lewis, pode ser um átomo ou uma molécula que possua pares de elétrons livres que permita que este se coordene a outros íons de maneira estável. Eles são importantes por apresentar elevada absorvidade molar na região do ultravioleta e ser capaz de transferir esta energia para os íons lantanídeos por conversão entre sistemas. Este processo de transferência depende, porém, da adequada diferença de energia entre o estado tripleto do ligante $T^*(L)$ e o estado excitado do íon lantanídeo $1^*(Ln^{3+})$ [44]. A influência de ligantes na luminescência do európio foi estudada por vários pesquisadores [51-59]. Um destes ligantes é o 2-aminoteraftalato, que tem sido utilizado como ligante na produção de diversos materiais organometálicos e polímeros de coordenação, entre elas, gás adsorvente e catalisadores [17-21]. A fórmula molecular deste ácido é $C_6H_3(COOH)_2NH_2$, sua massa molecular é de $181,1286 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, e a Figura 7 demonstra sua fórmula estrutural.

Figura 7. Fórmula estrutural do HMT (obtido com ACD/ChemSketch Freeware):



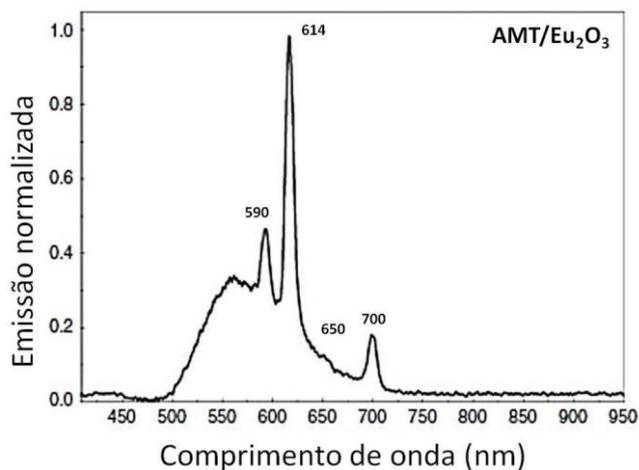
O sal sódico do AMT $[C_6H_3(COONa)_2NH_2]$ foi utilizado por Almeida e seus colaboradores [17] na síntese e estudo de complexos a partir desse ligante com terras-raras. Este sal foi obtido do ácido 2-aminoteraftalato (HMT) da Aldrich, com pureza de 99%, tratado com hidróxido de sódio. Adicionando lentamente e sob agitação o sal às soluções aquosas diluídas dos cloretos de lantanídeos, obteve-se por sua vez o complexo como precipitado, que foi então lavado com água destilada, filtrado em papel de filtro, e mantido em um dessecador para secagem. A luminescência do ácido HMT e de seu sal está apresentada na Figura 8. O máximo de emissão do ácido ocorre em 568nm, enquanto o máximo de emissão da forma salina ocorre em 520nm, ou seja, a distância entre os máximos de emissão destes picos é de 48nm.

Figura 8. Espectro de fluorescência do ligante HMT e AMT , excitado a 405nm, adaptado da referência [18]:



Na Figura 9, temos as bandas de fluorescência do complexo $\text{Eu}_2(\text{AMT})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtido por Almeida [17].

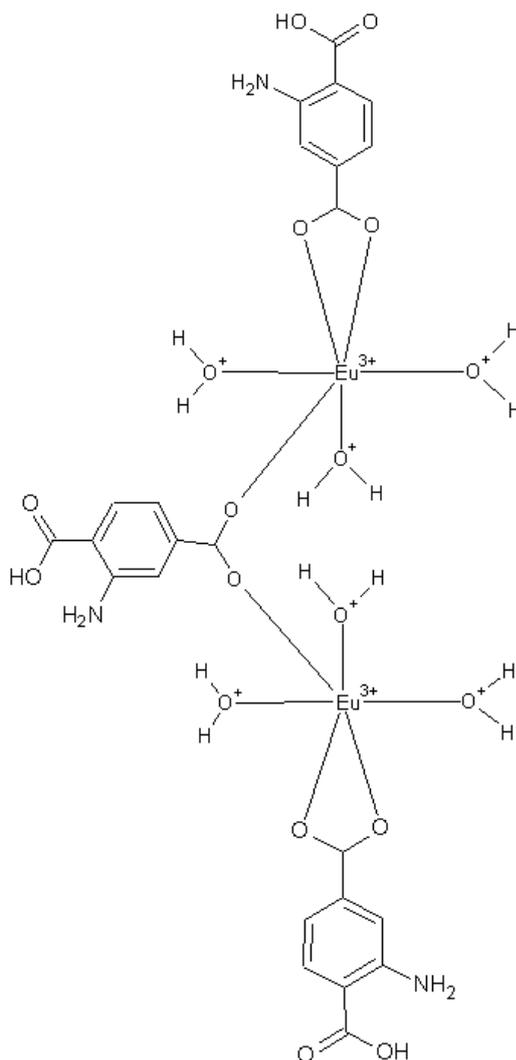
Figura 9. Espectro de fluorescência do complexo AMT/ Eu_2O_3 , excitado a 405nm, adaptado da referência [17]:



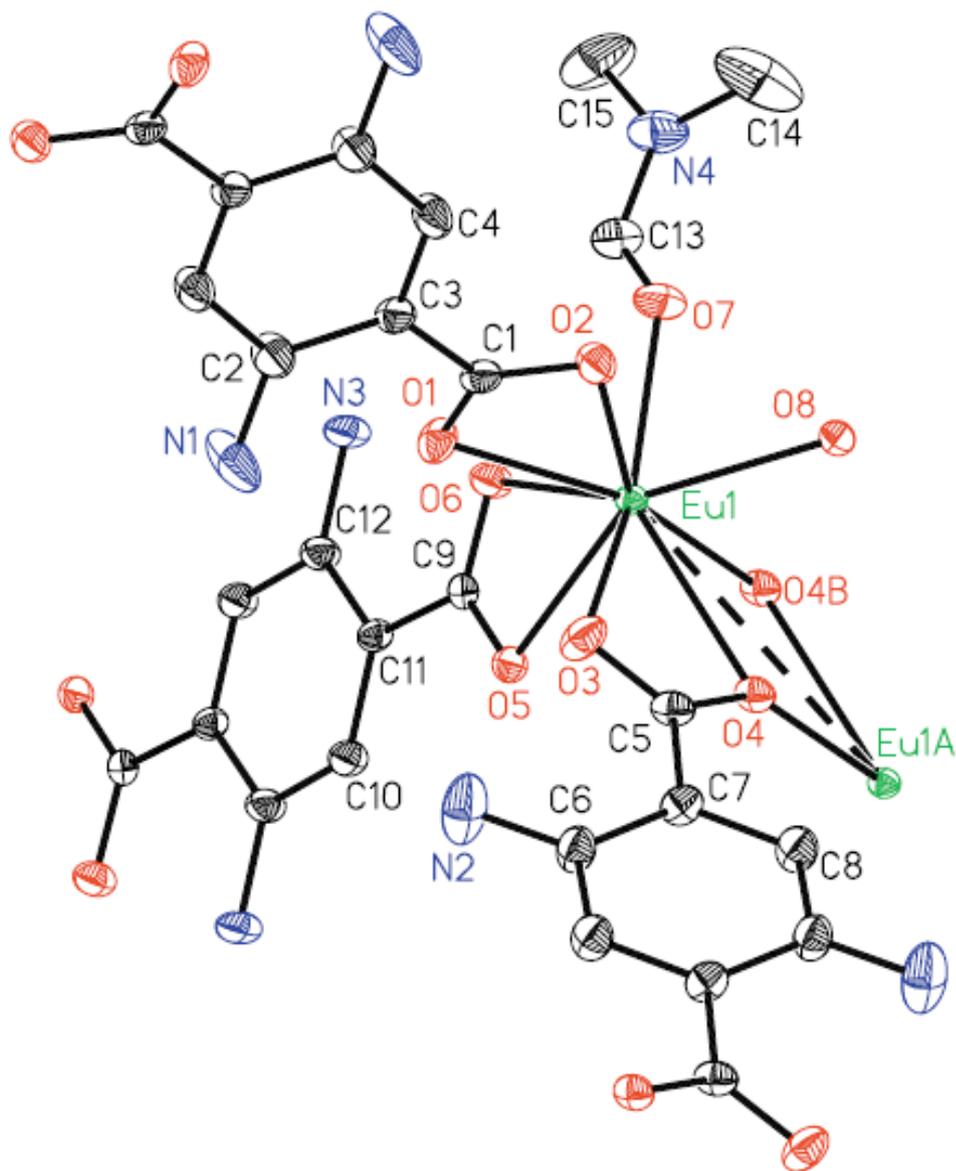
As bandas em 590, 614 e 700 *nm* são atribuídas respectivamente às transições eletrônicas π - π^* $^5\text{D}_0 \rightarrow ^4\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^4\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^4\text{F}_4$ do Eu^{3+} . A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, que ocorre em 590 *nm*, geralmente não é afetada pelo ambiente cristalino ocupado pelo íon, já a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ parece variar com o dipolo elétrico e a simetria do ambiente. As demais bandas de transição eletrônica deste íon estão provavelmente sobrepostas pela emissão do ligante [17].

O estudo dos espectros de FT-IR realizado por Almeida e seus colaboradores indicou que a coordenação com o metal ocorre através do grupo carboxílico, e no estudo térmico por TG-DTA observou-se que seis moléculas de água encontram-se também coordenadas ao metal [17]. O esquema apresentado na Figura 10 ilustra a provável fórmula estrutural deste complexo.

Figura 10. Esquema da fórmula estrutural do complexo $\text{Eu}_2(\text{AMT})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



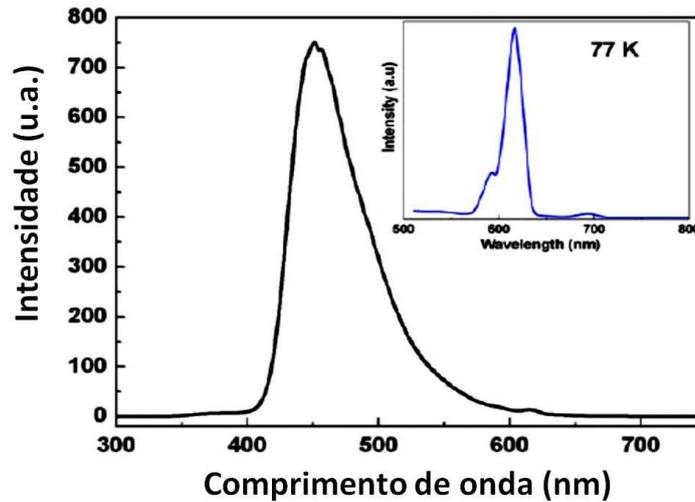
O esquema estrutural do complexo $\text{Eu}_2(\text{AMT})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi criado tendo como base o modelo apresentado por Liao e seus colaboradores [21]. A figura A Figura 11 demonstra o esquema da estrutura do complexo obtido por Liao, constituído por AMT, DMF, H_2O e európio, cuja formula molecular determinada foi $\text{Eu}_2(\text{AMT})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, e no qual o terra-rara apresenta número de coordenação 9.

Figura 11. Esquema estrutural do complexo $\text{Eu}_2(\text{AMT})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, adaptado da referência [21]:

A estrutura do AMT nesta representação não mostra as ligações duplas do anel aromático e apresenta dois grupos amina ligados ao anel, quando deveria aparecer apenas um, porém a ilustração serve para indicar como a dimetilformamida (DMF) interage com o európio.

A fotoluminescência do complexo $\text{Eu}_2(\text{AMT})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ foi estudado por Liao e seus colaboradores [21], e pode ser observada na Figura 12. As medidas foram realizadas no material em estado sólido, a temperatura ambiente, e em destaque, a -196°C (77K).

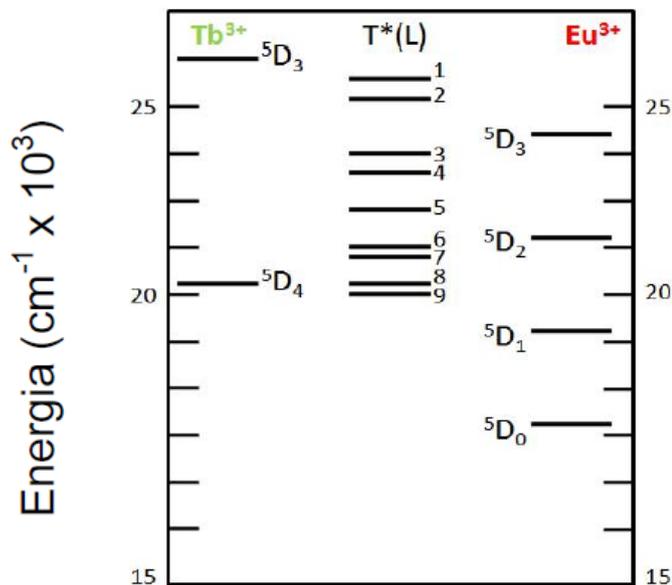
Figura 12. Fotoluminescência do $\text{Eu}_2(\text{AMT})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, em estado sólido, a temperatura ambiente e, em destaque, a -196°C (77K), excitados a 300nm, adaptado da referência [21]:



Pode-se observar nesse espectro um comportamento diferenciado da luminescência do complexo $\text{Eu}_2(\text{AMT})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ em relação ao complexo $\text{Eu}_2(\text{AMT})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [17]. Enquanto naquele foi possível distinguir algumas das bandas de emissão referentes às transições eletrônicas do Eu^{3+} , nesse, estas bandas não são observadas, o que provavelmente se deve a presença do DMF.

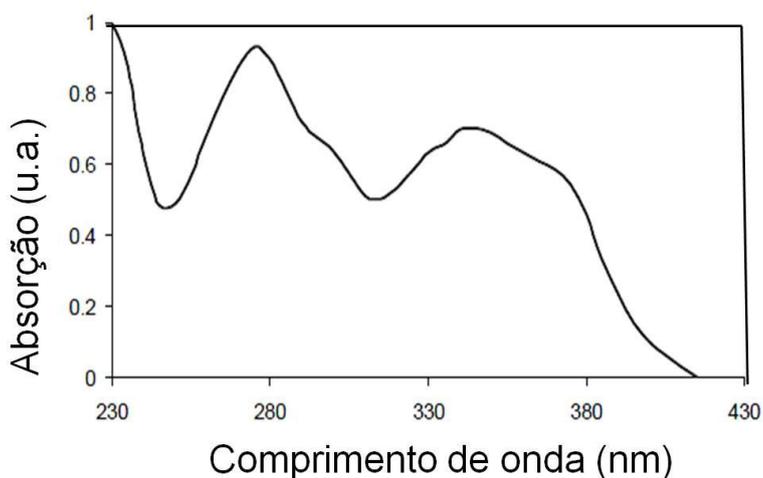
Marçal apresentou em seu trabalho a relação entre os estados $T^*(L)$ de diversos ligantes e os estados excitados dos íons Eu^{3+} ou Tb^{3+} [44]. A Figura 13 apresenta esta relação, e a partir dela é possível observar que para um composto atuar como um ligante, a energia de seus estados excitados deve ser maior que a energia do elemento emissor, como por exemplo o ligante acetilacetona, que embora não seja capaz de excitar o nível $^5\text{D}_3$ do Tb^{3+} , é capaz de excitar até o nível $^5\text{D}_3$ do Eu^{3+} .

Figura 13. Relação entre os estados excitados dos ligantes e os estados excitados dos íons Eu^{3+} ou Tb^{3+} : acetilacetona (1); ácido benzóico (2); ácido salicílico (3); trifluoro acetilacetona (4); hexafluoroacetilacetona (5); benzoilacetona (6); benzoiltrifluoroacteno (7); dibenzoilmetano (8) e tenoiltrifluoroa cetona (9), adaptado da referência [44]:



A influência de um ligante na absorção e emissão do PVDF dopado com Eu^{3+} pôde ser observada no estudo da luminescência e absorção do PVDF/ $\text{Eu(III)(NO}_3)_3(o\text{-Fenantrolina})_2$, realizado por Pogreb e seus colaboradores [60]. O espectro de absorção do composto está apresentado na Figura 14.

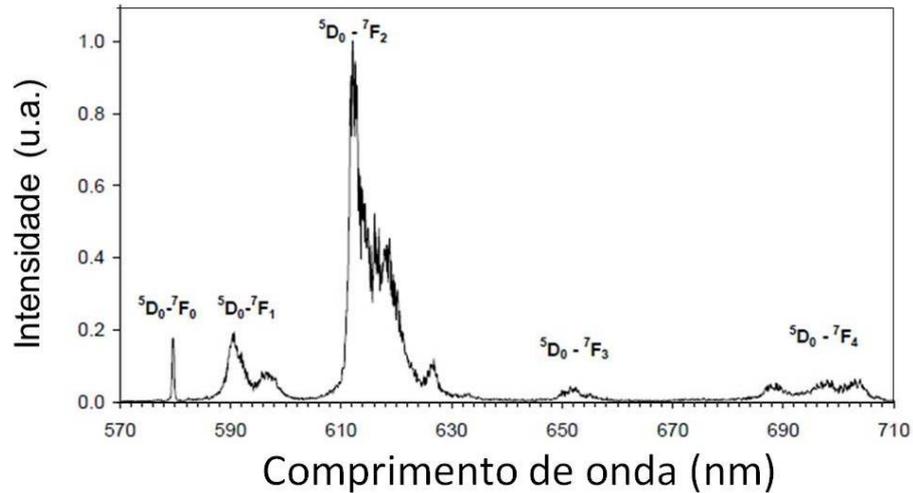
Figura 14 Espectro de absorção do filme de PVDF/ $\text{Eu(III)(NO}_3)_3(o\text{-Fenantrolina})_2$, adaptado da referência [60]:



As medidas mostram que a absorção do filme dopado aumenta sob estiramento, especialmente no comprimento de onda de 355nm. Isso é atribuído ao aumento do campo

elétrico local, que melhora a transferência de carga dos estados excitados do ligante Fenantrolina, aumentando a intensidade de absorção destes fragmentos, e conseqüentemente, aumentando também a intensidade de emissão. O espectro de emissão do material PVDF/Eu(III)(NO₃)₃(*o*-Fenantrolina)₂ é apresentado na Figura 15 [60].

Figura 15. Espectro de emissão do filme de PVDF/Eu(III)(NO₃)₃(*o*-Fenantrolina)₂, excitado a 355nm, adaptado da referência [60]:



Nesse espectro de emissão, a intensa banda de emissão da transição eletrônica ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ocorre em 613nm. As estreitas bandas de emissão do európio são atribuídas às demais transições ${}^3D_0-{}^7F_j$ ($j = 0 - 4$).

3. MATERIAIS E MÉTODOS:

3.1. Materiais:

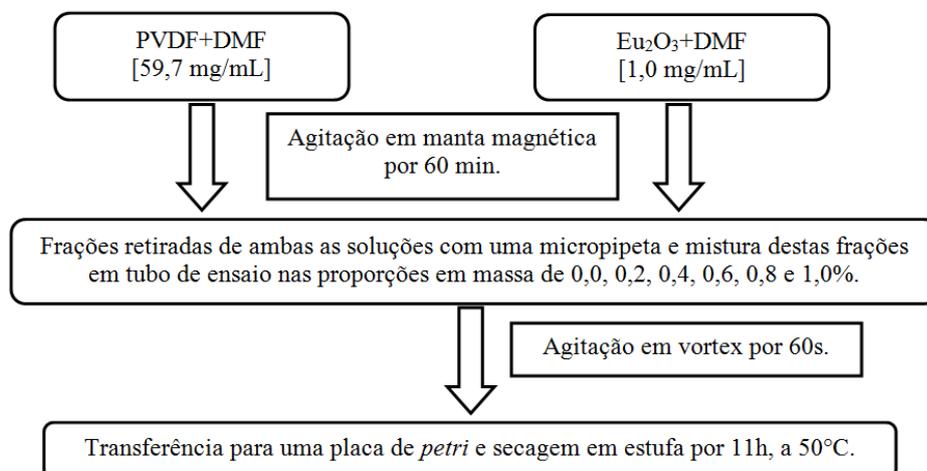
Como solvente, foi utilizado no preparo das amostras a dimetilformamida (DMF), sem nenhum pré-tratamento, com grau de pureza de 99,8%, da marca VETEC. Foi utilizado para o preparo dos filmes o PVDF da marca Solef, na forma de pó. Como dopante foi utilizado o óxido de európio com grau de pureza 99,9%, da marca Sigma-aldrich. O complexo AMT/Eu₂O₃, foi utilizado em estado sólido, sintetizado segundo a rota apresentada por Almeida e seus colaboradores [17].

3.2. Síntese:

Quatro tipos de amostras foram preparados, mais de uma vez: PVDF dopado com Eu₂O₃ (PVDF/Eu₂O₃), PVDF dopado com ligante HAMT (PVDF/HAMT), PVDF dopado com ligante AMT (PVDF/AMT) e PVDF dopado com o complexo de európio (PVDF/AMT/Eu₂O₃). Os filmes foram obtidos pelo método de dissolução do PVDF em solução de DMF, e secagem a 50°C, para obtenção de filmes com maior porcentagem de fase β [11,61,62].

Para preparo de cada amostra dos filmes de PVDF com dopantes duas soluções estoques foram preparadas, uma contendo PVDF em DMF e outra contendo o dopante nesse mesmo solvente. O mesmo processo foi repetido na síntese dos filmes de PVDF/HAMT, PVDF/AMT [63] e PVDF/AMT/Eu₂O₃, com as mesmas condições e concentrações. E todos permaneceram na estufa por 11h para secagem a 50°C.

A sequência e os dados de preparo dos filmes de PVDF/Eu₂O₃ estão ilustrados no diagrama da Figura 16.

Figura 16. Diagrama ilustrativo da sequência de passos empregados na síntese das amostras:

3.3. Métodos de análise:

As técnicas utilizadas para estudo dos filmes foi a Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e Espectroscopia de fluorescência.

As medidas de espectroscopia no FT-IR foram realizadas com um equipamento da JASCO FT/IR - 4100. A interface utilizada foi o programa *Spectra Manager*, parâmetros de 250 varreduras, resolução de 4cm^{-1} , no intervalo de interesse entre 1500 a 500cm^{-1} . As amostras em pó foram analisadas em pastilhas de KBr e as medidas dos filmes foram feitas em suporte de ATR, para diminuir a interferência do espalhamento da radiação. Os dados com valores de transmitância e absorbância foram exportados para o formato *csv*, para tratamento posterior. Os espectros obtidos no FT-IR apresentam a medida da transmitância decorrente da absorção que leva aos modos vibracionais de balanço (rocking- r), deformação (bending- δ), estiramento (stretching- v) ou torção (twisting- t) característicos de grupos funcionais ou de ligações químicas específicas.

A absorção dos filmes foi obtida por um espectrofotômetro Cary 50 - Varian, de “probe” óptica. A interface utilizada para obtenção dos espectros foi o programa “Scan” e a leitura foi feita de 800 a 200nm , com controle de varredura médio.

Espectros de fluorescência dos filmes foram obtidos a partir de um espectrofluorímetro portátil composto de dois lasers operando em 405nm e 532nm , monocromador (USB 2000 FL/OceanOptics), fibra óptica do tipo “Y”. A interface utilizada foi o *Spectra Suite*®, com leitura feita de 400 a 900nm . O laser utilizado foi apenas de 405nm , uma vez que testes realizados com excitação em 532nm mostraram que não ocorre

absorção ou emissão nesse comprimento de onda.

As medidas de absorção e emissão do solvente e dos dopantes foram realizadas para comprovar o comportamento de cada um deles. A absorção destes também foi medida no espectrofotômetro Cary 50 - Varian, porém, a emissão foi medida com o espectrofotômetro de fluorescência Varian da Cary Eclipse, com software *Scan* como interface.

Para o estudo do solvente DMF, 100 mL de solução aquosa $0,0005\mu\text{L}/\text{mL}$ foi preparado. Para o estudo das amostras dos ligantes HMT e AMT, e do complexo AMT/ Eu_2O_3 , 100mL de soluções aquosas $0,1\mu\text{g}/\text{mL}$ foram preparadas, com uso de ultrassom por 30min para favorecer dissolução. Estas soluções foram diluídas e as medidas foram realizadas em diferentes concentrações, sendo posteriormente normalizados os resultados obtidos para análise do comportamento de absorção.

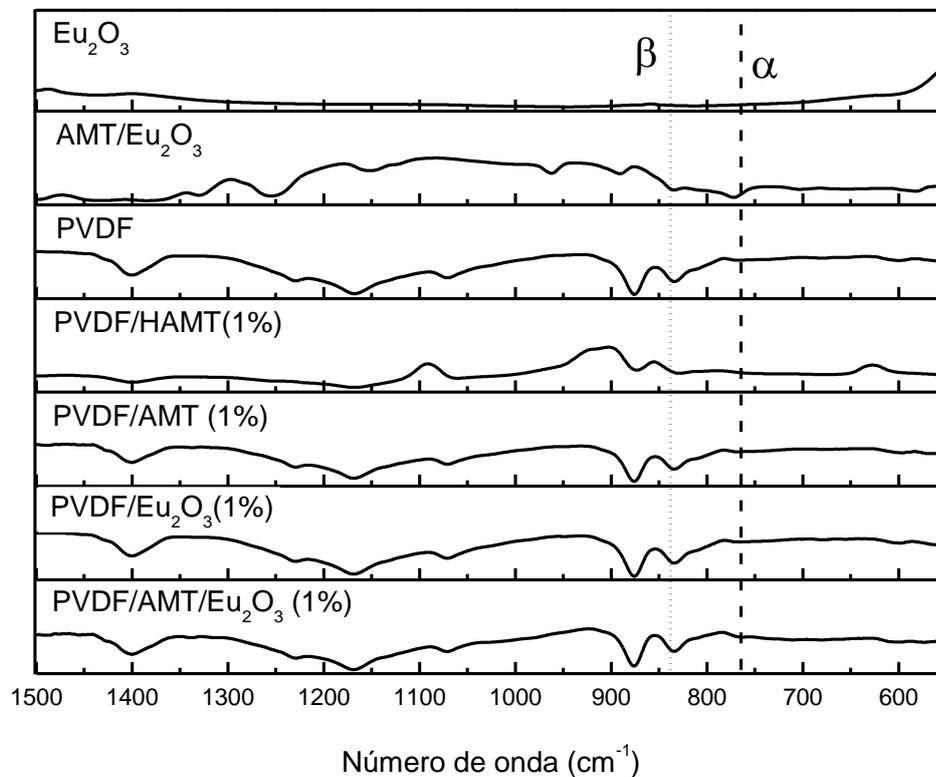
Para estudo da absorção do Eu_2O_3 soluções em pH ácido ($2\mu\text{mol}/\text{mL}$ de HCl) foram preparadas com concentração de $0,001\text{g}/\text{mL}$, utilizando ultrassom por 60min para facilitar a dissolução.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES:

4.1. Caracterização por FT-IR:

Na Figura 17 podem ser observados os resultados de FT-IR para as amostras de PVDF, PVDF/Eu₂O₃ (1% m/m), PVDF/HAMT (1% m/m), PVDF/AMT (1% m/m), PVDF/AMT/Eu₂O₃ (1% m/m), do Eu₂O₃, e AMT/Eu₂O₃. Estes espectros de FT-IR apresentados são o resultado da média de cinco diferentes pontos em cada amostra.

Figura 17. Espectro no FT-IR de Eu₂O₃, do complexo AMT/Eu₂O₃, e dos filmes de PVDF (0%), PVDF/HAMT (1%), PVDF/AMT (1%), PVDF/Eu₂O₃ (1%) e PVDF/AMT/Eu₂O₃ (1%):



Nesses espectros observaram-se os picos característicos dos modos vibracionais da fase β . A banda na região de 840nm, decorrente do balanço dos grupos CH₂ e estiramento dos grupos CF₂ presentes na estrutura da fase β podem ser observados nos espectros dos filmes de PVDF, PVDF/Eu₂O₃, PVDF/HAMT, PVDF/AMT e PVDF/AMT/Eu₂O₃. E de acordo com o esperado para sínteses dos filmes pelo método de dissolução a temperaturas abaixo de 90°C, a banda na região de 763nm, decorrente do estiramento do grupo CF₂ e CCC presentes na estrutura da fase α , apresentou-se pouco intensa nos espectros dos filmes.

Para confirmar este dado observado realizou-se o cálculo da proporção de fase β presente em relação à fração de fase α utilizando a equação de Salimi e Matsushige (Equação 1) [34,61].

$$F(\beta) = \frac{X_{\beta}}{X_{\alpha} + X_{\beta}} = \frac{A_{\beta}}{1.26A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad \text{(Equação 1)}$$

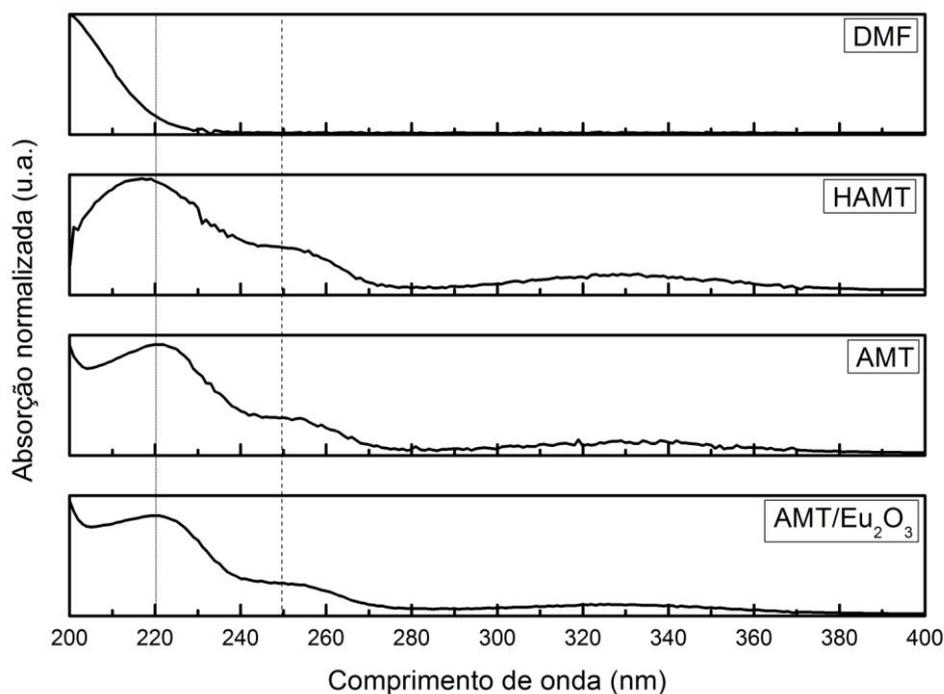
Na Equação 1, X_{α} corresponde a fração de massa cristalina da fase α , X_{β} corresponde a fração de massa cristalina da fase β , A_{β} corresponde a área do pico que ocorre em 840 nm e A_{α} corresponde a área do pico que ocorre em 763nm.

Em todos os filmes, o valor calculado da fração de fase β em relação à fase α permaneceu constante, em torno de 80%. A presença de maior fração de fase β em relação à fase α , indica que se mantêm as propriedades ferroelétricas características da Fase β . Além disso, é possível inferir também que tanto o európio (Eu_2O_3) quanto o ligante (AMT) ou o complexo (AMT/ Eu_2O_3) não provocaram mudança significativa na estrutura do polímero PVDF, uma vez que as mesmas bandas de transmitância são observadas nos espectros dos filmes dopados, porém, os filmes de PVDF/HAMT não apresentaram as mesmas bandas em todas as regiões do espectro, o que sugere uma interação do ácido HAMT com a estrutura da matriz polimérica.

4.2. Caracterização por UV-Vis:

Tendo em vista a interação do íon Eu_2O_3 com o solvente DMF observada no complexo $\text{Eu}_2(\text{AMT})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [21], antes de apresentar os resultados da absorção para os diferentes tipos de amostras, fez-se o estudo das medidas de absorção do solvente DMF isolado, do európio (Eu_2O_3) em solução aquosa acidificada com HCl, de soluções aquosas do ligante em suas formas ácida (HAMT) e salina (AMT), e de solução aquosa do complexo (AMT/ Eu_2O_3). Estas medidas podem ser observadas na Figura 18.

Figura 18. Espectros de absorção do DMF, dos ligantes e do complexo:



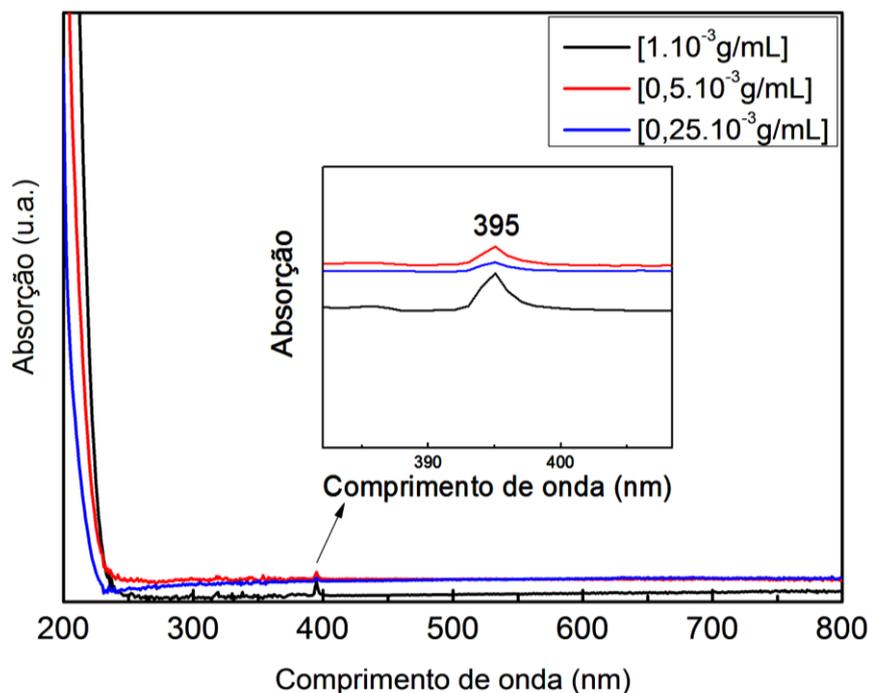
Na parte de cima do espectro, observa-se a absorção do solvente DMF que tem início em comprimento de onda abaixo de 240nm. As diversas medidas realizadas em diferentes concentrações permitiram observar que o DMF possui um elevado coeficiente de absorvidade, pois em concentrações maiores de 1µL/mL de DMF, em água, ocorre saturação das medidas.

Os espectros de absorção do HAMT, AMT e AMT/Eu₂O₃ também foram obtidos de soluções aquosas. Pode-se observar o mesmo comportamento nos três espectros de absorção acima de 240nm, ou seja, duas bandas de absorção com máximos nas regiões de 250 e 330nm. Abaixo de 240nm, porém, observa-se que o espectro de absorção do HAMT e AMT apresentaram diferentes máximos de absorção, o máximo de absorção do ácido está em 217 e o máximo de absorção do sal está em 220nm. As medidas feitas em concentração acima de 10µg/mL apresentaram saturação, e como não foi encontrado na literatura informações sobre a absorção do HAMT ou AMT, não foi possível comparar os resultados obtidos.

Devido a baixa solubilidade do Eu₂O₃ em água, foram preparadas soluções levemente ácidas para realizar as medidas. A absorção do Eu₂O₃ ocorre na região de 394nm [15,64] e, de acordo com Jiang e seus colaboradores [65], o íon Eu²⁺ absorve na região de 288nm, em decorrência da transição $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$. Porém, nenhuma destas bandas de absorção foram observadas no espectro de soluções com concentrações menores de $0,25 \cdot 10^{-3}$ g/mL, o que

confirma a baixa absorptividade do terra-rara em comparação ao solvente DMF e aos dopantes HMT e AMT, decorrente das transições proibidas $f \rightarrow f$ que são fracas e difíceis de se medir [66]. A medida de absorção do Eu_2O_3 está apresentada na Figura 19.

Figura 19. Espectro no UV-Vis da solução de Eu_2O_3 :

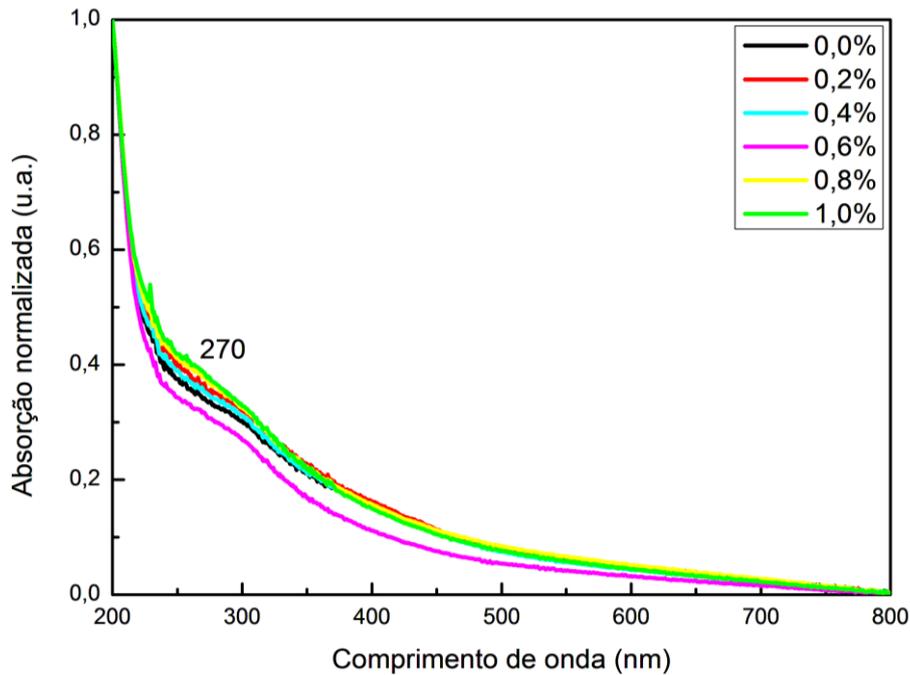


Considerando que a fórmula $\text{Eu}_2(\text{AMT})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para complexo AMT/ Eu_2O_3 , a massa desse complexo é de 954,99g/mol, a massa de európio presente no complexo é de 303,92g/mol, que corresponde a porcentagem em massa de európio no complexo de aproximadamente 32%. Levando em consideração a baixa absorptividade do európio e que a concentração deste na solução do complexo analisada encontra-se na escala de microgramas, pode-se atribuir a isso o fato de o espectro de absorção do complexo não apresentar as bandas de absorção características do európio.

As medidas de absorção do solvente DMF junto com os dopantes foram também realizadas, porém não estão neste trabalho, pois apresentaram saturação dos resultados que não permitiram distinguir os picos de absorção dos dopantes mesmo em concentrações muito baixas do solvente. Destas medidas feitas pode-se observar o comportamento diferenciado da absorção do Eu_2O_3 e do HMT junto ao solvente DMF, indicando a interação entre estes dopantes e o solvente [21,67].

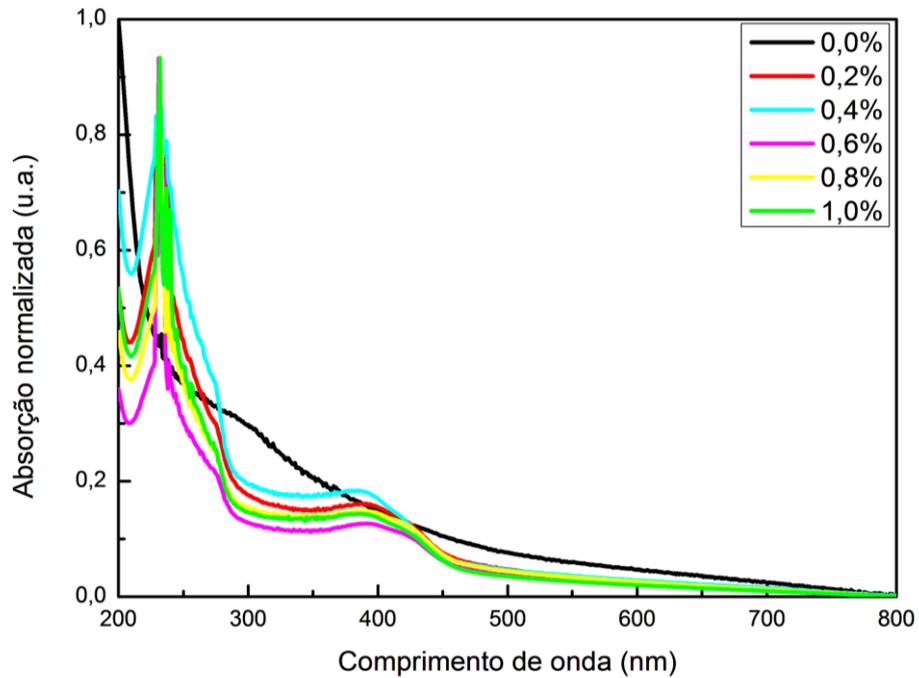
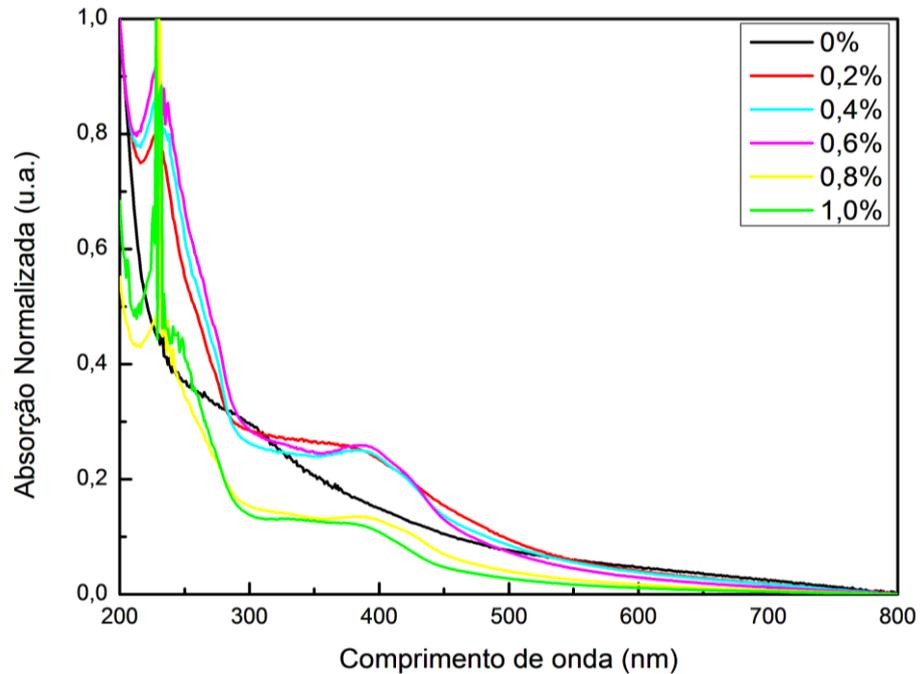
Na Figura 20 têm-se as medidas de absorção dos filmes de PVDF/Eu₂O₃ como função da concentração. Para tanto as medidas foram realizadas em cinco diferentes pontos de cada filme, e os resultados foram normalizados devido ao espalhamento apresentado, uma vez que a absorção medida em materiais semicristalinos não reflete a absorção real deste.

Figura 20. Espectro no UV-Vis dos filmes de PVDF/Eu₂O₃:



Nesse espectro de absorção do filme de PVDF/Eu₂O₃, observou-se uma leve banda com máximo de absorção próximo a 270nm, atribuída simplesmente à absorção do PVDF. Tendo em vista a baixa absorção Eu₂O₃, nenhuma das bandas de absorção previstas para o európio foi observada no espectro [15,64,65]. Porém, a variação na intensidade de absorção pode estar relacionada ao aumento da concentração do Eu₂O₃.

A Figura 21 apresenta o espectro da média das medidas normalizadas de absorção no UV-Vis dos filmes de PVDF/HAMT, e a Figura 22 apresenta o espectro de absorção dos filmes de PVDF/AMT.

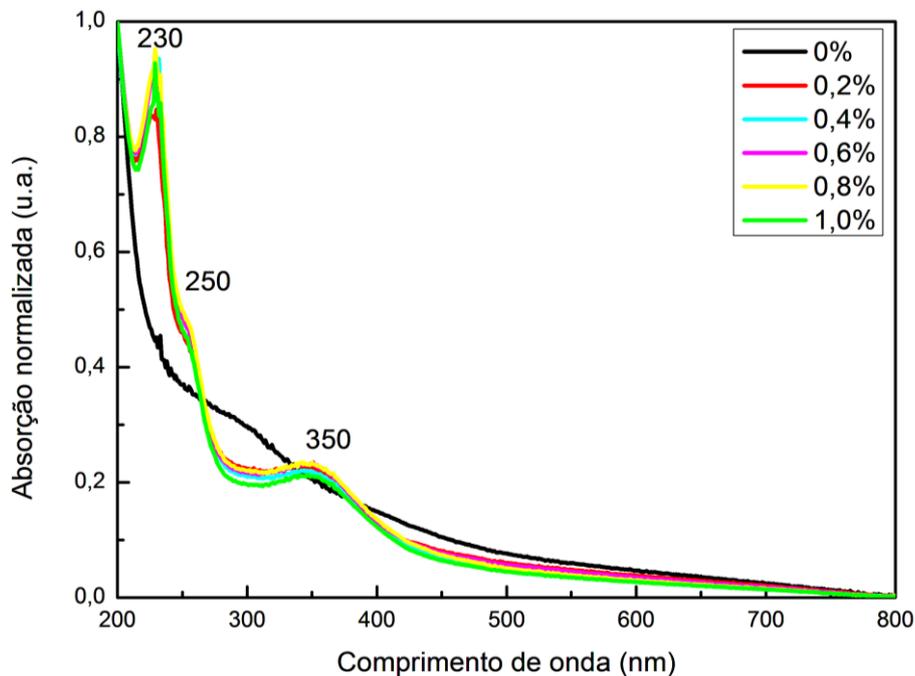
Figura 21. Espectro de UV-Vis dos filmes de PVDF/HAMT:**Figura 22.** Espectro de UV-Vis dos filmes de PVDF/AMT:

Tanto no espectro de absorção dos filmes de PVDF/HAMT quanto dos filmes de PVDF/AMT, o mesmo comportamento de absorção é observado, semelhante ao apresentado nas medidas no UV-Vis dos ligantes em solução. Observa-se, porém, diferenças nos máximo

de absorção da banda acima de 300nm, com máximo próximo a 390nm, e picos entre 300 e 213nm, alguns com saturação. O deslocamento da banda em 390nm, que no espectro dos dopantes isolados aparecia em 330nm, não era esperado, mas provavelmente se deve à interação do solvente DMF com os ligantes, como foi observado nas medidas de absorção dos ligantes com DMF.

A Figura 23 apresenta os espectros de absorção dos filmes de PVDF/AMT/Eu₂O₃.

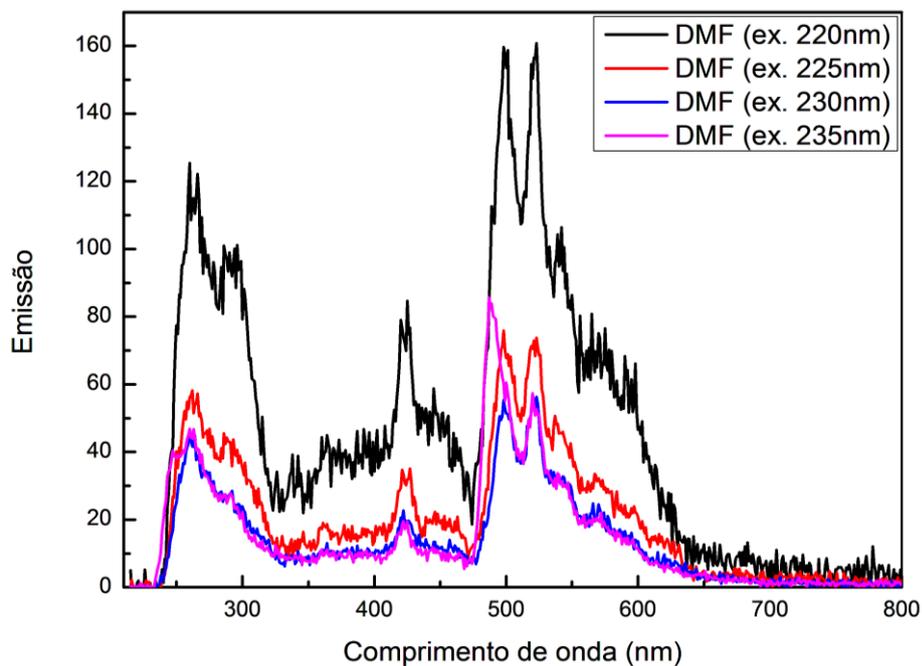
Figura 23. Espectro de UV-Vis dos filmes de PVDF/AMT/Eu₂O₃:



O espectro de absorção dos filmes de PVDF/AMT/Eu₂O₃ também apresenta comportamento de absorção semelhante ao observado no espectro de absorção dos dopantes HMT, AMT e AMT/Eu₂O₃ em solução, com bandas de absorção nas mesmas regiões. E mais uma vez as bandas características do Eu₂O₃ [15,64,65] não são observadas, devido a baixa concentração de európio presente no complexo.

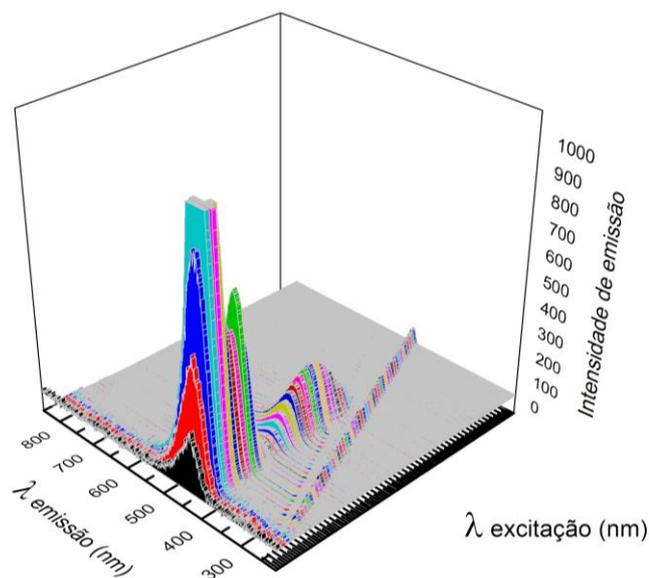
4.3. Caracterização por Espectroscopia de Fluorescência:

Para comparação das medidas de emissão obtidas das amostras dos filmes preparados, realizou-se também a medida da emissão do solvente DMF e dos dopantes HMT, AMT e AMT/Eu₂O₃. A Figura 24 apresenta o espectro de emissão do solvente excitado em quatro diferentes comprimentos de onda: 220, 225, 230 e 235nm, região na qual se observou a absorção nos espectros de UV-Vis.

Figura 24. Espectro de fluorescência do solvente DMF:

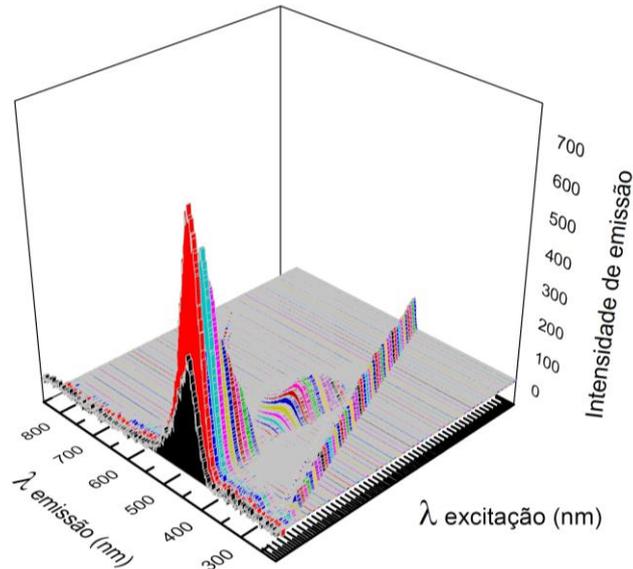
Os comprimentos de onda utilizados para excitação do solvente estão de acordo com seu espectro de absorção medido, pois a absorção deste ocorre abaixo de 240nm. Para obtenção deste resultado fez-se uma varredura de medidas entre 200 a 800nm, com excitação a cada 5nm, de 210 a 500nm, no espectrofluorímetro.

A Figura 25 apresenta o espectro de emissão 3D do HAMT e a Figura 26 apresenta o espectro 3D do AMT.

Figura 25. Espectro de fluorescência 3D do HAMT:

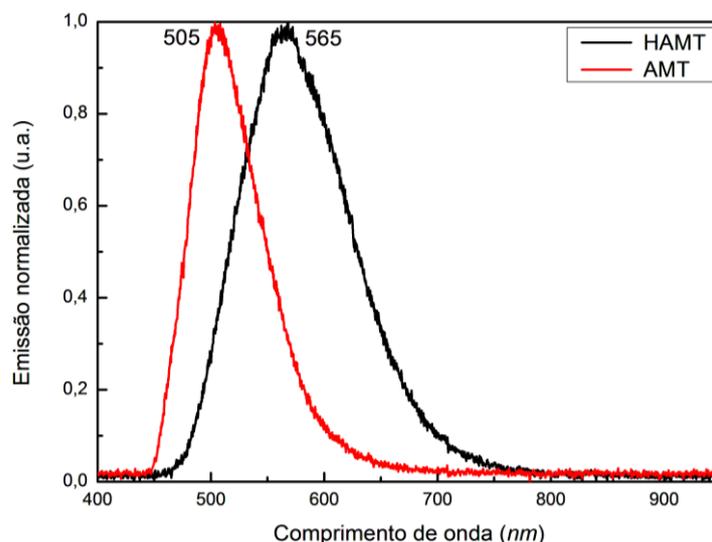
Em ambos os espectros, das soluções dos ligantes HAMT e AMT, observa-se a emissão entre 400 e 550nm, que permanece ao longo de uma ampla faixa de excitação (entre 210 e 400nm). Estes espectros estão de acordo com os espectros de absorção das soluções de ligantes, que mostram bandas de absorção entre 200 e 400nm.

Figura 26. Espectro de fluorescência 3D do AMT:



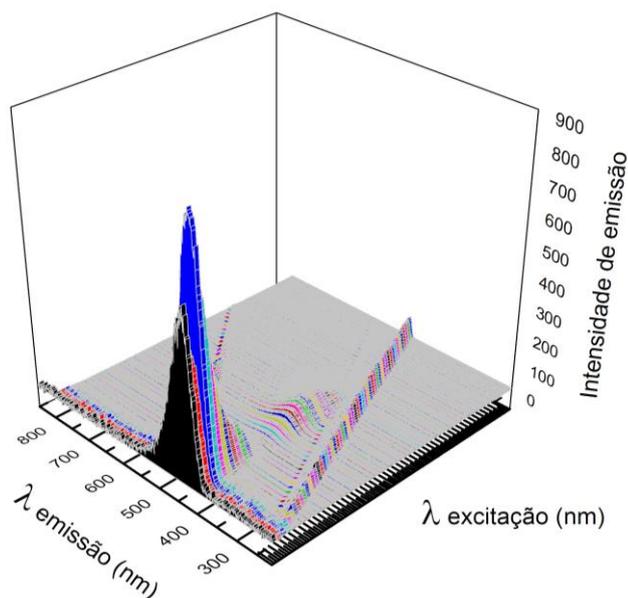
As diferenças entre estes espectros de emissão se devem ao valor do comprimento de onda (λ) de emissão de maior intensidade e ao valor da intensidade de emissão. No espectro 3D do PVDF/HAMT o máximo ocorre com os comprimentos de excitação de 225 e 230nm, enquanto o máximo de emissão dos filmes PVDF/AMT ocorre com as excitações com comprimento de onda de 215 e 220nm. Comparando a emissão dos dois, observa-se que a intensidade de emissão do HAMT é maior em todo o espectro 3D.

As medidas de emissão dos ligantes HAMT e AMT no estado sólido também foram feitas no espectrofluorímetro portátil, para comparar a emissão dos dois, com excitação em 405nm. A Figura 27 apresenta o resultado desta medida.

Figura 27. Espectro de fluorescência do HAMT e do sal AMT, excitados em 405nm:

Neste espectro a principal diferença observada também foi quanto aos máximos de emissão. O máximo da forma ácida encontra-se em 505nm, enquanto o máximo da forma salina encontra-se em 565nm. Estes valores estão de acordo com aqueles observados por Almeida [17].

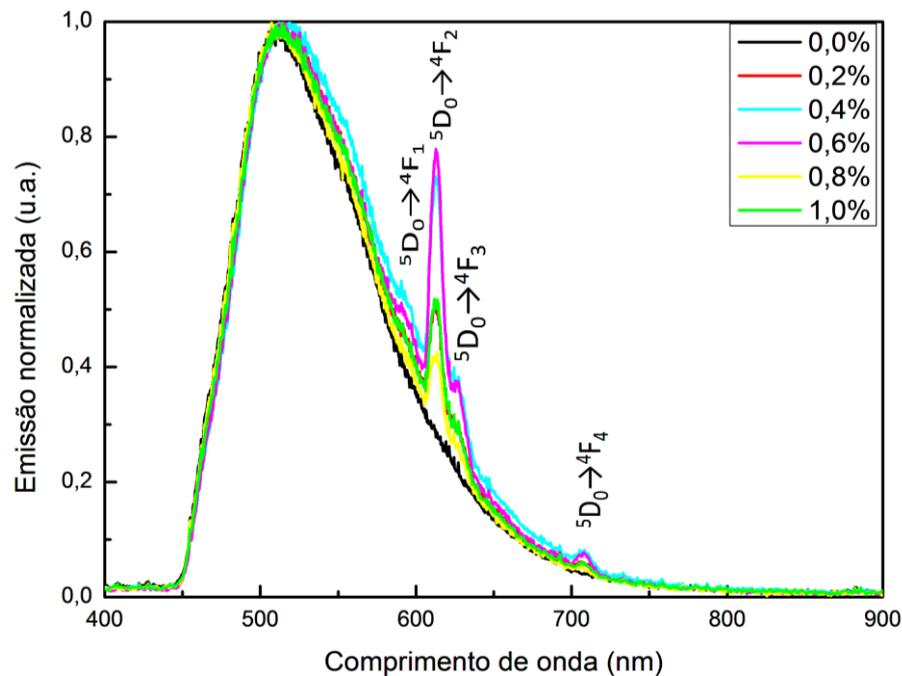
O espectro de emissão 3D das soluções de AMT/Eu₂O₃ está apresentado na Figura 28. O comportamento da emissão deste complexo se assemelha ao observado nos espectros dos ligantes. A emissão ocorre ente 400 e 550nm, ao longo das excitações de 210 a 400nm, com maior intensidade de emissão quando excitado em 220nm. Neste espectro também não se encontra as bandas de emissão características do európio.

Figura 28. Espectro de fluorescência 3D do AMT/Eu₂O₃:

O comportamento da emissão do európio ou do Eu_2O_3 está bem definido na literatura, portanto, os resultados obtidos foram comparados aos reportados na literatura [15,64,65].

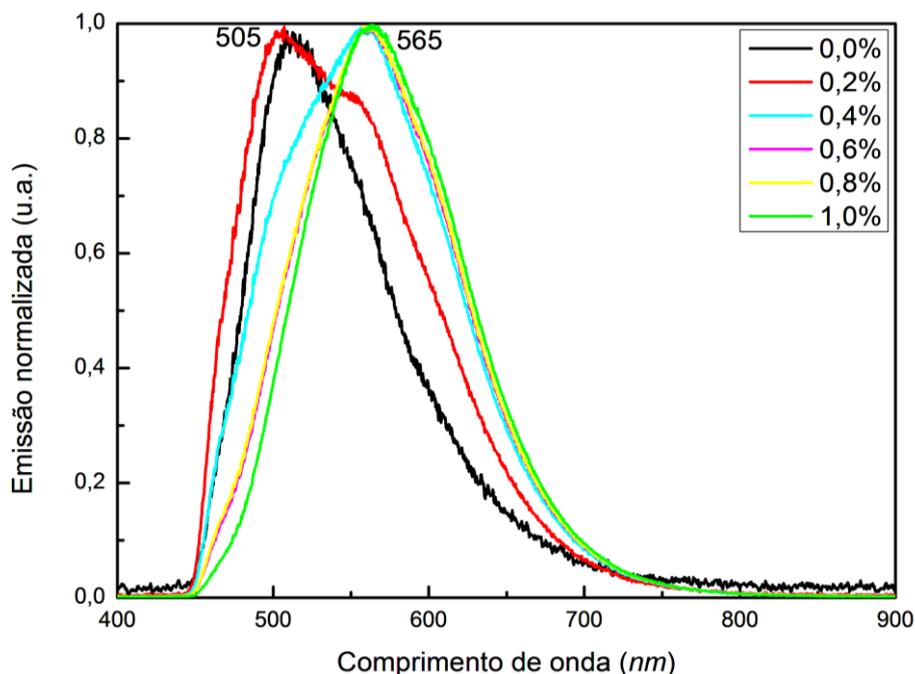
Na Figura 29, está apresentado o espectro de emissão dos filmes de PVDF/ Eu_2O_3 .

Figura 29. Espectro de fluorescência dos filmes de PVDF/ Eu_2O_3 , excitados em 405nm:



A presença dos picos de emissão característicos do európio confirma a presença deste no estado de oxidação Eu^{3+} . Os picos em 590, 613, 625 e 707nm são respectivamente, atribuídos às transições eletrônicas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^4\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^4\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^4\text{F}_3$, e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^4\text{F}_4$ do terra-rara, e estão de acordo com Almeida [17] e Silva [49]. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^4\text{F}_0$, esperada em 580nm, encontra-se provavelmente sobreposta pela emissão do PVDF.

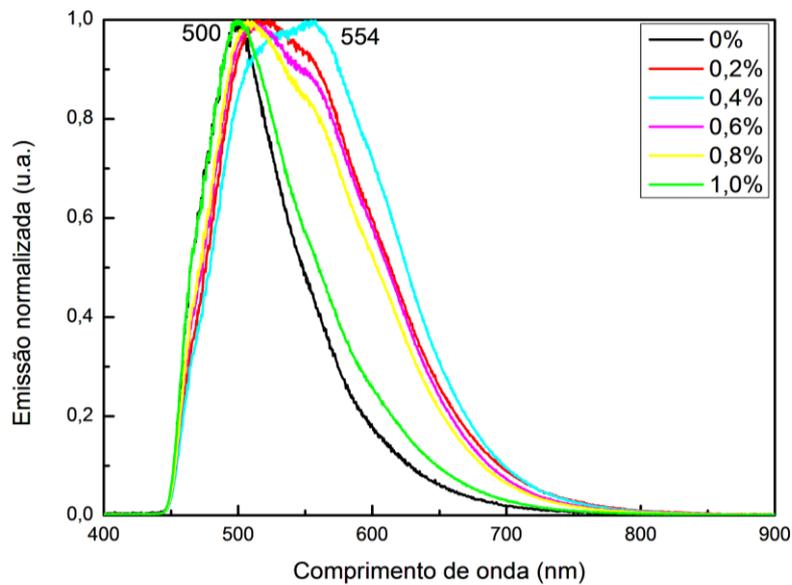
A Figura 30 apresenta o espectro de emissão dos filmes de PVDF/HAMT e a Figura 31 apresenta o espectro de emissão dos filmes de PVDF/AMT.

Figura 30. Espectro de fluorescência filmes de PVDF/HAMT, excitados em 405nm:

Nesta figura foi possível observar os espectros de emissão dos filmes de PVDF dopados com HAMT e do filme com PVDF puro. Os máximos de emissão acima de 560nm estão de acordo com o esperado segundo Almeida [17] e o espectro da figura 27, pois o HAMT (ácido) foi utilizado na síntese dos filmes. Entretanto, o máximo abaixo de 520nm seria esperado apenas para o PVDF dopado com a forma salina, o que indica que está ocorrendo uma reação do HAMT (ácido), com formação do AMT (sal). O deslocamento poderia ser atribuído apenas à interação com a matriz polimérica, o PVDF, porém, a presença dos dois picos de emissão indica que não está ocorrendo apenas uma simples interação, mas também uma reação química, e considerando a estabilidade da matriz polimérica, esta reação provavelmente se dê com o solvente DMF (base), um composto polar que pode se comportar como uma base de Lewis [44], e que já foi utilizado como ligante na síntese de outros complexos junto ao európio [67,68].

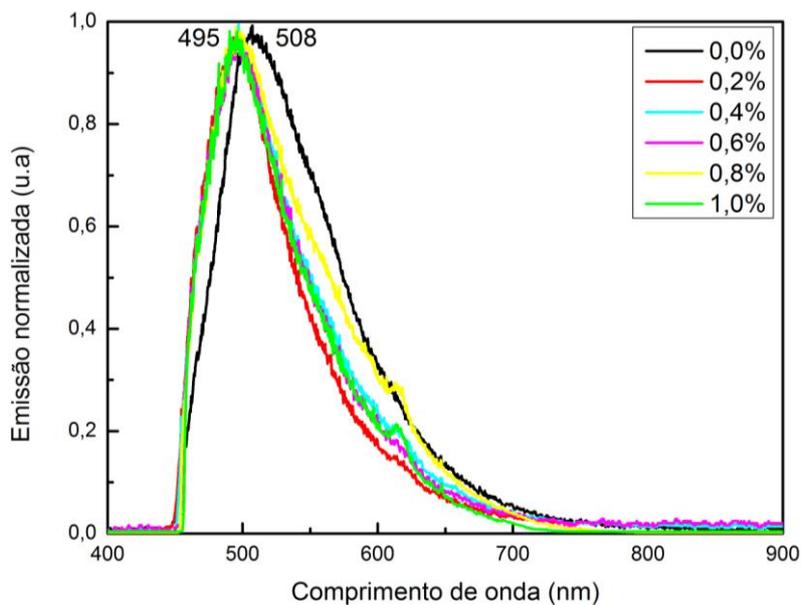
Comportamento semelhante é observado na Figura 31, que contém o espectro de emissão do PVDF/AMT. Os máximos de emissão abaixo de 520nm correspondem à presença do ligante na forma salina, porém os máximos de emissão acima de 550nm correspondem à presença do ligante na forma ácida.

Figura 31. Espectro de fluorescência filmes de PVDF/AMT, excitados em 405nm:



A presença de picos com máximos de emissão nas duas regiões indicam mais uma vez a reação do ligante AMT (sal), com formação do HMT (ácido), e ainda, apenas em concentrações de AMT menores de 1%. O ligante utilizado na síntese desta amostra encontrava-se na forma salina e, portanto, de acordo com Almeida [17] e o espectro da figura 27, esperava-se o máximo de emissão de todos os filmes dopados abaixo de 520nm, porém, não é isto o encontrado, e por isso, mais uma vez considera-se a provável interação do ligante AMT, um sal, e o solvente, o DMF. Entretanto, para confirmar a ocorrência da reação dos ligantes HMT ou AMT, com o DMF ou com o PVDF, será necessária a síntese do mesmo tipo de amostra utilizando diferentes solventes.

A Figura 32 apresenta o espectro de emissão dos filmes PVDF/AMT/Eu₂O₃. No qual o comportamento de emissão assemelha-se ao do complexo produzido por LIAO [21], cujo európio encontra-se ligado tanto ao sal AMT quanto ao solvente DMF.

Figura 32. Espectro de fluorescência filmes de PVDF/AMT/Eu₂O₃, excitados em 40nm:

Nesse espectro observou-se um leve deslocamento do máximo de emissão do PVDF, de 513nm (verde), para 495nm (azul). Este deslocamento do máximo de emissão é esperado em materiais dopados com complexo de európio, pois já foi observado em outro trabalho, e indica que ocorreu uma mudança no ambiente de coordenação, uma vez que a emissão do európio é sensível a essa variação [21,66].

Para confirmar o estado de oxidação do európio neste complexo são necessários outros tipos de medidas, como espectroscopia de raios-X (XANES ou XAFS). Mas, independente de novas medidas, os resultados obtidas indicam que este leve deslocamento da faixa de emissão torna os filmes de PVDF/AMT/Eu₂O₃ um material com potencial aplicação fotônica.

5. CONCLUSÕES:

Neste trabalho foram sintetizados e estudados filmes de PVDF dopados com o óxido de európio, com o ligante HMT, com o ligante AMT e com o complexo PVDF/AMT/Eu₂O₃.

A partir das medidas de FT-IR foi possível estimar a porcentagem relativa de fase β e observar que a porcentagem da mesma se mantém constante em todos os filmes, demonstrando que o método de síntese foi eficaz para garantir a presença da estrutura cristalina responsável pelas propriedades ferro, piro e piezoelétrica. Além de permitir observar que os dopantes não provocam alterações na estrutura do polímero.

A técnica de UV-Vis foi utilizada para observar o espectro de absorção do solvente, dos dopantes e dos filmes obtidos. Dos espectros de absorção do solvente DMF observou-se que este apresenta elevada absorvidade abaixo de 230nm, que tornam as medidas de absorção saturadas em concentrações não muito elevadas. Os espectros de absorção dos ligantes HMT e AMT apresentaram três bandas características, entre 200 e 400nm, as mesmas bandas observadas no espectro do complexo. Nas medidas de absorção da solução do Eu₂O₃ puro, picos de absorção característicos do európio foram obtidos apenas em concentrações maiores de 250 μ g/mL, fato atribuído a baixa absorção correspondente às transições proibidas $f \rightarrow f$ do európio.

Nos espectros de absorção dos filmes dopados com HMT e AMT, ocorre a presença de picos característicos tanto da forma ácida como salina nos dois espectros, provavelmente pela interação do DMF com os ligantes. Nos espectros de absorção dos filmes dopados com o complexo AMT/Eu₂O₃ essa interação do solvente com o ligante não ocorre, e observam-se apenas as bandas de absorção características do ligante, que possuem maior absorvidade que o PVDF ou o terra-rara.

A técnica de fluorescência foi utilizada para estudo da emissão do solvente, dos dopantes e dos filmes. Nos espectros de emissão do solvente foi observado que a emissão deste ocorre apenas com excitação de comprimento de onda entre 220 e 235nm.

Nos espectros de emissão 3D das soluções com os dopantes HMT, AMT e AMT/Eu₂O₃, o comportamento de emissão foi semelhante. Observou-se uma banda alargada entre 400 e 550nm, que permanece ao longo da faixa de excitação que vai de 210 a 400nm, com diferenças observadas na intensidade e nos valores dos máximos de emissão.

Os espectros de emissão dos filmes de PVDF/HMT e PVDF/AMT não estão de acordo com comportamento esperado em relação aos máximos de emissão, uma vez que tanto

o pico de emissão da forma ácida quanto da salina ocorrem em ambos os espectros, levando a um alargamento da banda a meia altura, comportamento que precisa ser melhor estudado para se a interação está ocorrendo entre os ligantes e a matriz polimérica PVDF, ou entre os ligantes e o solvente DMF.

Nos espectros de emissão dos filmes de PVDF/Eu₂O₃ foram identificados os picos de emissão característicos do Eu³⁺. E nos espectros de emissão dos filmes de PVDF dopados com o complexo AMT/Eu₂O₃ observou-se o deslocamento do máximo de emissão do verde para o azul atribuído provavelmente a mudança do ambiente de coordenação.

Por fim, os resultados experimentais mostraram que os filmes de PVDF estudados no presente trabalho apresentam alto potencial para aplicação na área de óptica e fotônica.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS:

Realizar a síntese das diferentes amostras utilizando diferentes solventes para analisar a influencia destes.

Estudar as propriedades elétricas, dielétricas e magnéticas do material, para confirmar as propriedades ferroelétricas atribuídas às estruturas cristalinas da Fase β .

Realizar estudos cristalográficos dos filmes por DR-X, para cálculo da cristalinidade do material e determinação das estruturas formadas.

Obter as micrografias por MEV, para estudo da morfologia do material.

Realizar medidas de espectroscopia de raios-X (XANES ou XAFS), para confirmar o estado de oxidação do európio.

Realizar análises termogravimétricas para estudar o comportamento térmico do material.

7. REFERÊNCIAS:

- [1] MALMONGEA, L. F., *et. al.* Thermal and Mechanical Properties of PVDF/PANI Blends. **Materials Research**, v.13, n°4, p.465-470, 2010.
- [2] GIACOMINI, M. T. e TICIANELLI, E.A. Influência da Acidez do Meio Sobre a Síntese e o Comportamento Redox do Polipirrol. **Química Nova**, v.22, n.5, 1999
- [3] BELLO, M.E.R.B. **Obtenção e Caracterização Eletroquímica do Compósito Polipirrol/Cobalto**. São Carlos, SP - Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2002. Dissertação de Mestrado, 137 p.
- [4] RODRIGUES, P.C. **Síntese, Caracterização e Correlações Estrutura/Propriedades de Redes Mistas de Polianilina/Poliuretano com Arquitetura Molecular Pré-Desenhada**. Curitiba, PR - Pós-Graduação em Química - UFPR, 2004. Tese de Doutorado, 117 p.
- [5] GONÇALVES, V. C. **Síntese e Caracterização do Politiofeno para utilização em sensores**. São Carlos, SP - Pós Graduação de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais - USP, 2010. Tese de Doutorado, 162 p.
- [6] RANBY, B. **Conjugated Polymers and Related Materials** – The Interconnection of Chemical And Electronic Structure. Oxford Science Publications, 1993.
- [7] JACQUEMIN, D. *et. al.* Second-order Nonlinear Optical Coefficient of Polyphosphazene-Based Materials: A theoretical Study. **Journal of Chemical Physics**, v.120, n° 19, p.9401-9409, 2004.
- [8] FAEZ, R. *et.al.* Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, n°11, p.13-18, 2000.
- [9] COSTA, L.M.M. *et al.* Caracterização de Filmes de PVDF- β Obtidos por Diferentes Técnicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 3, p. 183-189, 2009.
- [10] SENCADAS, V. **Influência das Condições de Processamento na Morfologia e Fases Cristalinas do PVDF e nas Transições de Fase do Copolímero P(VDF-TrFE)**. Minho, Portugal - Escola de Engenharia - Universidade do Minho, 2005. Dissertação de Mestrado, 115 p.
- [11] LOVINGER, A. J. e WANG, T. T. Investigation of the Properties of Directionally Solidified Poly(vinylidene fluoride). **Polymer**, v. 20, p.725-732, 1979.
- [12] FALCAO, E. A. Synthesis and Characterization of Polyvinilidene Fluoride (PVDF) Cerium Doped. **Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites V: Ceramic Transactions**, v.240, p.257-265, 2013.

- [13] MAGALHÃES, R. M. S. **Desenvolvimento de Poli(fluoreto de Vinilideno) Poroso na Fase β para Aplicações Biomédicas**. Minho, Portugal – Pós Graduação em Física - Universidade do Minho, 2009. Dissertação de Mestrado, 90 p.
- [14] **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. 1^a ed. Netherlands: Amsterdam, 2007. v.37.
- [15] RABIE, K.A. *et al.* Europium Separation From a Middle Rare Earths Concentrate Derived from Egyptian Black Sand Monazite. **Hydrometallurgy**, v. 86, p.121–130, 2007.
- [16] MARTINS, T. S. e ISOLANI, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. **Química Nova**, v. 28, n.1, p. 111-117, 2005.
- [17] ALMEIDA, C. F. *et al.* Thermal and Spectroscopic Study of the Lanthanide 2-Aminoterephthalate Compounds in the Solid State. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2014. DOI 10.1007/s10973-014-3721-7.
- [18] TEIXEIRA, L. S. **Estudos das Propriedades Ópticas dos Complexos Európio Tetraciclina e Suas Aplicações na Detecção de Lipoproteínas**. São Paulo, SP - Pós-Graduação na área de Tecnologia Nuclear – Materias - IPEN, 2010. Dissertação de Mestrado, 81p.
- [19] HAITAOA, X., *et al.* Assembly of Lanthanide Coordination Polymers With one Dimensional Channels. **Journal of Molecular Structure**, v.655, p. 339–342, 2003.
- [20] BISWAS, S. Vanadium Analogues of Nonfunctionalized and Amino- Functionalized MOFs with MIL-101 Topology–Synthesis, Characterization, and Gas Sorption Properties. **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. 2481–2486, 2012.
- [21] LIAO, J.H., TSAI, C.S. e LIN, T. K. Syntheses, Structural Characterization and Luminescent Properties of $M_2(ATPA)_3(DMF)_2(H_2O)_2$ ($M = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$; ATPA = 2-Aminoterephthalate, DMF = N,N-Dimethylformamide). **Inorganic Chemistry Communications**, v.13, p.286–289, 2010.
- [22] GARCÍA, S. Referencias Históricas y Evolución de los Plásticos. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v.10, n.1, 2009.
- [23] SILVA, A.L.B.B. e SILVA, E.O. **Conhecendo Materiais Poliméricos**. Cuiabá, Instituto de Ciências Exatas e da Terra/MT, 2003.
- [24] CALLISTER, Jr., W.D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach**, 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

[25] MITCHELL, B.S. **An Introduction to Materials Engineering and Science - For Chemical and Materials Engineers**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2004.

[26] PAULA, P. S. H. Polímeros Eletrônicos: Novos Materiais para o Século 21 e suas Potenciais Aplicações no Agronegócio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, nº 1, p.14, 2004.

[27] ASKELAND, D.R., FULAY, P.P. e WRIGHT, W.J. **The Science and Engineering of Materials**, 6 ed. USA: Cengage Learning, 2010.

[28] ANSARI, A. A. *et al.* Optical and electrical properties of electrochemically deposited polyaniline/CeO₂ hybrid nanocomposite film. **Journal of Semiconductors**, v.32, n.4, p. 043001/1-043001/6,2011.

[29] VINOGRADOV, A. M.; HOLLOWAY, F. Dynamic Mechanical Testing of the Creep and Relaxation Properties of Polyvinylidene Fluoride. **Polymer Testing**, v.19, p.131-142, 2000.

[30] ESTERLY, D. M. **Manufacturing of Poly(vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties**. Blacksburg – Virginia, Masters of Science/Materials Science and Engineering - Virginia Polytechnic Institute and State University, 2002, 71p.

[31] COSTA, P.F.R. **Estudo das Propriedades Mecânicas, Eléctricas e Térmicas do Compósito Poli(Fluoreto de vinilideno)/Nanotubos de Carbono**. Minho, PT – Pós Graduação em Física dos Materiais Avançados – Universidade do Minho, 2009. Tese de Mestrado, 79 p.

[32] GREGORIO, R. JR.; UENO, E. M. Effect of Crystalline Phase, Orientation and Temperature on the Dielectric Properties of PVDF. **Journal of Material Science**, v.34, p.4489-4500, 1999.

[33] LOVINGER, A. J. Developments in Crystalline Polymers. **Elsevier Applied Science**, v.1, 1982.

[34] SALIMI, A. e YOUSEFI, A. A. Conformational Changes and Phase Transformation Mechanisms in PVDF Solution-Cast Films. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.42, p.3487–3495, 2004.

[35] TROMBINI, D. C. **Influência da NiFe₂O₄ na Formação da Fase β em Compósitos magnetoelétricos a Base de PVDF**. Dourados – MS, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - UFGD, 2014. Dissertação de Mestrado, 65 p.

- [36] AMORES, R. A. C. **Efeito da Adição de SnO₂ e NiO na Matriz Polimérica de Poli(fluoreto de Vinilideno)**. Dourados – MS, Pós Graduação em Química - UFGD, 2014. Dissertação de Mestrado, 90 p.
- [37] SALMAZZO, G.R. **Síntese e caracterização de compósitos ferroelétricos à base de Poli (Fluoreto de Vinilideno)/(Pb,La)(Zr,Ti)O₃ e de Poli (Fluoreto de Vinilideno)/BaTiO₃**. Pós Graduação em Química - UFGD, 2013. Dissertação de Mestrado, 93 p.
- [38] RAO, S. S.; SUNAR, M. Piezoelectricity and Its Use in Disturbance Sensing and Control of Flexible Structures: A survey. **Applied Mechanics Review**, v.47, n.4, p.113-123, 1994.
- [39] XU, H.; *et al.* Structural, Conformational, and Polarization Changes of Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer Induced by High Energy Electron Irradiation. **Macromolecules**, v.33, p.4125-4131, 2000.
- [40] SMITH, W. F. **Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais**, 2 ed. Portugal: McGRAW-HILL, p. 604-639, 1998.
- [41] NALVA, H. S. **Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics and Applications**. New York: Marcel Dekker, 1995.
- [42] CASTOR, S. B. ; HEDRICK, J. B. **Rare Earth Elements**, 2006. p.769-792. Disponível em : <<http://www.rareelementresources.com/i/pdf/RareEarths-CastorHedrickIMAR7.pdf>>
- [43] ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- [44] MARÇAL, A. L. **Obtenção e Caracterização de Filmes Finos Luminescentes**. Franca - SP, Programa de Pós-Graduação em Ciências/Química – UNIFRAN, 2010. Dissertação de Mestrado, 110 p.
- [45] MAESTRO, P. Rare Earths and Color: properties and Industrial Applications. **Journal of the Less-Common Metals**, v.111, p.43-48, 1985.
- [46] PAIVA, D. L., LAMPMAN, G. M. e KRIZ, G. S. **Introdução a Espectroscopia**, 4 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- [47] HOLLER, F. J. **Princípios de Análise Instrumental**, 6 ed., Porto Alegre: Bookman, 2009.
- [48] MOORE, Walter J. **Físico-Química**, 4a ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1976, v.2.

- [49] SILVA, D. S. *et al.* Estudo da Fotoluminescência de Vidros de Germanato Dopados com Európio Contendo Nanopartículas de Prata. **Boletim Técnico da FATEC-SP - BT/ 28**, p.25-28, 2010.
- [50] RAKOV, N. *et al.* Investigation of Eu^{3+} luminescence intensification in Al_2O_3 powders codoped with Tb^{3+} and prepared by low-temperature direct combustion Synthesis. **Applied Physics Letters**, v.88, p.081908/1 – 081908/3, 2006.
- [51] DECADT, R. *et al.* Synthesis, Crystal Structures, and Luminescence Properties of Carboxylate Based Rare-Earth Coordination Polymers. **Inorganic Chemistry (ACS Publications)**, v.51, p.11623–11634, 2012.
- [52] SOUZA, A.P. *et al.* New complexes of europium and gadolinium with 2,4,6-trichlorophenyl acetoacetate as ligand. **Optical Materials**, v.33, p. 402–407, 2011.
- [53] SODERHOLM, L. *et al.* Coordination and Valence of Europium in the Heteropolyanion $[\text{EuP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{12-}$. **The Journal of Physical Chemistry A (ACS Publications)**, v.99, p.9611-9616, 1995.
- [54] JIANG, X. *et al.* Efficient emission from a europium complex containing dendronsubstituted diketone ligands. **Thin Solid Films**, v.416, p.212–217, 2002.
- [55] MA, Q. *et al.* Electrospinning preparation and properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}/\text{PVP}$ magnetic-photoluminescent bifunctional composite nanofibers. **Journal of Nanoparticle Research**, v.14, n.1203, p.1-7, 2012.
- [56] STARYNOWICZ, P. Aqua(ethylenedisulfonato)europium(II) $[\text{Eu}(\text{O}_3\text{SC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ – Structure, spectroscopy and magnetic properties. **Polyhedron**, v.50, p. 283–288, 2013.
- [57] SUZUKI, R. *et al.* Photo-reduction behavior of sol–gel derived silica materials doped with europium(III) crown ether complex. **Journal of Alloys and Compounds**, v.408, p.800–804, 2006.
- [58] HIGASHIYAMA, N. *et al.* Luminescence of divalent europium complexes with N-pivotariat azacrown ethers. **Inorganica Chimica Acta**, v.194, p. 201-206, 1992.
- [59] RAO, C.J. *et al.* Electrochemical behavior of europium (III) in N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. **Electrochimica Acta**, v.54, p.4718–4725, 2009.
- [60] POGREB, R. *et al.* Luminescence and absorption spectra of Eu-complex-doped PVDF film: influence of controlled stretch. **Proceedings of SPIE, Optical Components and Materials II**, v.6116, p.61160E, 2006. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1117/12.643743>>.

[61] ABREU, F. G. **Análise de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) sob Carregamento Cíclico**. Rio de Janeiro-RJ, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais- UFRJ, 2012. Dissertação de Mestrado, 139p.

[62] CHINAGLIA, D. L. *et al.* Influence of the Solvent Evaporation Rate on the Crystalline Phases of Solution-Cast Poly(Vinylidene Fluoride) Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p.785–791, 2010.

[63] FARINELLI, B. C. F. **Estudo das Técnicas Espectroscópicas para a Caracterização de Materiais: Filmes Poliméricos e Medicamentos**. Dourados – MS, Programa de Pós-Graduação em Química – UFGD, 2015. Dissertação de mestrado, 59 p.

[64] ZINCHENKO, V. F. *et.al.* Optical absorption of Eu^{+3} and Eu^{+2} in europium oxides and europium fluorides. **Proceedings of SPIE**, v.4766, p.43-46, 2002.

[65] JIANG, W. *et al.* A Mild Liquid Reduction Route toward Uniform Blue-Emitting EuCl_2 Nanoprisms and Nanorods. **Inorganic Chemistry** (ACS Publications), v.50, p.6862–6864, 2011.

[66] BUNZLI, J.C.G. e WESSNER, D. Rare Earth Complexes with Neutral Macrocyclic Ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, v.60, p.191-253, 1984.

[67] LI, J.R. *et al.* Pentacyanoferrate(III)-l-cyano-triaquatetrakis-(dimethylformamide)europium(III) hydrate. **Acta Crystallographica Section E**, v.58, p.m686-m687, 2002.

[68] DING, S. e JIAO, N. N,N-Dimethylformamide: A Multipurpose Building Block. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, p.9226-9237, 2012.