



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

*Efeito da Adição de SnO₂ e NiO na Matriz Polimérica de
Poli(Fluoreto de Vinilideno)*

Rafael Aparecido Ciola Amoresi

Dourados – MS

2014





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

*Efeito da Adição de SnO₂ e NiO na Matriz Polimérica de
Poli(Fluoreto de Vinilideno)*

Mestrando: Rafael Aparecido Ciola Amoresi

Orientador: Prof. Dr. Andrelson Wellington Rinaldi

Co-Orientador: Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão

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

Dourados – MS

2014



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

A524e Amoresi, Rafael Aparecido Ciola.
Efeito da adição de SnO₂ e NiO na matriz polimérica
de poli(fluoreto de vinilideno) / Rafael Aparecido Ciola
Amoresi. – Dourados, MS : UFGD, 2014.
90 f.

Orientador: Prof. Dr. Andrelson Wellington Rinaldi.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade
Federal da Grande Dourados.


1. Nanocompósito – Química. I. Rinaldi, Andrelson
Wellington. II. Título.

CDD: 540




Termo de Aprovação


Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Efeito da Adição de SnO₂ e NiO na Matriz Polimérica de Poli(Fluoreto de Vinilideno)", de autoria de Rafael Aparecido Ciola Amoresi, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.



Prof. Dr. Anderson Wellington Rinaldi (Orientador-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora



Prof. Dr. Marcos Rogério Guilherme
Membro Examinador (UEM)



Prof. Dr. Eduardo Jorge Pilau
Membro Examinador (UEM)

Dourados/MS, 31 de março de 2014

“Os que aspiram não a adivinhar e prever, mas a descobrir e saber, os que se propõem não a imaginar os mundos fantásticos e fabulosos das suas ideias, mas a examinar e a dissecar o nosso próprio mundo, devem buscar, invariavelmente, o fundo dos fatos.”

F. Bacon, 1620.

Dedicado à; *Quem sempre
esta a meu lado: Pai, Mãe e
meu Amor. E a meu avô
Amélio Ciola (in memorian).*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade e pela força que me fornece a cada instante para eu seguir esta caminhada, desbravando as fronteiras desse universo que ele criou.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão e Prof. Dr. Andrelson Wellington Rinaldi, pelo compartilhamento de conhecimento, suporte durante o mestrado e amizade que sempre tiveram comigo.

Aos meus pais, Elizeu e Iraci, que nunca mediram esforços em me apoiar e sempre me direcionar para o caminho do trabalho e da verdade. Aos meus irmãos Eleandro e Adriana e a família que estão formando. A Lucas Noboru e a grandeza que significa para mim.

Ao professor Dr. Eriton Rodrigo Botero pelas valiosas sugestões, críticas e discernimentos que sempre me forneceu.

Ao professor Dr. Alberto Adriano Cavalheiro por sua valiosa sugestão.

Aos professores Dr. Nelson Domingues e Dra. Patrícia Suegama que nunca mediram esforços em me ajudar.

Ao Laboratório de Materiais Híbridos o qual passei grande parte do tempo do mestrado, a família que lá formei. Ao Grupo de Óptica Aplicada no qual desenvolvi a síntese e grande parte das caracterizações.

De uma forma geral a todos os laboratórios da UFGD que sempre permitiram suas portas abertas para minhas pesquisas.

Aos técnicos Joelson, Wesley e William que sempre estiveram prontos a ajudar.

A Laís Weber Aguiar, que iniciamos juntos a busca em entender as metodologias de síntese e caracterização dos materiais. Ao Du (Eduardo 'Safreca'), meu amigo irmão, que me auxiliou nas medidas elétricas.

Aos amigos do mestrado Carlão, Chirley, Cicera, Daiana, Diani, Eric, Fabiano, Fernando, Haroldo, Marcio, Vanessa Doto e Vanessinha. Ao Geziel e a Lis, sempre parceiros. E ao Robson (Robim) que se tornou um grande irmão.

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

RESUMO

Materiais inteligentes se destacam como uma das áreas de pesquisa que mais crescem nos últimos anos, a busca por alta tecnologia aliado a baixos custos são as premissas de inovação tecnológica e crescimento científico. Este trabalho estuda a influência dos íons metálicos estanho e níquel em forma de óxidos, como: óxido de estanho (SnO_2), óxido de níquel (NiO) e óxido de estanho modificado com 2 mol% de níquel ($\text{Sn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$), inseridos na matriz polimérica de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF). Os óxidos, obtidos pelo método de coprecipitação, se destacam por suas características semicondutoras, ópticas e elétricas que lhe conferem aplicabilidades em catalises, sensores, células solares, janelas inteligentes e transdutores. A partir destes materiais, a matriz polimérica foi modificada em diferentes concentrações (mol/mol), a fim de melhorar suas propriedades piezoelétricas, elétricas, fluorescentes e magnéticas. Os filmes, obtidos por método químico, foi realizado um estudo prévio do tempo de secagem dos diferentes modificadores. Na caracterização dos pós, análises por espectroscopia de infravermelho (FT-IR) denotam a formação dos óxidos durante as etapas de síntese, e análises por raio-X informam a obtenção de suas estruturas cristalinas e o tamanho nanométrico dos cristalitos. Na caracterização dos filmes compósitos, análises por FT-IR, auxiliados por tratamento matemático de suas bandas, resultaram em características de alô amorfo dos filmes indicando alterações em sua cristalinidade com a inserção dos modificadores. Também foi corroborado, através deste, o teor de fase β , sendo que o compósito PVDF/ $\text{Sn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$, foi o que melhor apresentou aumento desta fase proporcional a fração de modificação. Análises por espectroscopia de absorção óptica (UV-Vis) e de fluorescência caracterizam a absorção no visível bem como o deslocamento para o vermelho das amostras de PVDF/ NiO , demonstrando a proeminente capacidade de aplicação óptica do material. A condutividade iônica dos filmes compósitos foi avaliada em junção com tratamentos matemáticos que indicaram o limiar de percolação, e os mecanismos bidimensionais e tridimensionais para os compósitos PVDF/ SnO_2 e PVDF/ NiO , respectivamente, bem como um maior fator de condutividade para este último.

Palavras Chave: Nanocompósito, Piezoeletricidade, Condutividade.

ABSTRACT

Smart materials stand out as one of the research areas that fastest growing in recent years, the search for high technology combined with low costs are the premises of technological innovation and scientific development. This work studies the influence of tin and nickel metal ions in the form of oxides, such as tin oxide (SnO_2), nickel oxide (NiO) and tin oxide modified with 2 mol% of nickel ($\text{Sn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$) inserted in the polymer matrix of poly(vinylidene fluoride) (PVDF). The oxides, obtained by co-precipitation method, stand out with their semiconductor, optical and electrical characteristics, that confer applicability in catalysis, sensors, solar cells, smart windows and transducers. From these materials, the polymeric matrix is modified in different concentration (mol/mol) in order to improve their piezoelectric, electric, magnetic and fluorescent properties. The films obtained by the chemical method, a previous study of the drying time of different modifiers was performed. In the characterization of powders, analysis by infrared spectroscopy (FTIR) denotes the formation of oxides during the stages of synthesis and analysis by X-ray informs obtaining their crystal structures and nano-sized crystallites. In the characterization of composite films, analysis by FTIR, aided by mathematical treatment of their bands, resulted in the characteristics of amorphous films hello indicating changes in crystallinity by the addition of modifiers. Was also corroborated by this, the content of β phase, and The PVDF/ $\text{Sn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$ composite was the best presented proportional increase in his phase the fraction of modification. Analysis by optical absorption spectroscopy (UV-Vis) and fluorescence characterized the visible absorption and as well as red shift of the samples of PVDF/ NiO , demonstrated the prominent capacity to apply as an optical material. The ionic conductivity of composite films was evaluated in junction with mathematical treatments indicated that the percolation threshold, and the two-dimensional and three-dimensional mechanisms for PVDF/ SnO_2 and PVDF/ NiO composite, respectively, as well as a higher conductivity factor for the latter.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Células unitárias das fases ^{a)} α , ^{b)} δ e ^{c)} β do PVDF mostradas em projeção em paralelo dos eixos da cadeia. E esquema de representação da conformação de cadeia das fases ^{d)} α e ^{e)} β . [Adaptado da referência 24].....28
- Figura 2.** Celula unitária tetragonal do (a) SnO_2 tipo rutilo com dimensões: $a = 0,470$ nm, $b = 0,470$ nm, $c = 0,319$ nm e (b) SnO do tipo PbO com dimensões: $a = 0,378$ nm, $b = 0,378$ nm, $c = 0,479$ nm. (Adaptado de 33)29
- Figura 3.** Representação esquemática do alinhamento antiparalelo do momento magnético de spin para o comportamento antiferromagnético MnO . (Adaptado de 45).....31
- Figura 4.** Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b).....32
- Figura 5.** Fóton absorvido via elétron excitado da banda de valência-banda de condução de um material com certo valor de band gap. (Adaptado de 1).....34
- Figura 6.** Esquema microestrutural de materiais em duas fases: a) dispersão estrutural aleatória de grãos; b) dispersão estrutural uniforme de grãos; c) agregação estrutural de grãos; d) percolação estrutural de clusters. (Adaptado de 70).....38
- Figura 7.** Célula eletroquímica utilizada nas análises de impedância. A) Estágio fechado. B) Estágio aberto. C) Estágio semi-aberto.....44
- Figura 8.** Espectro de infravermelho do óxido de níquel obtido (a) seco a 100°C e (b) depois do tratamento térmico a 350°C por 1 hora.....46
- Figura 9.** Espectro de infravermelho do óxido de estanho obtido (a) seco a 100°C e (b) depois do tratamento térmico a 350°C por 1 hora.....46
- Figura 10.** Espectro de infravermelho do óxido de estanho dopado com níquel obtido (a) seco a 100°C e (b) depois do tratamento térmico a 350°C por 1 hora, e a (c) deconvolução da região entre 400 a 770 cm^{-1} do espectro do óxido tratado a 350°C47
- Figura 11.** Difrátogramas de Raio-X (a) do padrão de dados ISCD correspondente a (b) amostra NiO calcinados a 350°C por 1 hora.....49
- Figura 12.** Difrátogramas de Raio-X (a) do padrão de dados ISCD correspondente a (b) amostra SnO_2 calcinados a 350°C por 2 hora.....50
- Figura 13.** Difrátogramas de Raio-X (a) do padrão de dados ISCD correspondente a (b) amostra $\text{Sn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$ calcinados a 350°C por 2 hora.....51
- Figura 14.** Filmes de PVDF modificados com NiO nas concentrações entre $0,0$ e $12,0$ mol%. Indicando as principais bandas existentes.....54

Figura 15. Filmes de PVDF modificados com SnO ₂ nas concentrações entre 0,0 e 12,0 mol%. Indicando as principais bandas existentes e a partir da modificação em 0,5 mol% observa-se a presença das vibrações do óxido.....	55
Figura 16. Filmes de PVDF modificados com SnNiO ₂ nas concentrações entre 0,0 e 12,0 mol%. Indicando as principais bandas existentes e a partir da modificação em 1,0 mol% observa-se a presença das vibrações do óxido.....	56
Figura 17. Porcentagem de fase beta do material PVDF modificado com NiO.....	59
Figura 18. Porcentagem de fase beta do material PVDF modificado com SnO ₂	59
Figura 19. Porcentagem de fase beta do material PVDF modificado com Sn _{0,98} Ni _{0,02} O ₂	60
Figura 20. ^{a)} Absorção dos filmes de PVDF não dopado até a concentração de 3,0 mol% de NiO. ^{b)} Inset entre 400 a 800 nm e demonstração das absorções de 6 e 9 mol%.....	61
Figura 21. Fotoluminescência do pó de NiO, excitado a 406 nm, nas diversas concentrações de modificador.....	62
Figura 22. Fotoluminescência do compósito de PVDF/NiO, excitado a 406 nm, nas diversas concentrações de modificador.....	63
Figura 23. Impedância em modulo de Nyquist dos compósitos PVDF com SnO ₂ , analisados a temperatura ambiente.....	65
Figura 24. Variação da condutividade do compósito PVDF/SnO ₂ em função das diferentes concentrações de fase secundária.....	66
Figura 25. Fit linear dos dados, do compósito PVDF/NiO, realizados através equação da lei das potências para a condutividade.....	67
Figura 26. Variação da condutividade do compósito PVDF/NiO em função das diferentes concentrações de fase secundária.....	68
Figura 27. Fit linear dos dados, do compósito PVDF/NiO, realizados através equação da lei das potências para a condutividade.....	70
Figura 28. Variação da condutividade do compósito PVDF/Sn _{0,98} Ni _{0,02} O ₂ em função das diferentes concentrações de fase secundária.....	71
Figura 29. Fit linear dos dados, do compósito PVDF/Sn _{0,98} Ni _{0,02} O ₂ , realizados através equação da lei das potências para a condutividade.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Potencial de Circuito Aberto (ECA) utilizado.....	40
Tabela 02. Bandas de absorção no IV da maioria das fases cristalinas e amorfa do PVDF, para a faixa de número de onda entre 400 e 1500 cm^{-1}	50
Tabela 03. Área Total do alo amorfo na região de 600 cm^{-1} obtidos da deconvolução dos dados de FT-IR.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS

DMF: Dimetilformamida.

Fase α : Fase alfa.

Fase β : Fase beta.

Fase γ : Fase gama.

FT-IR: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.

ICSD: Inorganic Crystal Structure Database (Database de estruturas inorgânicas cristalinas)

PVDF: Poli(fluoreto de vinilideno).

T_C : Tamanho do Cristalito.

σ_m : Condutividade do Compósito

σ_h : Condutividade da partícula

f : Fração do volume da partícula

f_c : Fração do volume crítico no limiar de percolação

t ou s: exponenciais de condutividade

p: probabilidade de percolação

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	23
2.	OBJETIVOS.....	25
2.1.	Objetivos Gerais.....	25
2.2.	Objetivos Específicos.....	25
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DE LITERATURA.....	27
3.1.	Polímeros.....	27
3.2.	Óxido de Estanho.....	29
3.3.	Óxido de Níquel.....	30
3.4.	Métodos Químicos de Obtenção do Material Particulado.....	32
3.5.	Compósito.....	33
3.6.	Fotoluminescência.....	34
3.7.	Condutividade e Limiar de Percolação.....	36
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1.	Materiais.....	40
4.2	Método de Obtenção dos Pós.....	40
4.2.1.	Obtenção dos pós de SnO ₂	40
4.2.2	Obtenção dos pós de Sn _{0,98} Ni _{0,02} O.....	40
4.2.3	Obtenção dos pós de NiO.....	41
4.3	Método de Obtenção dos Filmes.....	41
4.4	Caracterização.....	42
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1.	Caracterização do Material Particulado.....	45
5.1.1	FT-IR.....	45
5.1.2	Difração de Raio-X em Pó.....	48
5.2.	Caracterização dos Filmes Compósitos.....	52
5.2.1	FT-IR.....	52
5.2.2.	UV-Vis e Fotoluminescência.....	61
5.2.3.	Condutividade e Limiar de Percolação.....	64
6.	CONCLUSÃO.....	73
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	75
	REFERÊNCIAS.....	77
	ANEXO A - PRODUÇÕES CIENTÍFICAS.....	85
	ANEXO B–ANÁLISES EXTRAS.....	87

1. INTRODUÇÃO

A busca pela produção de melhores dispositivos elétricos vem se destacando nos últimos anos, as aplicações como atuadores e sensores são as principais vertentes de pesquisas devido à complexidade e aos poucos estudos desenvolvidos para tais materiais avançados. Estes materiais adentram em uma classe chamada “Materiais Inteligentes”, tal adjetivo designa o fato destes sistemas portarem a capacidade de sentirem uma resposta de mudança (sensor) em seu ambiente e então, executar uma função de resposta e adaptação (atuador).⁽¹⁾

Os dispositivos responsáveis por tais efeitos são os atuadores e transdutores, os quais convertem energia elétrica em deformações mecânicas, ou vice-versa, respectivamente. Esta característica é devido a materiais que detém um fenômeno conhecido por *piezoelectricidade*, que literalmente é a eletricidade pela pressão, no qual a polarização é induzida e um campo elétrico é estabelecido através de uma amostra pela aplicação de forças externas. Aplicações destes materiais percorrem os campos de equipamentos esportivos, na redução de vibração até a robótica e engenharia aeroespacial na promoção de estruturas de superfícies, sensores e chips eletrônicos.^(1,2)

A conversão direta de eletricidade em trabalho mecânico propõe um importante campo de aplicação robótica, conhecido por “músculos eletrônicos”, os quais, materiais cerâmicos, poliméricos e até metais podem ser utilizados em sua produção. Os parâmetros a serem considerados na produção destes são flexibilidade, resistência e altas propriedades piezoeletricas. Materiais cerâmicos geralmente apresentam boas característica elétrica, mas, baixa flexibilidade e resistência mecânica, enquanto que os polímeros geralmente são flexíveis e resistentes.⁽¹⁾

Quando ocorre a conjugação e há sinergia das propriedades de duas classes de materiais fundamentais, polímeros e cerâmicos, por exemplo, há a formação de uma nova classe de materiais, os compósitos.⁽¹⁾ Neste trabalho, o polímero poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) foi estudado em conjugação com os pós nanoparticulados de óxido de estanho e óxido de níquel. O PVDF tem recebido importante atenção industrial devido suas excelentes propriedades elétricas, resistência química, durabilidade e biocompatibilidade.⁽³⁻⁵⁾ Bem como os nanopós com seu baixo custo e particulares propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, os quais lhe conferem aplicabilidade desde catalise a sensores.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

O trabalho tem por objetivo alcançar três principais estágios, à saber: a preparação dos modificadores (partículas em tamanho nano); em seguida a modificação junto ao PVDF, afim de obtenção do compósito; e por fim o estudo do compósito através das caracterizações, visando a otimização das propriedades elétricas e piezoelétricas.

2.2. Objetivos Específicos

Modificadores: Obter através do método de coprecipitação, os óxidos de: estanho (SnO_2), níquel (NiO) e a dopagem com níquel ($\text{Sn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$). Caracterizando-os por FT-IR, afim de, averiguar a formação de fase obtida e por Raio-X para obtenção de tamanho do cristalito e também caracterização e propriedades estruturais de fase.

Compósitos: Realizar a síntese dos filmes compósitos, obtendo-os por deposição em placas de petri (método *casting*) em uma relação mol/mol entre partículas e matriz polimérica, nas concentrações de 0,5, 1,0, 3,0, 6,0, 9,0 e 12,0 mol% de partícula no polímero.

Finalidade: Estudar a influência dos modificadores na matriz polimérica por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), caracterizando o teor de fase β e indícios de cristalinidade. Realizar análises por UV-Vis e Fotoluminescência, denotando as características ópticas dos compósitos. Realizar análises por espectroscopia de impedância eletroquímica, caracterizando a condutividade do material e suas relações quanto à percolação.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DE LITERATURA

Materiais avançados são tipos de materiais obtidos por processos químicos ou físicos e que atuam nas mais altas linhas de tecnologia. Com aplicações que vão desde raquetes mais resistentes até sensores no campo aeroespacial. Com o intuito de desmembrar os diferentes tipos de materiais, suas características físico-químicas, e suas mais significantes aplicações, a fim de justificar a síntese do novo compósito obtido, apresenta-se a revisão literária inframencionada.

3.1. Polímeros

A palavra polímero significa muitos meros, etimologicamente *mero* deriva do grego, com o significado de bloco. Um sinônimo comum, da cultura moderna, para polímero é plástico. Estes materiais possuem estruturas compostas de blocos de montagem conectados em configurações em cadeia e em rede. O processo pelo qual moléculas da cadeia longa são formadas a partir de moléculas orgânicas relativamente pequenas pode ocorrer de duas maneiras distintas: o crescimento em cadeia ou o crescimento em estágio. Ambos os processos recebe o nome de *polimerização*, por adição ou por condensação, respectivamente.⁽⁸⁾

As duas formas de polimerização, ou melhor, a união dos monómeros, depende de uma característica crítica: a reatividade. A tendência que a reação de polimerização tem a acontecer pode partir diretamente de sítios reativos (ligações duplas) na polimerização por adição ou através de grupos funcionais reativos na polimerização por condensação, liberando água como subproduto.⁽⁸⁾

Fluoreto de polivinilideno (CH_2CF_2)_n, o polímero estudado neste trabalho, da família dos fluoropolímeros, o qual tem como precursor o monômero 1,1-difluoroetileno (CF_2CH_2). Este polímero apresenta uma curta ligação carbono-flúor conferindo assim uma alta resistência química. A descoberta do forte efeito piezoelétrico no polímero por Kawai em 1969⁽⁹⁾, conferiu-lhe muitas aplicações junto às propriedades mecânicas como flexibilidade já conhecidos.⁽²⁾

O PVDF se destaca, dentre a vasta variedade de polímeros, por ser um material flexível, com estabilidade térmica, resistência a radiação γ e a abrasão, de fácil

processabilidade, com excelentes propriedades mecânicas e excepcional estabilidade química.^(10,11) Possui vasto campo de aplicação como, por exemplo, em tratamentos de efluentes por processos de separação de membrana⁽¹⁰⁾, em células a combustível^(12,13), possui propriedades auto-limpantes⁽¹¹⁾, esta presente em materiais elétricos e de revestimento⁽¹⁴⁾, em baterias recarregáveis⁽¹⁵⁾, na construção de eletrodos e dispositivos eletroeletrônico (LEDs e janelas inteligentes)^(13,16), sensores^(12, 16-18), como anticorrosivos e revestimentos ósseo⁽¹⁹⁾. Atuantes em pequena escala possuem varias aplicações⁽¹⁸⁾, incluindo a micromanipulação de células vivas, nanosistemas bioanalíticos, chip de laboratório, microválvula, micro-obturadores, moduladores de luz, instrumentação micro óptica⁽²⁰⁾, músculos artificiais de macro e micro robótica dentre outros⁽²¹⁻²³⁾.

A fase em que a rede polimérica é obtida faz-se de extrema importância a fim de definir seus potenciais campos de aplicação. No início dos estudos referentes a esse polímero, suas cinco fases cristalinas eram chamadas por formas: Forma I, Forma II, Forma III, Forma IV e Forma V. Nos estudos mais atuais passaram a ser chamadas pelas letras gregas β (forma I), α (forma II), γ (forma III), δ (forma IV) e ϵ (forma V). A forma I (β), com conformação da cadeia polimérica essencialmente planar em zigzag, totalmente trans (*alltrans*) proporciona ao material propriedades piro, piezo e ferroelétrica, devido a maior polarização espontânea, com vasta aplicações em dispositivos elétricos.⁽²⁵⁻²⁷⁾ A fase alfa, com conformação tg^+tg^- , destaca-se no polímero por apresentar características como: maior constante dielétrica, inércia química, estabilidade térmica e propriedades mecânicas superiores quando comparadas ao material nas outras fases.⁽²⁵⁾ A fase em que o polímero é obtido é diretamente relacionado a síntese e à temperatura de síntese do filme, e sofre grande influência do solvente utilizado.⁽²⁸⁾ Na Figura 1 é representado algumas conformações de fase do polímero.

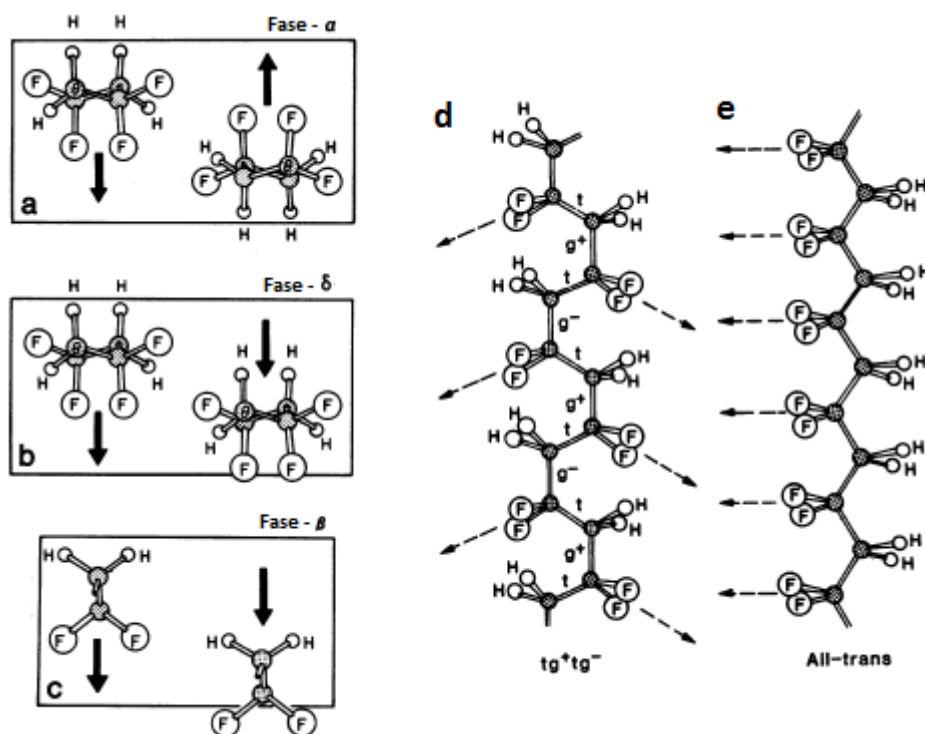


Figura 1. Células unitárias das fases ^{a)} α , ^{b)} δ e ^{c)} β do PVDF mostradas em projeção em paralelo dos eixos da cadeia. E esquema de representação da conformação de cadeia das fases ^{d)} α e ^{e)} β . [Adaptado da referência 24].

3. 2. Óxido de Estanho

O estanho na forma de óxido pode se apresentar de duas maneiras, como dióxido de estanho (SnO_2) e óxido de estanho (SnO). No SnO_2 o estanho possui um estado de valência +4, se apresenta como um semicondutor do tipo n, com uma band gap de 3,6 eV, o qual pode exibir variações nestes níveis entre 0,03 e 0,15 eV devido a formação intrínseca de vacâncias de oxigênio ⁽²⁹⁾, com uma estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo (Figura 2a) ⁽³⁰⁾. Já no SnO o estanho possui um estado de valência +2, muito utilizado como semicondutor do tipo p devido a banda máxima de valência estar localizado sobre os orbitais 5s do Sn o que acarreta na facilidade do salto de condução ⁽³¹⁾ e também pode ocorrer vacâncias de Sn, apresenta um band gap em torno de 2,1-2,5 eV ⁽³²⁾, uma célula unitária tetragonal com estrutura isoestrutural do tipo PbO (Figura 2b) ⁽³³⁾, há pouco material disponível na literatura sobre sua fase e propriedades devido a facilidade com que é transformado em SnO_2 .

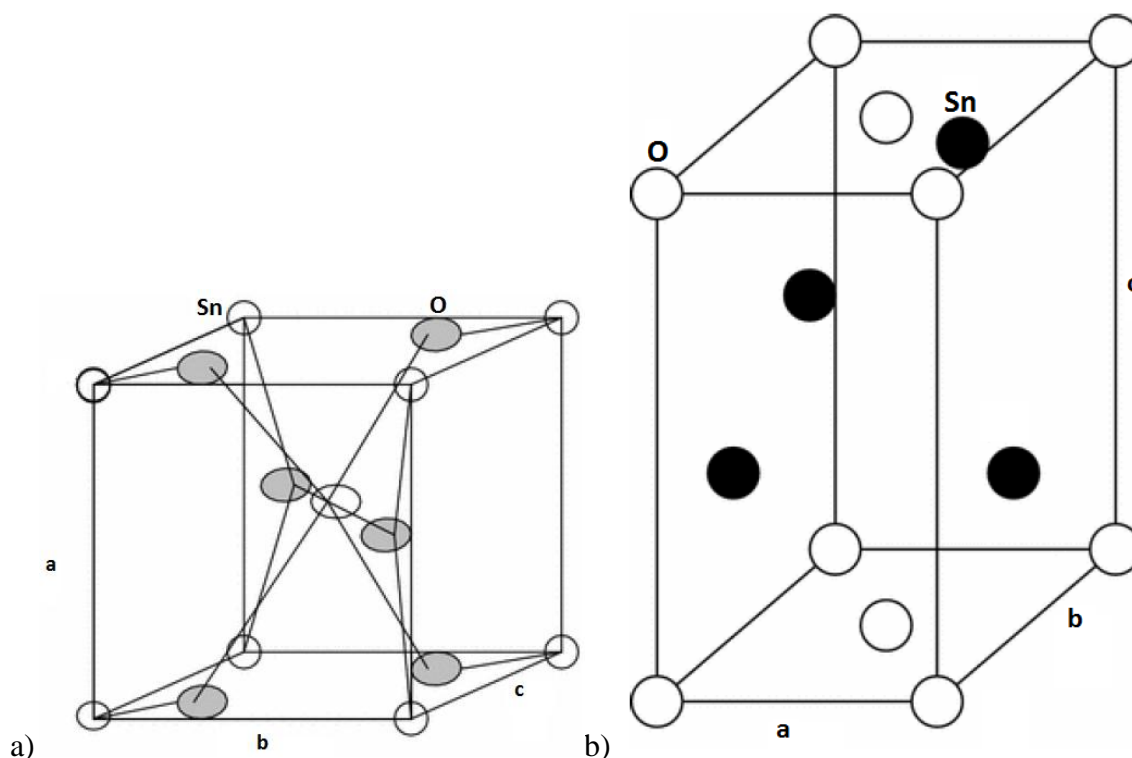


Figura 2. Celula unitária tetragonal do (a) SnO_2 tipo rutilo com dimensões: $a = 0,470 \text{ nm}$, $b = 0,470 \text{ nm}$, $c = 0,319 \text{ nm}$ e (b) SnO do tipo PbO com dimensões: $a = 0,378 \text{ nm}$, $b = 0,378 \text{ nm}$, $c = 0,479 \text{ nm}$. (Adaptado de 33)

O óxido de estanho apresenta excelentes características, tais como, alta densidade na mobilidade de elétrons e estabilidade química. Se apresenta como um promissor material para aplicações em varistores, sensores de gás, células solares, baterias de íon lítio, catalisadores, eletrodos transparentes, transistores de efeito de campo e revestimento antiestático⁽³⁴⁻³⁸⁾.

3. 3. Óxido de Níquel

O óxido de níquel (NiO) vem sendo objeto de estudo por apresentar aplicações em catalise, baterias eletroquímicas, filmes eletrocromicos, sensores de gás, materiais magnéticos, células solares, materiais catódicos para baterias alcalinas, capacitores eletroquímicos e janelas inteligentes⁽³⁹⁻⁴³⁾. Estas aplicações se devem ao baixo custo, baixa toxicidade, as suas exclusivas propriedades ópticas e elétricas. Sendo um material semicondutor do tipo p, com um extenso band gap entre 3,6 e 4,0 eV, e além disso apresenta propriedades magnéticas como o antiferromagnetismo^(43,44).

O antiferromagnetismo é uma subclasse do ferromagnetismo (o qual caracteriza-se por uma polarização/indução em função do campo magnético aplicado), que é o fenômeno do acoplamento do momento magnético que ocorre entre átomos ou íons adjacentes. Em que o acoplamento neste grupo resulta em um alinhamento antiparalelo, ou seja, resulta no alinhamento do momento de rotação dos spins de átomos ou íons vizinhos em uma direção exatamente oposta ⁽¹⁾. Outro exemplo desse tipo de comportamento é o material cerâmico óxido de manganês (MnO), figura 3. Devido a estas propriedades magnéticas que as partículas de óxido de níquel apresentam, este material mostra-se como promissor candidato para aplicações em *spin valves*^(45,46) e dispositivos de memória RAM⁽⁴⁷⁾.

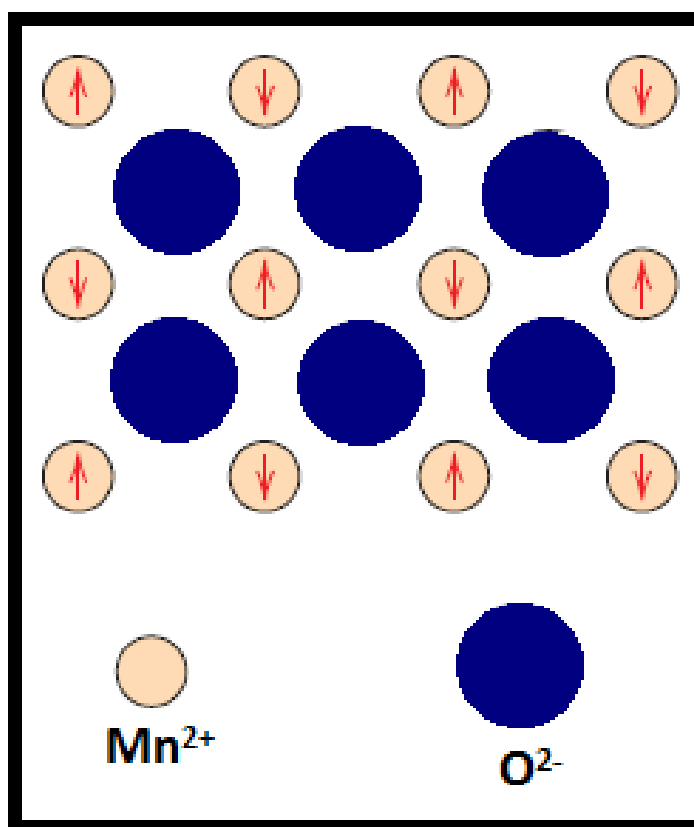


Figura 3. Representação esquemática do alinhamento antiparalelo do momento magnético de spin para o comportamento antiferromagnético MnO. (Adaptado de 45)

3. 4. Métodos Químicos de Obtenção do Material Particulado

Dentre os métodos mais utilizados para se obter nanopós, temos o Processo Sol-Gel (PSG)^(48, 49, 50 -52), Método dos Precursores Poliméricos^(52,53), Método de Síntese Hidrotermal⁽⁵⁴⁾ e o Método de Co-precipitação⁽⁵⁵⁾.

O processo sol-gel (PSG) ou método de Hidrólise de alcoóxidos é conhecido pelos químicos há mais de um século, empregado pela primeira vez pela Schott Glass em 1939, para a deposição de camadas de óxido sobre vidros. A partir disso foram e são inúmeros os trabalhos e os estudos sobre a estrutura do gel, a reação de hidrólise e condensação do alcóxido na preparação de nanopartículas^(50,51). O termo sol designa uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável e o termo gel refere-se ao sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios⁽⁵¹⁾. Na Figura 4 pode ser observado o processo de gelatinização tanto de sistemas coloidais como poliméricos.

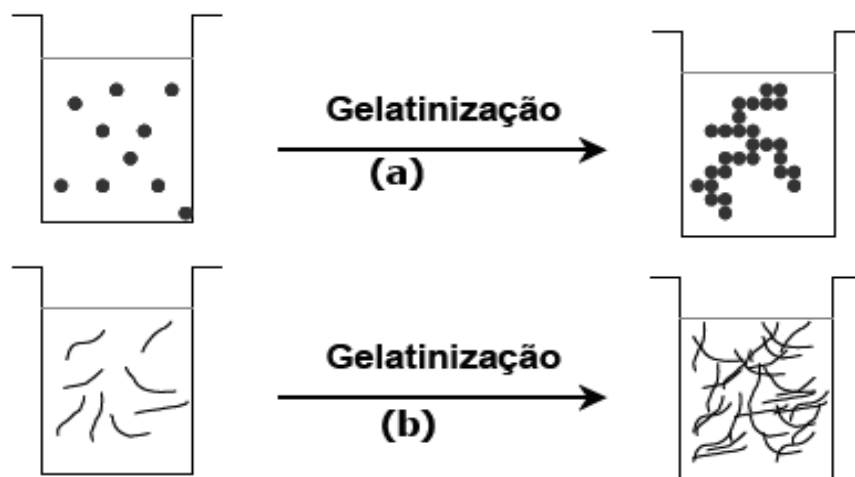


Figura 4. Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b)⁽⁵¹⁾.

Já o Método dos Precursores Poliméricos, também conhecido por método Pechini, desenvolvido inicialmente para a síntese de pós de perovskita com aplicação em capacitores. É um método que se baseia na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado usando ácidos hidroxicarboxílicos (como ácido cítrico ou ácido maleico) e um álcool polihidróxi como o etileno glicol. Durante o aquecimento em temperaturas moderadas (~ 100 °C) ocorrem as reações de esterificação e

poliesterificação, havendo assim a formação da resina polimérica, após a remoção do excesso de água. O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos íons metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase cerâmica desejada ^(52,53).

A síntese hidrotérmica ou método hidrotermal, é um método simples que utiliza de baixas temperaturas na síntese, não requer moléculas orgânicas como agentes direcionadores de morfologia, apresenta alta pureza, cristalinidade e possibilidade do controle médio do tamanho das partículas, contudo há uma cinética de cristalização baixa velocidade, tem recentemente estudado a energia de micro-ondas aliado a este processo para aumentar a velocidade ⁽⁵⁴⁾.

O método de Co-precipitação, amplamente empregado na síntese de nanopartículas ⁽⁵⁵⁾, baseia-se na dissolução das partículas de tamanho bulk e posterior nucleação e crescimento delas, contudo agora em tamanho nanométrico. Para isso a solução é supersaturada na presença de dois ou mais íons, um sendo o cátion metálico necessário para a formação do óxido metálico, o qual é o objetivo da síntese, e o outro o ânion como contra-íon para auxiliar a precipitação. Esta supersaturação pode ser obtida física ou quimicamente. Fisicamente, pela variação da temperatura da solução ou pela evaporação do solvente; ou quimicamente pela adição de compostos que diminuem a solubilidade (íons comuns, alteração do pH) ou pela mistura de soluções formando sais insolúveis, que precipitam. Os coprecipitados obtidos podem diferir em termos de sua morfologia, textura e características estruturais, situando-se entre dois casos extremos: o de precipitados cristalinos e o de precipitados amorfos (géis). Posterior a formação do precipitado, este é filtrado, seco e o óxido ou hidróxido obtido é levado a tratamento térmico ⁽⁵⁵⁻⁵⁹⁾. Este método de síntese se destaca pelas baixas temperaturas a que se realiza, não necessita de equipamentos sofisticados, custo relativamente baixo dos reagentes e um método rápido.

3. 5. Compósito

Os tipos fundamentais de materiais como, metal, cerâmica e polímeros quando combinados formam uma nova classe de materiais, os compósitos, através do qual se busca utilizar das principais qualidades de cada uma das fases constituintes e assim a produção de um material inédito com distintas propriedades, composições e estrutura ^(1,8), segundo Gibson ⁽⁶⁰⁾ estes então são denominados materiais multifuncionais.

Sugerindo que um material pode ser analisado por aspectos estruturais e não estruturais. Sendo a função estrutural uma inclusão das propriedades mecânicas como: resistência, rigidez, resistência à fratura, e amortecimento; e as funções não-estruturais incluem: condutividade térmica ou elétrica, detecção, capacitância, auto-cura (*self-healing*), blindagem a interferência eletromagnética, reciclagem e biodegradabilidade⁽⁶⁰⁾. Os materiais compósitos ou multifuncionais é a combinação de materiais, resultando em melhores funções estruturais ou a promoção de materiais com melhores funções não-estruturais, ou ainda a junção dos dois tipos. A obtenção de materiais compósitos avançados é um dos mais promissores campos de pesquisas⁽⁶¹⁻⁶³⁾.

3.6. Fotoluminescência

Frequentemente os termos luminescência e cor não são bem interpretados. Assim, no sentido de melhorar essa interpretação será feita uma síntese desses dois termos, explorando com maior ênfase a luminescência. A cor é uma propriedade óptica intrínseca ao material, no qual ocorre absorção em certos intervalos de comprimento de onda dentro do espectro visível, resultando, então, na coloração refletida característica ao material. Ao mencionarmos o termo cor, nos remetemos também aos termos de *transparência*, *translucidez* e *opacidade*. No qual transparência significa a capacidade de transmitir uma imagem clara, em ciência dos materiais a ausência de porosidade e agentes de segunda fase, em um material cristalino, resultam em sua transparência. A translucidez e opacidade são subjetivas, onde a opacidade é a perda total de transmissão da imagem. Já translucidez envolve a transmissão de uma imagem difusa relacionado ao índice de refração da luz, essa imagem difusa ou reflexão difusa, é a reflexão verdadeira da superfície de um material, mesmo que este material apresente uma superfície rugosa⁽⁸⁾.

Ao definirmos os termos de cor, e suas implicações como sua ausência (transparência), suas reflexões (translucidez) ou não reflexão (opacidade), podemos partir para outro subproduto envolvendo as propriedades da luz, o qual mais nos interessa a *luminescência*. Neste caso, alguns materiais absorvem energia e então reemitem luz visível. O material absorve energia por fontes como, radiações eletromagnéticas (ultravioleta, por exemplo), aquecimento, mecânica ou energias provindas de reações químicas. Ao absorver energia, ocorre transições eletrônicas no material, como por exemplo, envolvendo as banda de valência e banda de condução em um semicondutor, mostrados na figura 5. Posterior a absorção, quando ocorre o retorno do elétron ao estado fundamental, este pode retornar

perdendo energia na forma de calor ou de luz, quando por este último, então ocorre o fenômeno conhecido por luminescência.^(1,8)

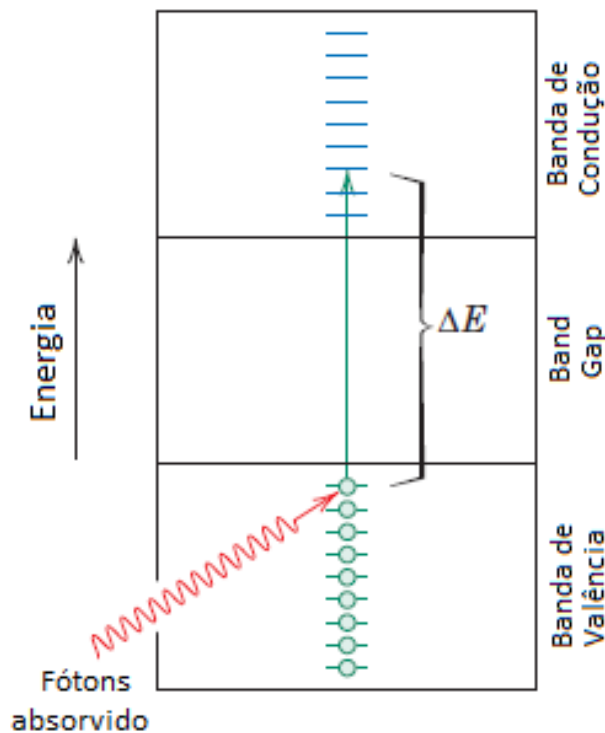


Figura 5. Fóton absorvido via elétron excitado da banda de valência-banda de condução de um material com certo valor de band gap. (Adaptado de 1)

Outros principais fenômenos luminescentes são subdivididos em quimiluminescência, bioluminescência e fotoluminescência. A quimiluminescência é um termo geral para produção de luz quando a energia de excitação é proveniente de uma reação química. A bioluminescência é a denominação de um fenômeno de quimiluminescência onde a reação química é realizada em um organismo, como o vaga-lume por exemplo. A fotoluminescência é a excitação por fótons de luz ultravioleta ou visível, ela é subdividida em fluorescência (a remissão ocorre rapidamente em menos de 10 nanossegundos) e fosforescência (para tempos maiores de remissão). Na fluorescência a radiação emitida cessa imediatamente depois de a excitação desaparecer, isto é, uma conversão da radiação absorvida em energia reemitida. Na fosforescência, a emissão espontânea persiste durante intervalos de tempo longos, envolvendo dessa forma o armazenamento de energia e uma emissão lenta⁽⁸⁾.

Materiais com propriedades luminescentes concentram uma gama de aplicações desde recursos de dispositivos de segurança, diodos emissores de luz, lasers e sensores⁽⁶⁴⁻⁶⁶⁾.

Pogrebe colaboradores⁽⁶⁷⁾ estudaram as propriedades luminescentes da modificação da matriz de PVDF que é característica pela excelente resistência a radiação UV, com um complexo de európio trivalente usualmente incorporado a vidros, no qual relataram que a matriz se mostrou bastante sensível a introdução do complexo no que se refere a mudanças das propriedades fotoluminescentes, condicionaram tal efeito a polaridade elétrica das moléculas de PVDF. Nos estudos de Magerramov et. al. ⁽⁶⁸⁾, no qual observaram a incorporação de diferentes concentrações de nanopartículas metálicas de zinco ao PVDF, e através das mudanças nas propriedades fotoluminescentes foi possível estimar a estrutura do nanocompósito.

3.7. Condutividade e Limiar de Percolação

Muitas vezes a condutividade elétrica, σ , é usada para especificar o caráter elétrico dos materiais. Há relação recíproca entre a condutividade elétrica e a resistividade (Equação 1):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Equação (1)}$$

Este é um indicativo da facilidade que um material é capaz de conduzir uma corrente elétrica. A unidade para a condutividade é dada em ohm-metros ou $\Omega \cdot m^{-1}$. Os materiais sólidos são classificados de acordo com sua facilidade em conduzir corrente elétrica, os quais são divididos em três grupos, à saber: condutores, isolantes e semicondutores. Metais são bons condutores, tipicamente tem condutividade na ordem de $10^7 \Omega \cdot m^{-1}$. No outro extremo estão os materiais com condutividade extremamente baixa, na faixa de 10^{-10} a $10^{-20} \Omega \cdot m^{-1}$, os chamados materiais isolantes. Já os materiais com condutividade intermediária, geralmente entre 10^{-6} a $10^4 \Omega \cdot m^{-1}$, são os materiais semicondutores.⁽¹⁾

Com relação à maneira como a corrente elétrica é gerada, há distinções. A corrente elétrica pode ser resultado do movimento de partículas eletricamente carregadas, em resposta das forças que atuam de um campo elétrico externamente aplicado. No qual as partículas carregadas positivamente são aceleradas em direção ao campo, e partículas carregadas negativamente são direcionadas em direção oposta. No caso dos materiais iônicos com movimento na rede de íons com carga, há a possibilidade de produzir corrente, tal mecanismo

é conhecido por *condução iônica*. Contudo, na maioria dos materiais sólidos uma corrente surge a partir do fluxo de elétrons, o qual é denominado de *condução eletrônica*.⁽¹⁾

O estudo dos mecanismos de condução é interessante do ponto de vista tecnológico, pois permite entender a correlação entre propriedades elétricas e seus mecanismos de percolação⁽⁶⁹⁾. Em física, química e ciência dos materiais, percolação (do latim, *percolare*, para filtrar ou escorrer através) refere-se ao movimento e filtragem de fluidos através de materiais porosos. Durante as últimas cinco décadas, a teoria de percolação, vem se mostrando um extensivo modelo matemático, o qual trouxe uma nova compreensão e técnicas para uma ampla gama de tópicos de física, química, geologia e ciência de materiais dentre outros campos. A teoria de percolação permite determinar a transição de fase, propriedades geométricas, dimensões críticas e direção de percolação. Em engenharia ou de forma mais comum no preparo do café, percolação representa o fluxo de fluido através de um material poroso, mas na matemática e na física isto geralmente refere-se a modelos reticulares simplificados de um sistema aleatório ou de rede, e a natureza e conectividade entre si^(69,70).

O limiar de percolação, um fator importante, é um termo matemático relacionado com a teoria de percolação, que é a formação de ligação de longo alcance em um sistema aleatório. Abaixo do limite, o componente ou sistema como um todo não está conectado; e acima dele, existe um componente de maior grandeza que o próprio sistema influenciando na totalidade. O limiar de percolação é um valor crítico da probabilidade de ocupação p , ou mais genericamente a uma superfície crítica para um grupo de parâmetros p_1, p_2, \dots , tal como uma conectividade infinita (percolação) que possa ocorrer primeiro^(69,70). Uma baixa probabilidade de ocupação, ou seja, valores baixos de p , significa que há poucos sítios (caminhos) vazios e dificultam a percolação, propenso a um material isolante. Uma alta probabilidade de ocupação, valores grandes de p , há vários sítios com probabilidade de ocupação, facilitando a percolação, e assim uma propensão a um material condutor.^(69,70)

Ao estudarmos materiais compósitos, devemos analisar o sistema dividindo-o em fases, fase primária, a de maior impacto e proporção, o qual o material irá responder com maior proeminência, e a fase secundária ou fase menor que esta em menor proporção no material e irá influenciar as propriedades já existentes. Sendo que a junção das duas fases não irá alterar suas propriedades microscópicas como defeitos de rede ou flutuações de energia de ligação, mas irá alterar suas propriedades microestruturais afetando suas propriedades elétricas, magnéticas ou mecânicas. Resultando, portanto em uma relação microestrutura-propriedade (MPR: microstructure-property relationships). Onde são verificados, três morfologias geométricas da distribuição de fase. Dispersão estrutural de grãos, quando a

fração de fase secundária é baixa, os grãos da fase são estatisticamente dispersos na matriz (Figura 6a), o qual representa um padrão de conectividade em uma dimensão, ou quando a fração de fase secundária não é demasiadamente baixa, mas os grãos da fase podem ser uniformemente dispersos na matriz (Figura 6b). Agregação estrutural de grãos: quando a fração de fase secundária aumenta, os grãos podem ser agregados em formar clusters de grãos de tamanho definidos aleatórios ou clusters aglomerados e fechados (Figura 6c), o qual representa um padrão de conectividade em duas dimensões. Percolação estrutural de clusters, o terceiro tipo, é quando a fração de fase secundária aumenta a um valor crítico, isto é, limiar de percolação, os grãos podem ser conectados um a outro a formar clusters contínuos aleatórios (Figura 6d), em que as duas fases formam uma interpenetração em uma rede em 3 dimensões.⁽⁷⁰⁾

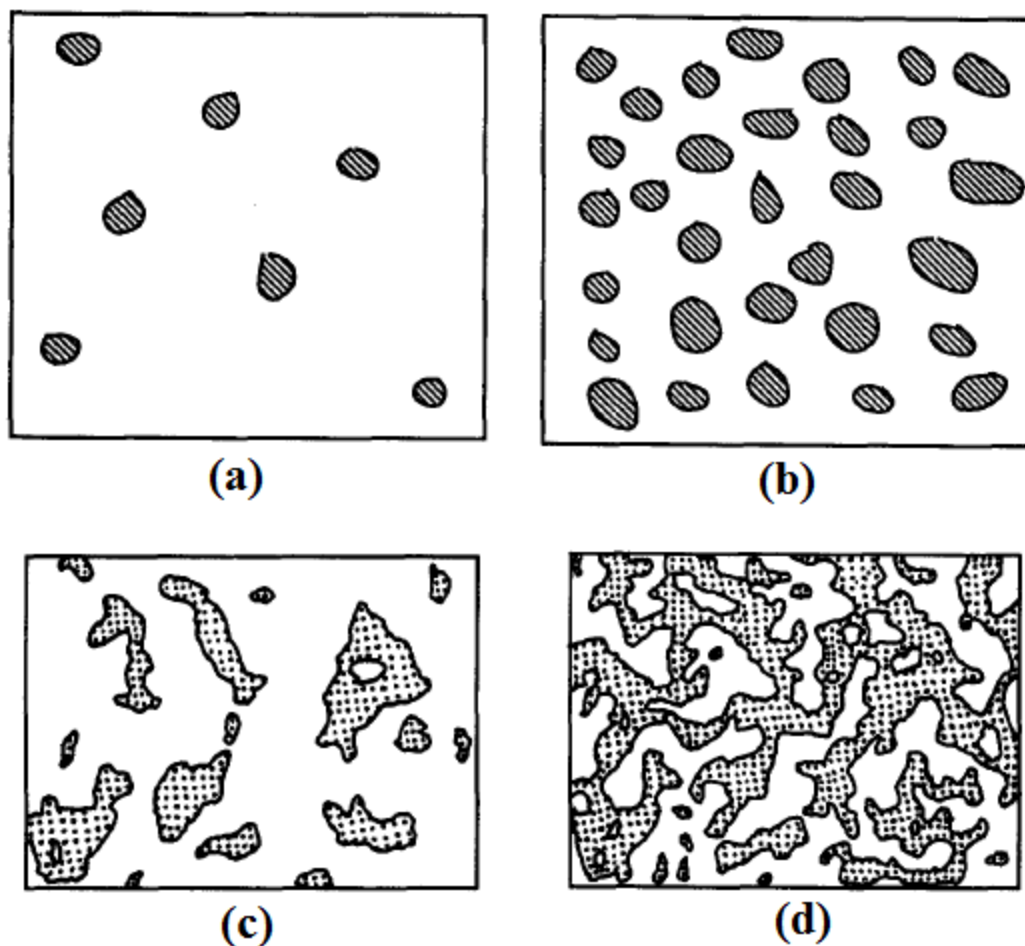


Figura 6. Esquema microestrutural de materiais em duas fases: a) dispersão estrutural aleatória de grãos; b) dispersão estrutural uniforme de grãos; c) agregação estrutural de grãos; d) percolação estrutural de clusters. (Adaptado de 70)

Em compósitos baseados em fase orgânica e inorgânica polímero/condutor, a fração de volume crítico no limiar de percolação, f_c , é um parâmetro essencial ao estudar suas propriedades elétricas⁽⁷¹⁾. Próximo ao limiar de percolação, a condutividade elétrica e a constante dielétrica do compósito aumenta em varias ordens de grandeza. A condutividade pode ainda ser analisada com o conteúdo crítico dos modificadores, pelas leis de potencia (lei que expressa a relação funcional entre duas quantidades, onde uma quantidade varia como potência da outra). Matematicamente, a condutividade efetiva dos compósitos podem ser descritos de duas maneiras (Equação 2 e 3), como segue⁽⁷¹⁻⁷⁵⁾:

$$\sigma_m = \sigma_h (f - f_c)^t \quad f > f_c \quad \text{Equação (2)}$$

$$\sigma_m = \sigma_h (f_c - f)^{-s} \quad f < f_c \quad \text{Equação (3)}$$

Na equação 2 a condutividade da segunda fase forma um contínuo de percolação dos clusters, onde os valores de condutividade serão determinados pelas características do bom condutor usado na mistura. Na equação 3 as dimensões da condutividade são determinadas pelas características do mal condutor, governada por estreitos gaps (caminhos) dos clusters do bom condutor. Como $f \rightarrow f_c$, a fase secundaria gradualmente forma contínuos clusters de percolação.⁽⁷⁰⁾

O qual correlaciona a condutividade do nanocomposito σ_m com a condutividade do isolante (PVDF) σ_h , a fração de volume da partícula f e fração de volume crítico no limiar de percolação ou concentração de percolação f_c . E t ou s são os exponenciais crítico de condutividade, relatado para a dimensionalidade do sistema (d). Onde $t = 1,1 - 1,33$ representa a percolação em um sistema em $d = 2$; e $t = 1,6 - 2,0$ para $d = 3$, e $t = 3$ (exato) para $d = 6$, ou para valores de $s = 1,1 \sim 1,3$ para $d = 2$ e $s = 0,7 \sim 1,0$ para $d = 3$ ^(70,73), tais dimensões referem-se aos tipos de dimensões geométrica da distribuição de fase, ou seja, do modo de percolação. Valores de t ou s que extrapolam estes são explicados quanto aos procedimentos de preparação que alteram tal resultado.^(71,72)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

PVDF (Solef 11010/1001) foi fornecido por Solvay Solexis na forma de grãos e N,N-Dimetilformamida (DMF) PA ACS da Vetec®. Para obtenção dos pós, foi utilizado cloreto de estanho di-hidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) da Merck; Cloreto de níquel hexa-hidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da Dinâmica; Sulfato de níquel hexa-hidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da Merck; Hidróxido de amônio (NH_4OH) da Vetec; Uréia (NH_2CONH_2) e nitrato de prata (AgNO_3) da Sigma Aldrich. Na calcinação dos pós utilizou-se um forno Mufla da Quimis®, e para evaporação do solvente no filme uma estufa Fanem da Orion®515.

4.2 Método de Obtenção dos Pós

Todas as sínteses foram realizadas pelo método de Co-Precipitação como segue infracitado.

4.2.1. Obtenção dos pós de SnO_2

A síntese baseou-se no trabalho de Aliahmad e Dehbashi⁽⁷⁶⁾, onde o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em q.s.p. de água. O qual deixou-se agitando por 1h, resultando em uma solução turva. Em seguida a solução de NH_4OH (1M) foi adicionada até controlar o pH para 5,0, e deixou agitar por mais 10 min. Após o término da agitação foi formado um precipitado o qual foi filtrado por papéis filtro e lavado com água destilada por diversas vezes, até que o teste com AgNO_3 não indica-se mais a presença de íon cloreto no lavado. O material obtido foi então levado à estufa por 20 horas a 100°C para secagem. Em seguida triturou-se o pó em almofariz de ágata por 30 segundos de forma contínua e transferiu-se para o cadinho e levado para o tratamento térmico em forno mufla por 2 horas a 350°C , com uma rampa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Após a retirada da mufla triturou-se novamente no mesmo parâmetro.

4.2.2 Obtenção dos pós de $\text{Sn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}$

Também baseado no trabalho de Aliahmad e Dehbashi⁽⁷⁶⁾, onde o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em q.s.p. de água em béqueres distintos. A síntese foi realizada de modo a obter 2mol% de Ni em relação ao estanho, buscando obter assim a seguinte

estequiometria $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, onde x é 2mol%, ou seja, $\text{Sn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}$. Após a dissolução em separado dos sais, os mesmos foram misturados e agitados por 1h. Em seguida a solução de NH_4OH (1M) foi adicionada até controlar o pH para 5,0, e deixou agitar por mais 10 min. Após o término da agitação foi formado um precipitado o qual foi filtrado por papéis filtro e lavado com água destilada por diversas vezes, até que o teste com AgNO_3 não indica-se mais a presença de íon cloreto no lavado. O material obtido foi então levado à estufa por 20 horas a 100°C para secagem. Em seguida triturou-se o pó em almofariz de ágata por 30 segundos de forma contínua e transferiu-se para o cadinho e foi então levado para o tratamento térmico em forno mufla por 2 horas a 350°C . Após a retirada da mufla triturou-se novamente seguindo o mesmo procedimento anterior.

4.2.3 Obtenção dos pós de NiO

A síntese baseou-se no trabalho de Ranga Rao Pulimi e Jeevanandam⁽⁷⁷⁾, onde 0,0127 mol de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3,33 g) foi dissolvido em 195 mL de água destilada, em seguida 0,202 mol de uréia foi adicionado sob agitação. A solução foi deixada sob agitação por 5 horas a 80°C . Durante este estágio um precipitado verde foi formado, em seguida foi separado por filtração, lavando-se diversas vezes com água destilada e por último com etanol. O precipitado foi deixado secar a temperatura ambiente por 9 horas. Foi então transferido para um cadinho sem triturar e levado ao forno mufla por 1 hora a 350°C , com uma rampa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.3 Método de Obtenção dos Filmes

Os filmes de PVDF com diferentes concentrações de pó foram preparados da seguinte maneira: PVDF foi dissolvido em N-N dimetilformamida (DMF) (reagente P.A. ACS da Vetec®) a temperatura ambiente por 1 hora. Previamente uma solução do material em pó (modificador) foi preparada em DMF. As soluções de modificador e polímero são misturadas e colocadas/lançadas em placas de petri de 5 cm, e então são levados a estufa até a secagem do solvente na temperatura de 60°C , conforme estudado por Gregorio (2006)⁽⁷⁸⁾, por 13 horas, conforme estudo prévio do tempo de secagem. Os filmes de PVDF foram modificados com as seguintes porcentagens em relação mol% de modificador/polímero: 0,0; 0,5; 1,0; 3,0; 6,0; 9,0; 12,0 mol% de modificador à matriz polimérica.

4.4 Caracterização

Espectros de Infravermelho foram obtidos através do espectrofotômetro FT-IR (Jasco, modelo 4100). Obtidos em ATR para os filmes, na faixa entre 4000-500 cm^{-1} , resolução de 4,0 cm^{-1} sob 250 varreduras. E em pastilhas de KBr para o material em pó, na faixa entre 4000-400 cm^{-1} , resolução de 2,0 cm^{-1} sob 120 varreduras. Através da deconvolução do espectro de FT-IR para os filmes foram calculados a porcentagem de fase β para o material, foi utilizado as bandas em 840 cm^{-1} característico de fase β e em 763 cm^{-1} característico de fase α . A equação 4 foi utilizada conforme estudos de Salimi (2003)⁽⁷⁹⁾ e Matsushige (1980)⁽⁸⁰⁾.

$$F\beta = \frac{abs_{\beta}}{1,26 * abs_{\alpha} + abs_{\beta}} \quad \text{Equação (4)}$$

Tal equação leva em consideração os coeficientes de absorção molar dos picos das fases α e β . Para a obtenção das absorções dos picos apenas das fases em 763 cm^{-1} para alfa e 840 cm^{-1} para beta, foi realizada a deconvolução das curvas de absorção de FT-IR para todas as cinco análises feitas em cada filme e logo em seguida calculado a porcentagem de fase e o erro na análise de cada amostra foi calculado com o desvio padrão.

Os espectros de absorção foram realizados por um espectrofotômetro da marca Varian-Cary50. As medidas de fotoluminescência foram realizadas em um Espectrofotômetro Portátil de Fotoluminescência (MM'Optics), realizou-se varredura na excitação de $\lambda_{\text{ex}} = 405\text{nm}$, na faixa de 420-750 nm.

O material obtido em pó foi caracterizado por difratometria de Raio-X, utilizando um difratograma da marca RIGAKU, modelo D/MAX-2100/PC, com radiação k-alfa de cobre e filtro de ferro, em modo de varredura contínuo. Os modelos estruturais foram confirmados utilizando-se do banco de dados padrão ICSD.

O tamanho do cristalito (T_C) foi calculado utilizando-se equação 5, obtida da fórmula de Debye-Scherrer⁽⁸¹⁾:

$$T_C = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Equação (5)}$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ ($=0,154056\text{ nm}$), β é a largura a meia altura (fullwidthathalfmaximum, FWHM) dos picos (hkl) do ângulo de difração 2θ .

As medidas elétricas foram realizadas em uma célula eletroquímica acopladas a dois eletrodos em um potenciostato - galvanostato, modelo AUTOLAB PGSTAT302N em interface com um microcomputador para aquisição de dados. As técnicas eletroquímicas consistiram no monitoramento dos valores dos potenciais de circuito aberto (ECA) por 600 s; e espectroscopia de impedância eletroquímica, varrendo de 100 kHz- 10 mHz com 10 mV_{rms} de perturbação em relação ao E_{CA} e 10 pontos por década, as medições foram realizadas para os filmes sem modificação e modificados. Em seguida (Tabela 01) são relatados os dados obtidos do potencial de circuito aberto (ECA) para a realização das medidas eletroquímicas.

Tabela 01. Potencial de Circuito Aberto (ECA) utilizado.

Amostra	ECA / V
PVDF	+ 0,021
PVDF/SnO ₂ 0,5 mol%	+ 0,14
PVDF/SnO ₂ 1,0 mol%	+ 0,12
PVDF/SnO ₂ 3,0 mol%	+ 0,12
PVDF/SnO ₂ 6,0 mol%	+ 0,119
PVDF/SnO ₂ 9,0 mol%	+ 0,105
PVDF/SnO ₂ 12,0 mol%	+ 0,117
PVDF/NiO 0,5 mol%	+ 0,14
PVDF/NiO 1,0 mol%	+ 0,17
PVDF/NiO 3,0 mol%	+ 0,16
PVDF/NiO 6,0 mol%	+ 0,002
PVDF/NiO 9,0 mol%	+ 0,024
PVDF/NiO 12,0 mol%	+ 0,001
PVDF/Sn _{0,98} Ni _{0,02} O ₂ 0,5 mol%	+ 0
PVDF/Sn _{0,98} Ni _{0,02} O ₂ 1,0 mol%	+ 0,026
PVDF/Sn _{0,98} Ni _{0,02} O ₂ 3,0 mol%	+ 0,030
PVDF/Sn _{0,98} Ni _{0,02} O ₂ 6,0 mol%	+ 0,009
PVDF/Sn _{0,98} Ni _{0,02} O ₂ 9,0 mol%	+ 0,007
PVDF/Sn _{0,98} Ni _{0,02} O ₂ 12,0 mol%	+ 0,001

A célula eletroquímica utilizada consiste de duas esferas de área de 1,44 cm² onde o composto foi adicionado e todas as medidas foram padronizadas fechando a célula com onze

giros subsequentes para não acarretar em erros técnicos. Na figura 7 é demonstrado a célula e seus estágios fechado, aberto e semi-aberto.



Figura 7. Célula eletroquímica utilizada nas análises de impedância. A) Estágio fechado. B) Estágio aberto. C) Estágio semi-aberto.

Os estudos por espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados a temperatura ambiente e a condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos foram estimados pela equação 6⁽⁸²⁾:

$$\sigma = \frac{L}{R_b \cdot A} \quad \text{Equação 6}$$

Onde σ é a condutividade, L é a espessura do filme, A é a área e R_b é a resistência bulk dos compósitos calculados através do ponto de alta frequência do eixo de impedância real do gráfico de Nyquist obtido das análises espectroscópicas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização do Material Particulado

5.1.1 FT-IR

O procedimento de obtenção dos pós seguiu o método de coprecipitação, como supracitado. Obteve os óxidos de: níquel, estanho e estanho dopado com 2mo% de níquel. Buscando seguir criteriosamente a literatura existente para obter o material particulado em tamanho nanométrico. Para uma primeira caracterização dos pós obtidos foi feita análises de FT-IR, as quais se mostram de suma importância na caracterização estrutural de funções orgânicas dos materiais. Estas medidas foram realizadas em pastilhas de KBr, e estão ilustradas nas próximas três figuras. Na Figura 8, é demonstrado o espectro de infravermelho do óxido de níquel (NiO).

No espectro de infravermelho do material seco a 100°C (Figura 8a) observa-se bandas características de vibrações de C-S (639 cm^{-1}), $\text{C}\equiv\text{N}$ (2213 cm^{-1}), S=O (1100 cm^{-1}) e bandas características de vibrações de flexão (*bending*) da água entre 1600 a 1700 cm^{-1} onde se confirma a presença de água entre 3200 a 3500 cm^{-1} de estiramento da hidroxila. Tais estiramentos são devido aos reagentes precursores na síntese como a uréia e o sulfato de níquel. Para o material calcinado a 350°C (Figura 8b) ainda há presença de bandas O-H em menor proporção e estiramento enxofre-oxigênio, o que pressupõe um provável tempo curto no tratamento térmico para total decomposição da matéria orgânica. A banda em 460 cm^{-1} caracteriza as vibrações das ligações químicas do níquel (Ni-O)⁽⁸³⁾.

O óxido de estanho também foi caracterizado antes e depois do tratamento térmico. A figura 9a denota o espectro do material seco a 100°C, onde se observa a presença de água através das bandas em 1635 e 3400 cm^{-1} . Na figura 9b do material obtido após o tratamento térmico a 350°C são demonstrados os picos de absorção próximo a 506 e 626 cm^{-1} que correspondem a vibração Sn-O e O-Sn-O respectivamente. Os picos em 1118 cm^{-1} são devidos a vibrações sigma (Sn-OH), que se confirmam nos picos em 1640 cm^{-1} , devido a deformação do grupo hidroxila da água⁽⁸⁴⁾.

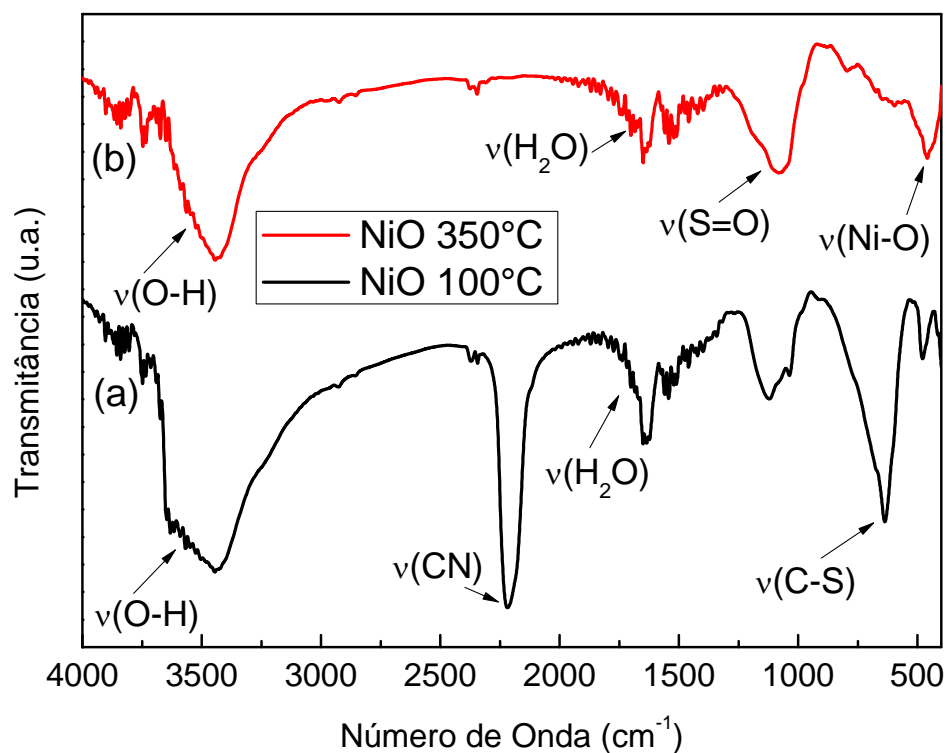


Figura 8. Espectro de infravermelho do óxido de níquel obtido (a) seco a 100°C e (b) depois do tratamento térmico a 350°C por 1 hora.

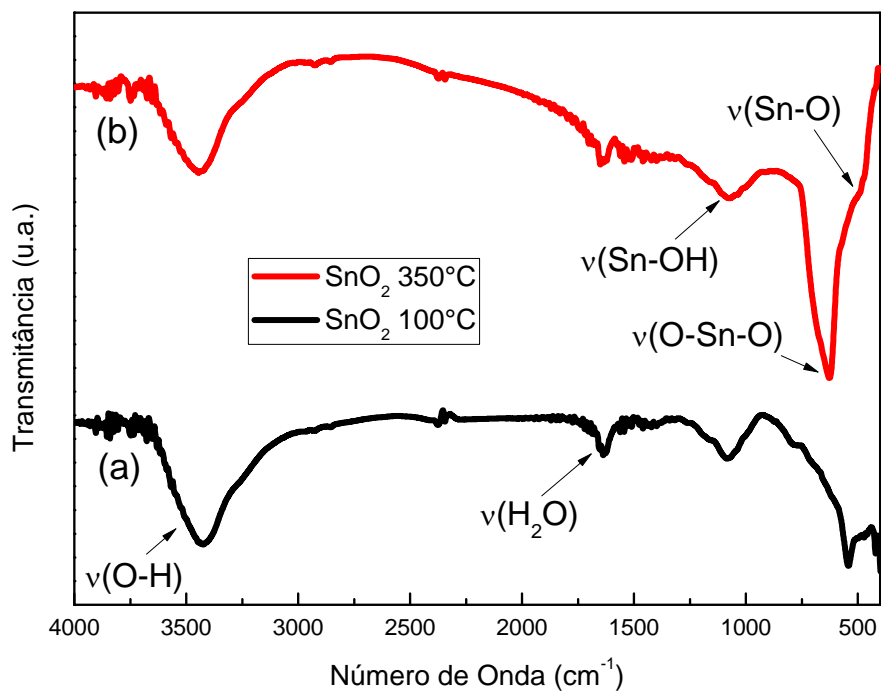


Figura 9. Espectro de infravermelho do óxido de estanho obtido (a) seco a 100°C e (b) depois do tratamento térmico a 350°C por 1 hora.

A caracterização por FT-IR, dos pós de óxido de estanho dopado com 2mol% de níquel esta ilustrado na figura 10. Em 10a, para o óxido seco a 100°C observa-se ainda a presença de água devido à banda de estiramento O-H entre 3600 e 3200 cm^{-1} . Na figura 9b na banda entre 440 a 740 cm^{-1} , comparando-se a figura 10b, observa-se um alargamento da banda de vibração, devido à interação dos cátions níquel e estanho presentes na matriz do óxido, o Ni^{2+} com vibração característica em 461 cm^{-1} da interação Ni-O, e o Sn^{4+} com vibração em 506 e 626 cm^{-1} que correspondem às vibrações Sn-O e O-Sn-O, respectivamente. A deconvolução da região entre 400 a 770 cm^{-1} , mostrada no inset em figura 10c, foi realizada do espectro do óxido tratado a 350°C, sendo que as três bandas características das vibração Ni-O, Sn-O e O-Sn-O são observadas em 482 cm^{-1} , 543 cm^{-1} e 642 cm^{-1} , respectivamente, o deslocamento das bandas originais são devido a interação entre os cátions presentes na rede.

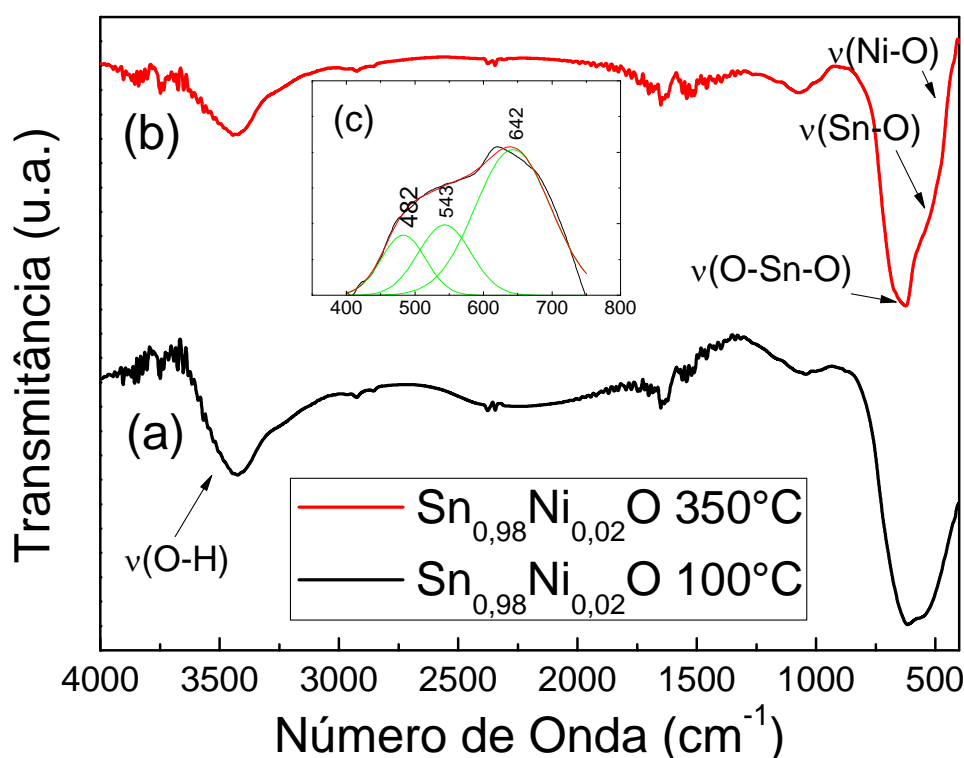


Figura 10. Espectro de infravermelho do óxido de estanho dopado com níquel obtido (a) seco a 100°C e (b) depois do tratamento térmico a 350°C por 1 hora, e a (c) deconvolução da região entre 400 a 770 cm^{-1} do espectro do óxido tratado a 350°C.

5.1.2 Difração de Raio-X em Pó

A difração de raio-X em pó é uma técnica científica de análise não destrutiva, baseado na difração que é o resultado de radiação espalhada por um conjunto regular de centros de difusão, utilizado para caracterização da estrutura cristalina dos materiais, novos ou os materiais comuns já conhecidos. A luz é espalhada, através da interação entre um fóton de radiação eletromagnética com um elétron orbital no átomo, a forte intensidade de espalhamento repetitivo em algumas direções específicas, são as chamadas orientações cristalinas obtidas em direções tridimensionais⁽⁸⁾.

Na figura 11a estão representados os picos referentes a ficha padrão ICSD 87108, referente a estrutura com grupo espacial $Fm-3m$, designados por comparação com os resultados do difratograma de raio-X da amostra de NiO calcinado a 350°C por 1 hora em atmosfera de ar estático (Figura 11b). Há fase única observada para a amostra, de uma estrutura cristalina cúbica. Todos os picos difratados são largos indicando natureza nanocristalina do material. O tamanho do cristalito de NiO foi calculado usando a fórmula de Debye-Scherrer encontrando um valor em torno de 4 nm.

Na figura 12a estão representados os picos referentes a ficha padrão ICSD 16635, referente a estrutura com grupo espacial $P42/mnm$, designados por comparação com os resultados do difratograma de raio-X da amostra de SnO₂ calcinado a 350°C por 2 hora em atmosfera de ar estático (Figura 12b). Há fase única observada para a amostra, de uma estrutura cristalina tetragonal. Todos os picos difratados são largos indicando natureza nanocristalina do material. O tamanho do cristalito de SnO₂ foi calculado usando a fórmula de Debye-Scherrer encontrando um valor em torno de 11 nm.

Para o material Sn_{0,98}Ni_{0,02}O₂ também são observados (Figura 13) os mesmos picos referentes a ficha padrão ICSD 16635. Indicando portanto que os 2 mol% de níquel que esta dopando a matriz de SnO₂ não altera a fase cristalina do material ocasionando possivelmente apenas distorções na rede.

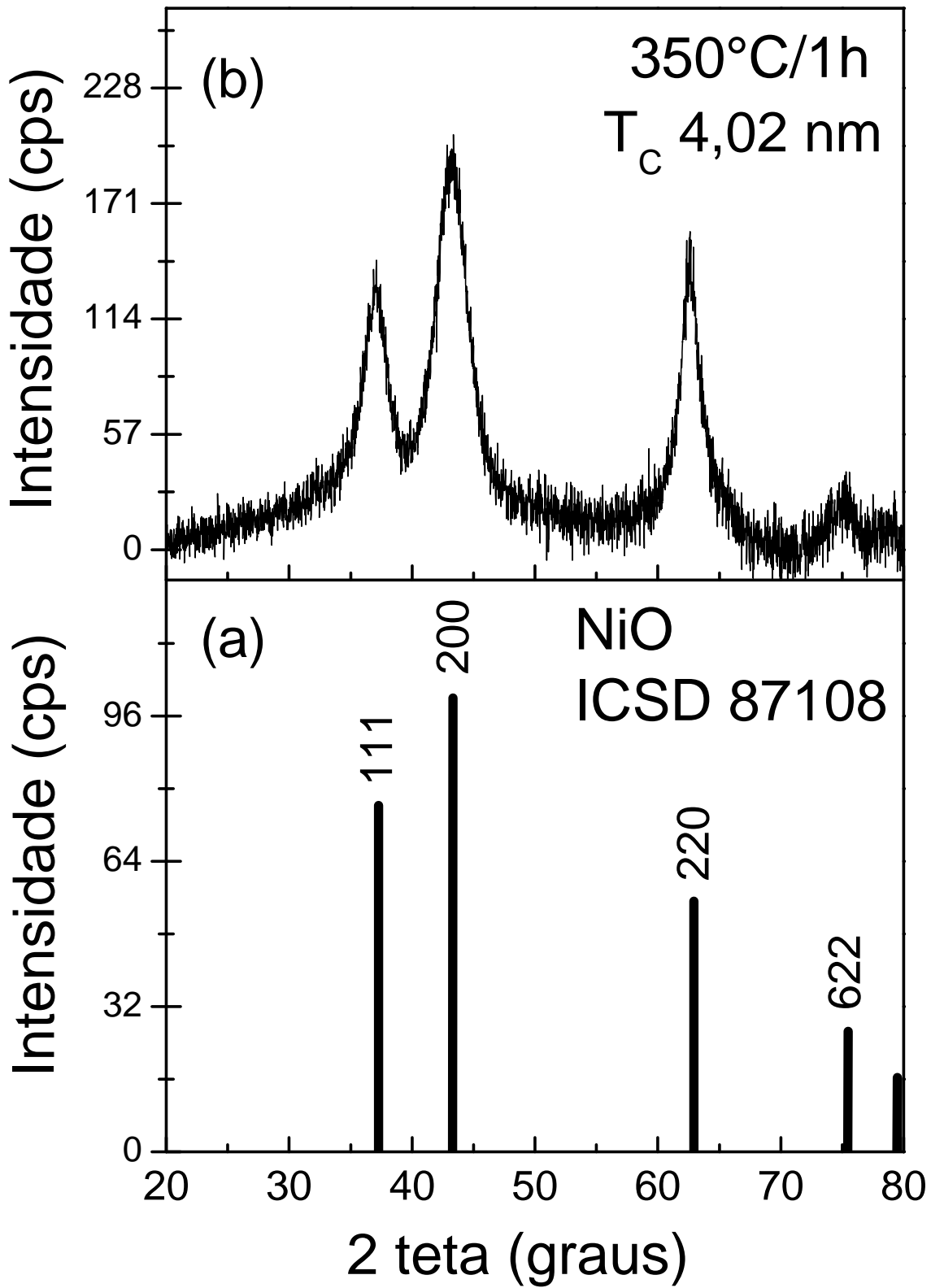


Figura 11. Difratogramas de Raio-X (a) do padrão de dados ICSD correspondente a (b) amostra NiO calcinados a 350°C por 1 hora.

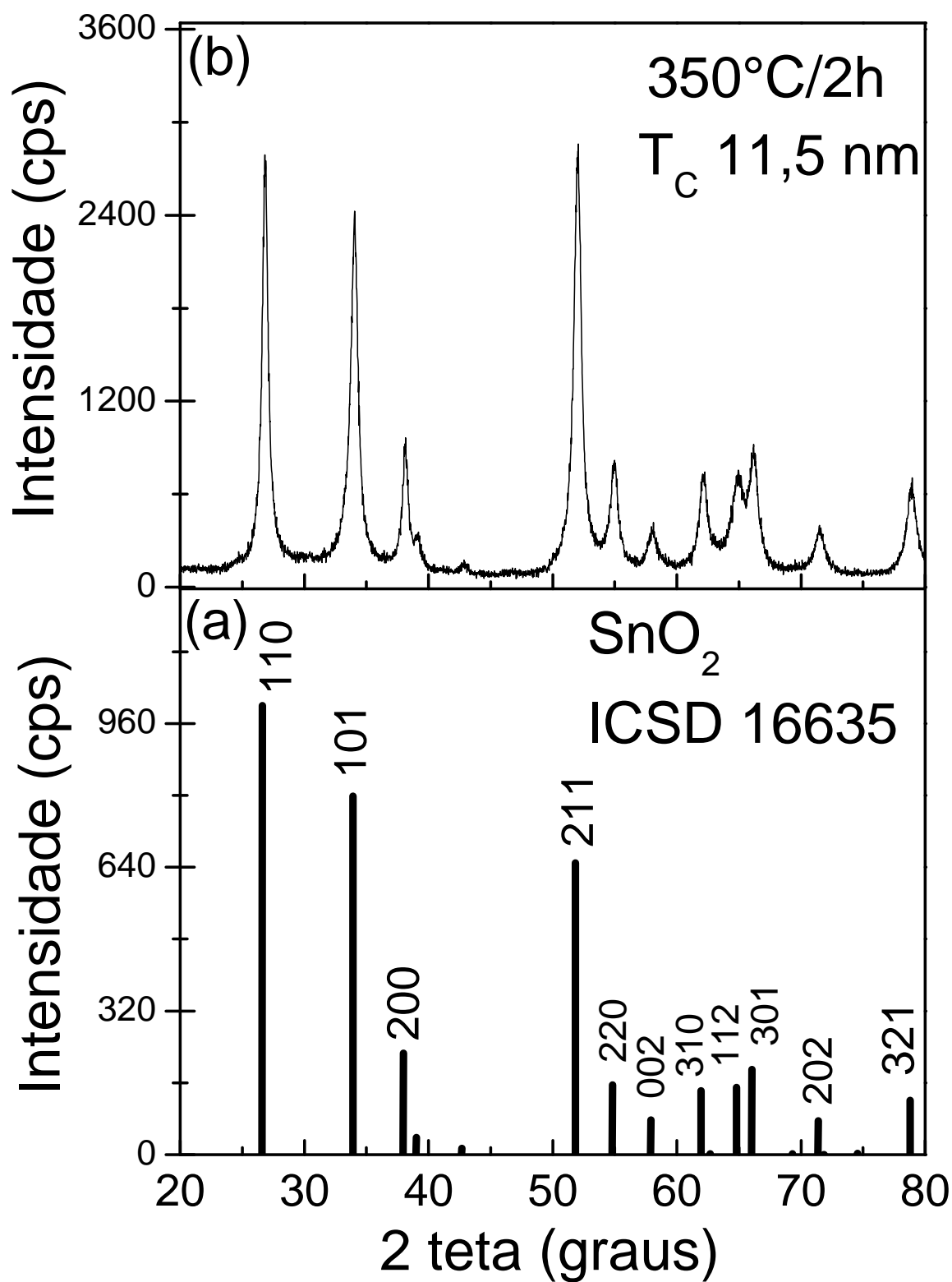


Figura 12. Difratomogramas de Raio-X (a) do padrão de dados ICSD correspondente a (b) amostra SnO₂ calcinados a 350°C por 2 hora.

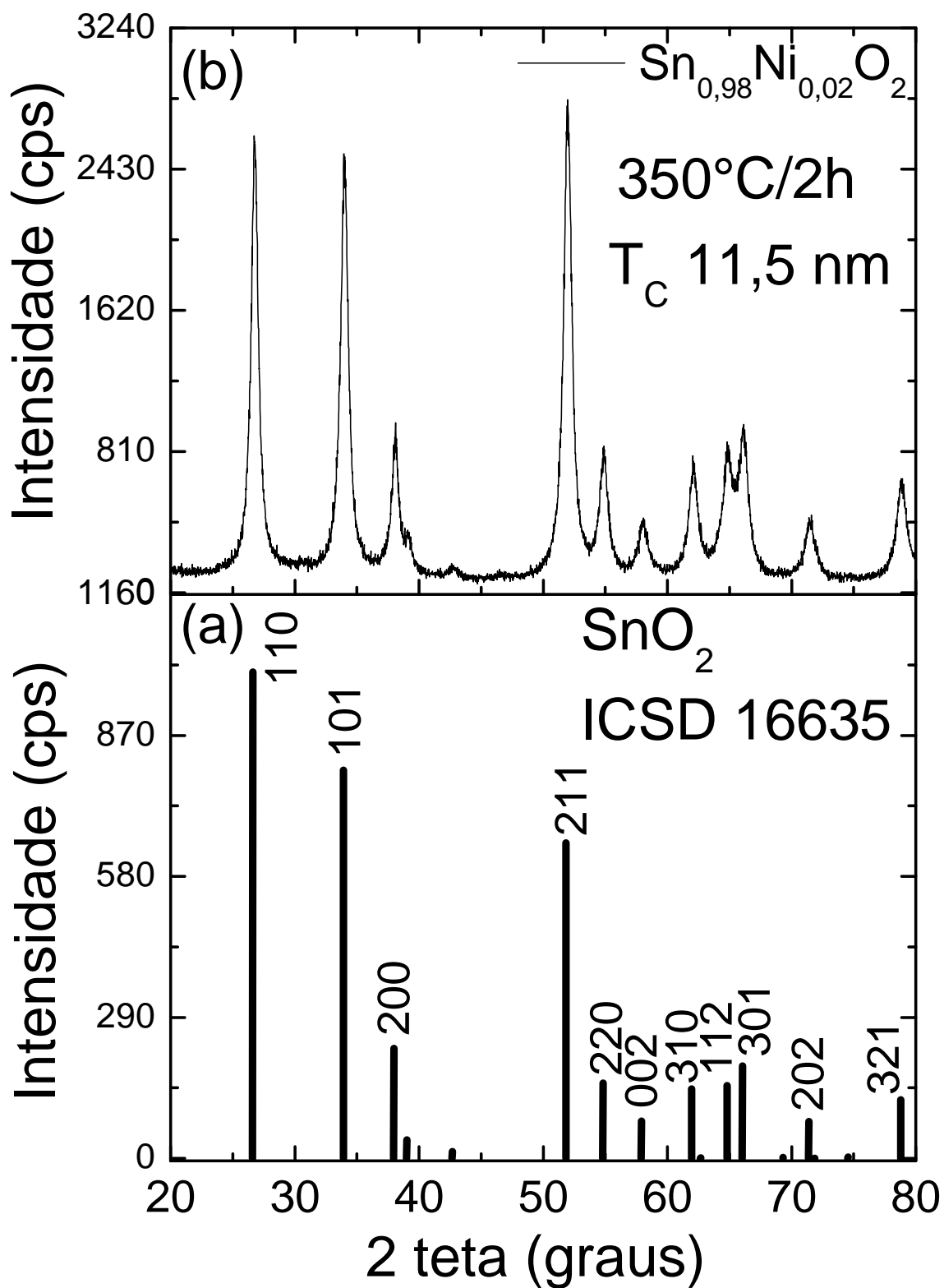


Figura 13. Difratoigramas de Raio-X (a) do padrão de dados ICSD correspondente a (b) amostra $\text{Sn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$ calcinados a 350°C por 2 hora.

5.2. Caracterização dos Filmes Compósitos

5.2.1 FT-IR

A estrutura do PVDF tem sido amplamente estudada devido suas excelentes propriedades elétricas que estão diretamente ligadas as suas conformações cristalinas^(26, 27, 78). Dessa forma na tabela 02 estão representadas as principais bandas referentes as fases alfa (α), beta (β), gama (γ) e amorfa (Am). Os índices r , δ , vs , va , τ e w indicam balanço (*rocking*), deformação (*bending*), estiramento (*stretching*) simétrico (vs) ou assimétrico (va), torção (*twisting*) e zigzag (*wagging*), respectivamente.

Tabela 02. Bandas de absorção no IV da maioria das fases cristalinas e amorfa do PVDF, para a faixa de número de onda entre 400 e 1500 cm^{-1} ^(26, 27, 85-89).

Fase Cristalina	Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
Beta (β)	1398	w (CH_2)
	1273	vs (CF_2)
	1071	vs (CC)
	884	vs (CF_2)
	840	r (CH_2)
	508	δ (CF_2)
	468	w (CF_2)
	442	r (CF_2)
Alfa (α)	1420	δ (CH_2) e w (CH_2)
	1399	δ (CH_2) e w (CH_2)
	1290	va (CF_2) e r (CF_2)
	1149	va (CC) e va (CF_2)
	1056	vs (CF_2) e w (CH_2)
	976	τ (CH_2)
	878	va (CC) e vs (CF_2)
	873	vs (CC) e δ (CCC)
	853	r (CH_2)
	795	r (CH_2)
	763	δ (CF_2)
	612	δ (CF_2)
	531	δ (CF_2)
	489	δ (CF_2) e w (CF_2)
	410	r (CF_2) e r (CH_2)

Gama (γ)	1427	δ (CH ₂)
	1269	vs (CF ₂)
	1175	vs (CF ₂)
	1073	vs (CC), <i>w</i> (CF ₂) e <i>w</i> (CH ₂)
	950	τ (CH ₂)
	882	vs (CF ₂)
	838	<i>r</i> (CH ₂) e <i>va</i> (CF ₂)
	510	δ (CF ₂)
	483	<i>w</i> (CF ₂)
	440	<i>r</i> (CH ₂)
Amorfa	488, 600 e 880	

Os filmes de PVDF, secos em estufa a 60°C, conforme estudos de Gregorio (2006) ⁽⁷⁸⁾ o qual demonstra que nesta temperatura se obtém a maior cristalinidade em orientação de fase β . O tempo de secagem foi estudado nos polímeros dopados em 1,0 mol% o qual resultou na média do tempo de secagem de 13 horas. Todos os filmes obtidos foram analisados por espectroscopia no infravermelho, realizadas em ATR, com cinco análises para cada filme, uma média das análises para cada filme foi feita e demonstrados nas figuras de 14 a 16, onde são observadas as bandas características para os filmes modificados com NiO, SnO₂ e Sn_{0,98}Ni_{0,02}O₂, respectivamente. As porcentagem de modificação na matriz do polímero em mol% foi de 0,5; 1,0; 3,0; 6,0; 9,0 e 12,0 mol% para cada modificador.

Na Figura 14, o espectro de absorção na matriz PVDF são denotadas as principais bandas de absorção em 1399 cm⁻¹, 873 cm⁻¹ e 763 cm⁻¹ característico de fase α , em 1175 cm⁻¹ característico de fase γ e em 1071 cm⁻¹ e 840 cm⁻¹ característico de fase β . Para os filmes modificados com NiO, não são observadas, qualitativamente, alterações significativas nos materiais modificados, provavelmente devido às vibrações das ligações químicas Ni-O apresentarem-se em 460 cm⁻¹⁽⁷⁷⁾, abaixo do espectro analisado (500 cm⁻¹).

Para o espectro de absorção da matriz de PVDF da figura 15 são observadas as mesmas bandas características ao polímero na figura 14. Nesta figura é analisada a modificação da matriz com as diversas concentrações dos pós nanocristalinos do óxido de estanho. O óxido que apresenta picos de absorção próximo a 506 e 626 cm⁻¹ correspondente a vibrações Sn-O e O-Sn-O respectivamente (Figura 9), interferem significativamente nas bandas de absorção desta região em relação a matriz sem modificador.

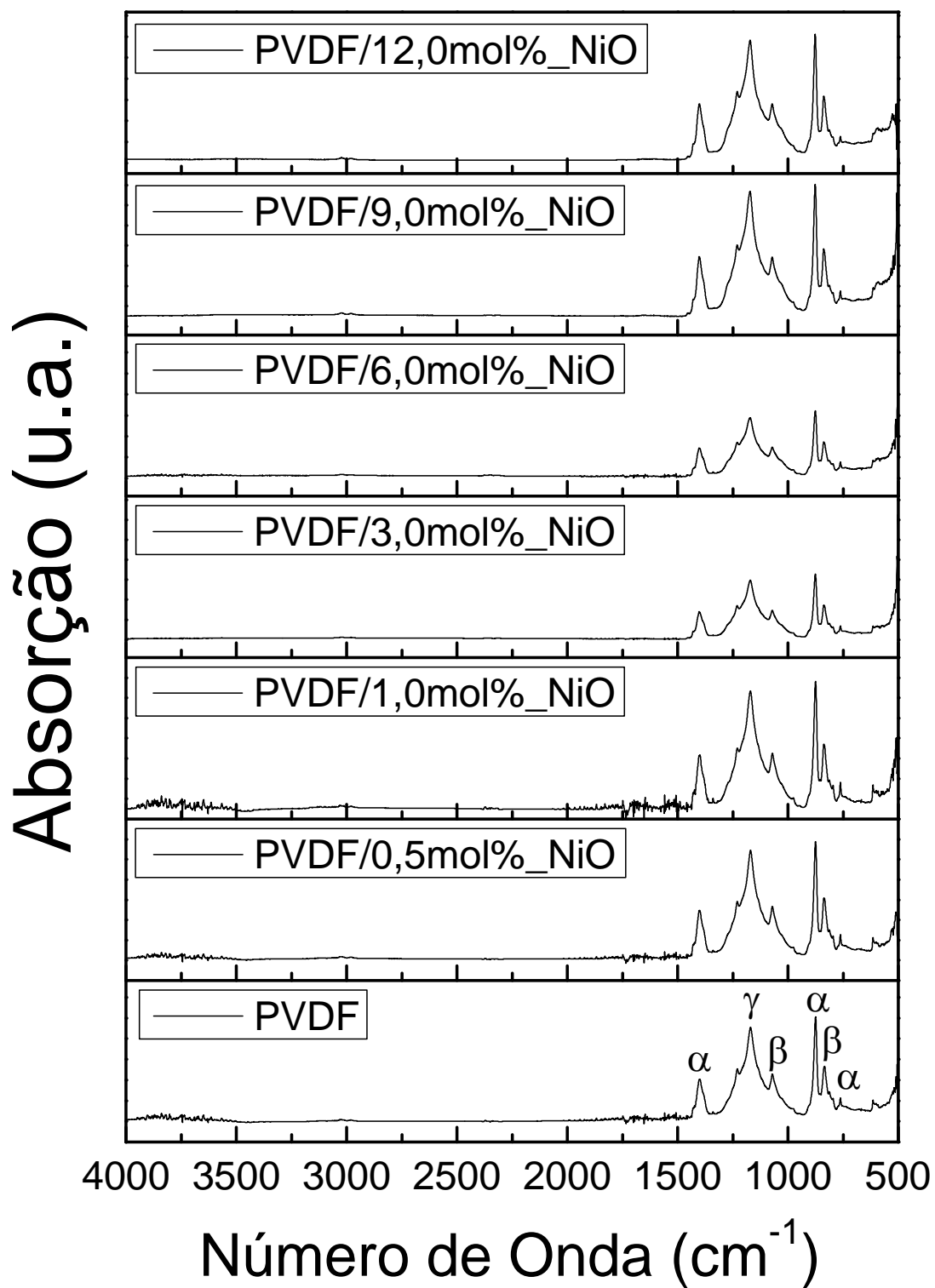


Figura 14. Filmes de PVDF modificados com NiO nas concentrações entre 0,0 e 12,0 mol%. Indicando as principais bandas existentes.

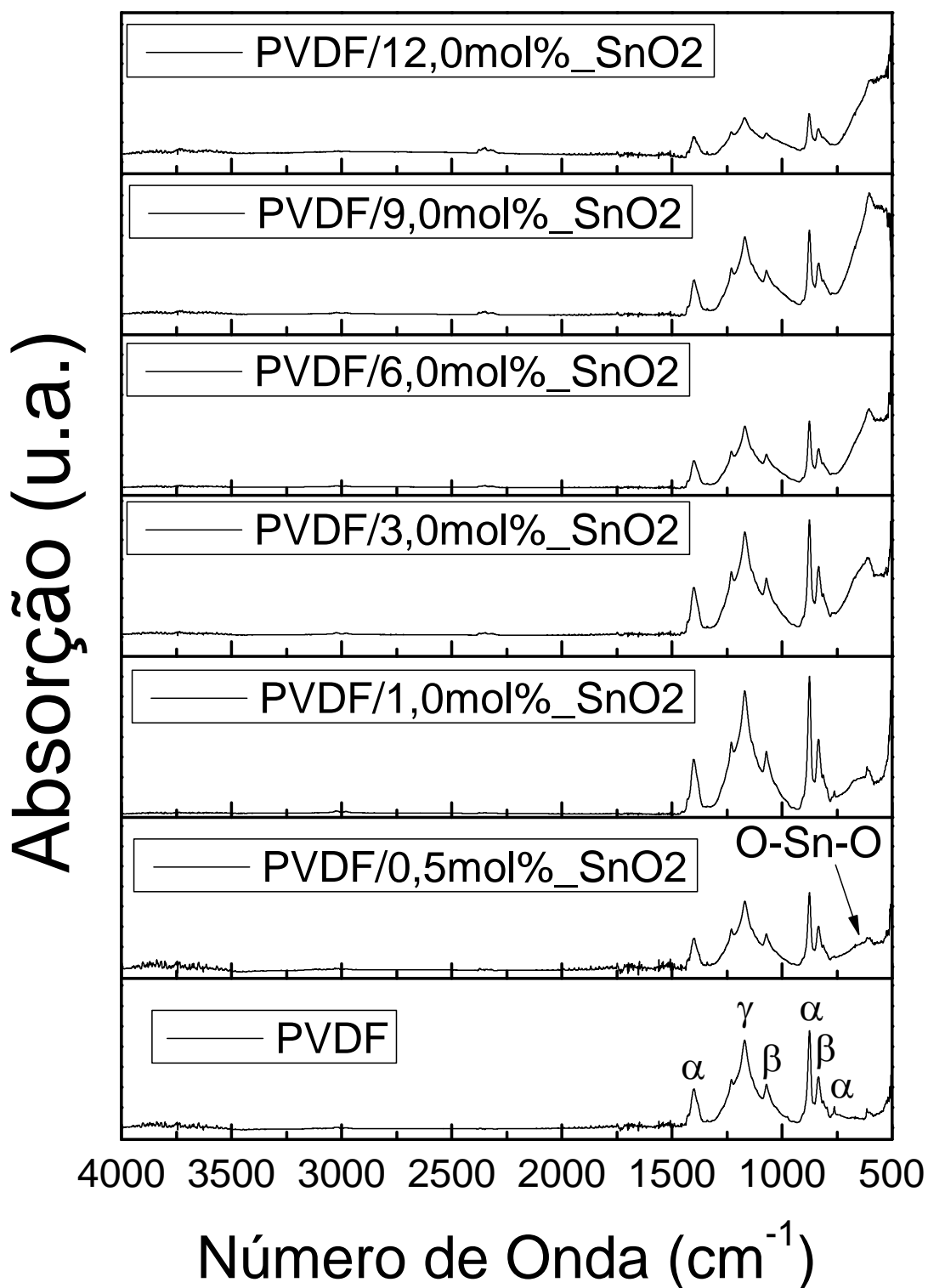


Figura 15. Filmes de PVDF modificados com SnO₂ nas concentrações entre 0,0 e 12,0 mol%. Indicando as principais bandas existentes e a partir da modificação em 0,5 mol% observa-se a presença das vibrações do óxido.

Na figura 15, observa-se que o pico de maior intensidade apresenta um máximo em 611 cm^{-1} , principalmente a partir da modificação com 1mol%, e evoluindo entre 643 a 526 cm^{-1} conforme o aumento da concentração de modificador. Vibrações nesta região, são referentes a deformações CF_2 nas bandas em 612 cm^{-1} e 531 cm^{-1} , característicos de fase alfa e em 600 cm^{-1} característico de alo amorfo. Quanto às demais bandas resultantes, indica uma provável interação entre os ânions de oxigênio do óxido com o carbono do monômero já que há aumento de bandas da vibração C-F. Tal resultado também sugere um provável aumento do desordenamento estrutural da cadeia, indicando que a inserção das nanopartículas pode levar a um aumento do amorfismo na cadeia polimérica. Como pode ser observado através da tabela 03, dos resultados obtidos da deconvolução das bandas de FT-IR na região entre 630 cm^{-1} a 580 cm^{-1} (Anexo B), na qual em 600 cm^{-1} compreende a região amorfa do polímero.

Para todos os resultados obtidos da área total da região de 600 cm^{-1} um dos comportamentos proeminentes a ser observado se mostra entre as concentrações de 6,0 a 12,0 mol% de modificador, sendo que nesta região observa-se um decréscimo na área amorfa para a concentração de 9,0 mol% de modificador em relação a modificação com 6,0 mol%. Outro dado que demonstra o comportamento de redução da área amorfa esta na modificação com SnO_2 e $\text{Sn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$ os quais para as menores concentrações de modificador (0,5 mol%) há um decréscimo na área de 600 cm^{-1} . Estes resultados significa que ao diminuir a área de absorção nesta região há um decréscimo do alo amorfo nestes pontos, ou seja, o aumento da formação de fases cristalinas nestes pontos.

A Figura 16 demonstra os espectros dos filmes de PVDF modificados com óxido de estanho dopados com 2mol% de níquel ($\text{Sn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$). Para o filme sem o modificador as mesmas bandas proeminentes das fases 1, 2 e 3 são observadas. Para os filmes modificados as mesmas características qualitativas são observadas para o material modificado com óxido de estanho puro.

Tabela 03. Área Total do alo amorfo na região de 600 cm^{-1} obtidos da deconvolução dos dados de FT-IR apresentados entre as figuras 14 a 16.

Amostra	Área total do alo Amorfo (cm^2)
PVDF/NiO 0,0 mol%	0,22 ($\pm 0,07$)
PVDF/NiO 0,5 mol%	0,36 ($\pm 0,03$)
PVDF/NiO 1,0 mol%	0,18 ($\pm 0,02$)
PVDF/NiO 3,0 mol%	0,11 ($\pm 0,08$)
PVDF/NiO 6,0 mol%	0,08 ($\pm 0,03$)
PVDF/NiO 9,0 mol%	0,07 ($\pm 0,06$)
PVDF/NiO 12,0 mol%	0,20 ($\pm 0,08$)
PVDF/SnO ₂ 0,0 mol%	0,16 ($\pm 0,07$)
PVDF/SnO ₂ 0,5 mol%	0,04 ($\pm 0,04$)
PVDF/SnO ₂ 1,0 mol%	0,24 ($\pm 0,04$)
PVDF/SnO ₂ 3,0 mol%	0,37 ($\pm 0,11$)
PVDF/SnO ₂ 6,0 mol%	0,40 ($\pm 0,15$)
PVDF/SnO ₂ 9,0 mol%	0,36 ($\pm 0,22$)
PVDF/SnO ₂ 12,0 mol%	0,24 ($\pm 0,17$)
PVDF/Sn _{0,98} Ni _{0,02} O ₂ 0,0 mol%	0,11 ($\pm 0,06$)
PVDF/Sn _{0,98} Ni _{0,02} O ₂ 0,5 mol%	0,05 ($\pm 0,04$)
PVDF/Sn _{0,98} Ni _{0,02} O ₂ 1,0 mol%	0,06 ($\pm 0,04$)
PVDF/Sn _{0,98} Ni _{0,02} O ₂ 3,0 mol%	0,14 ($\pm 0,07$)
PVDF/Sn _{0,98} Ni _{0,02} O ₂ 6,0 mol%	0,30 ($\pm 0,16$)
PVDF/Sn _{0,98} Ni _{0,02} O ₂ 9,0 mol%	0,075 ($\pm 0,074$)
PVDF/Sn _{0,98} Ni _{0,02} O ₂ 12,0 mol%	0,29 ($\pm 0,07$)

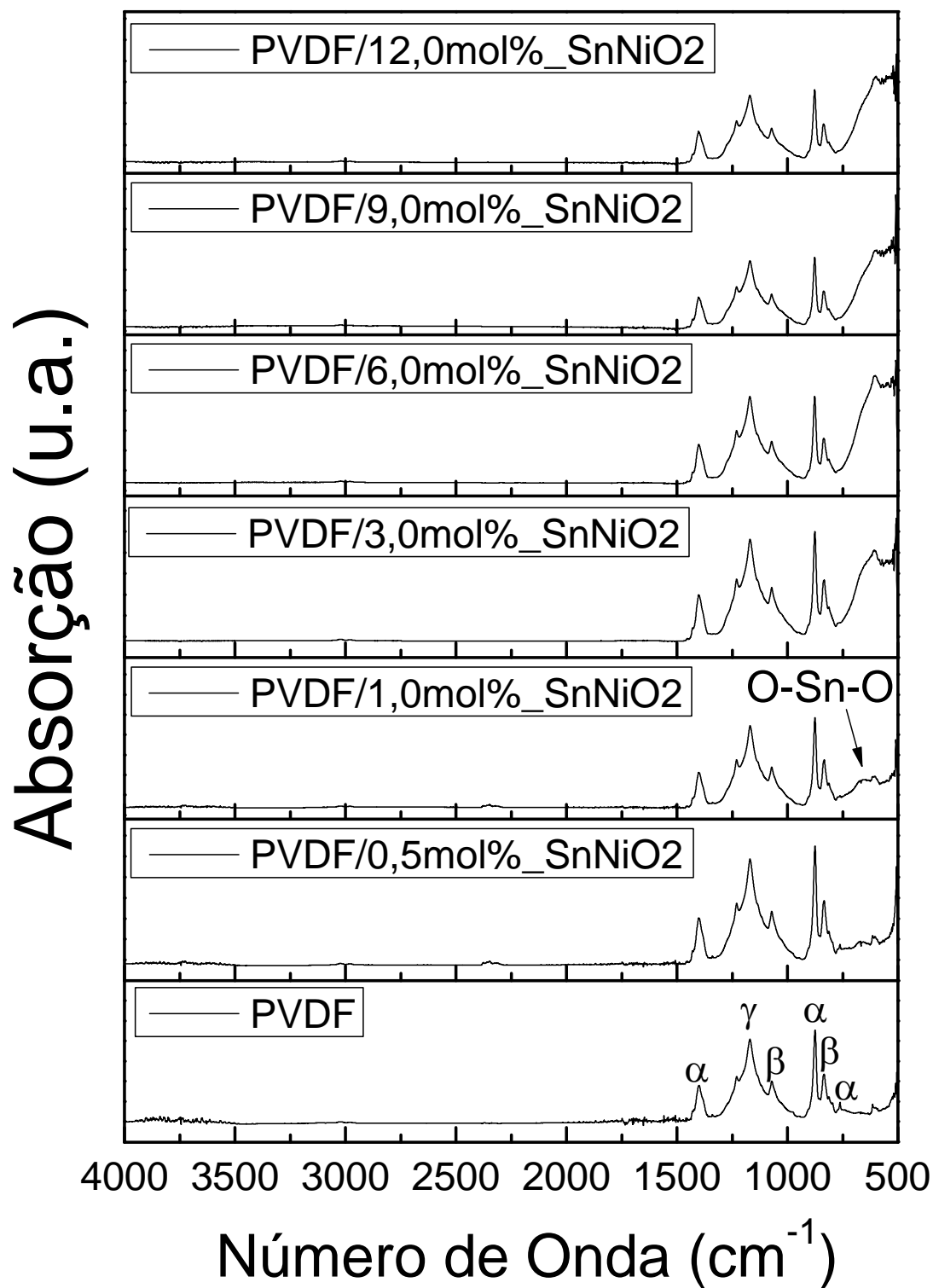


Figura 16. Filmes de PVDF modificados com $\text{Sn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$ nas concentrações entre 0,0 e 12,0 mol%. Indicando as principais bandas existentes e a partir da modificação em 1,0 mol% observa-se a presença das vibrações do óxido.

Ao analisar a porcentagem de fase beta através do cálculo proposto por Matsushige (1980)⁽⁶³⁾ (Equação 4), resulta que os filmes de fluoreto de poli(vinilideno) não modificado apresenta uma porcentagem fase β considerada elevada de 82,7% ($\pm 2,46$) já que foi utilizado uma temperatura de cristalização de 60°C visando obter a maior proporção do material nesta fase, conforme estudos de Gregorio (2006)⁽⁶¹⁾. Para o material modificado com NiO (Figura 17) analisando-se o desvio padrão, obtido dos cálculos efetuados, apresenta-se em aproximadamente $\pm 2,2$ para todos os filmes o que caracteriza materiais obtidos com considerável homogeneidade. Já a porcentagem de fase β se mostra constante para todas as concentrações de modificador com exceção para o filme modificado com 9,0 mol% que apresenta um aumento no teor de fase beta em aproximadamente 07 pontos, chegando a aproximadamente 90% desta fase.

Na Figura 18, representa as frações de fase β para os filmes modificados com SnO₂, os quais resulta em um aumento significativo da porcentagem de fase β já em baixas concentrações de nanopós, com um aumento de aproximadamente 12 pontos do teor de fase beta, alterando de ~83% para o material não modificado para ~95% para a modificação em apenas 0,5 mol% de SnO₂. Para as demais concentrações permanece praticamente constante com um desvio médio de $\pm 2,2$.

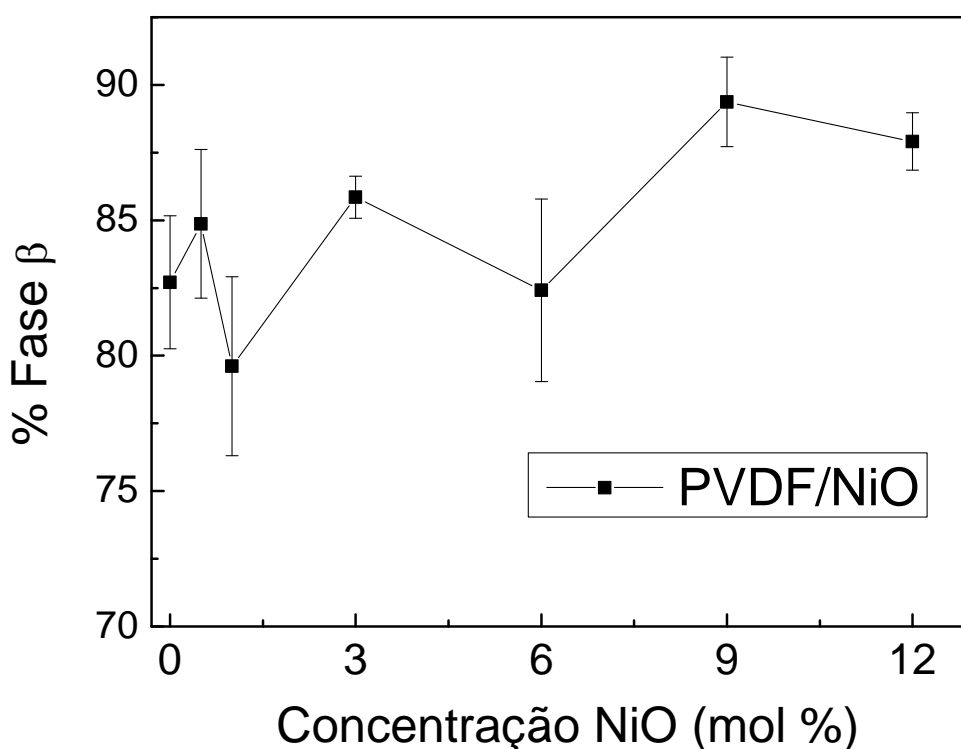


Figura 17. Porcentagem de fase beta do material PVDF modificado com NiO.

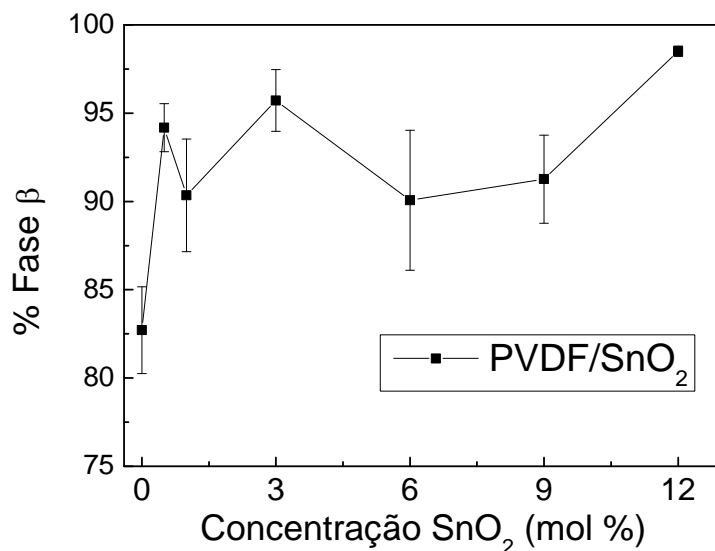


Figura 18. Porcentagem de fase beta do material PVDF modificado com SnO_2 .

A fase secundária óxido de estanho dopado com níquel quando modifica a matriz semicristalina do PVDF provoca uma significativa alteração na fração de fase β , como observado na figura 19, há um crescente aumento do teor desta fase com o aumento da concentração do modificador, de ~83% do material não modificado para 99% na modificação em 12 mol% deste nanopó. Desta forma é plausível afirmar que o níquel dopado na matriz de óxido de estanho provoca um ordenamento trans na microestrutura da matriz polimérica.

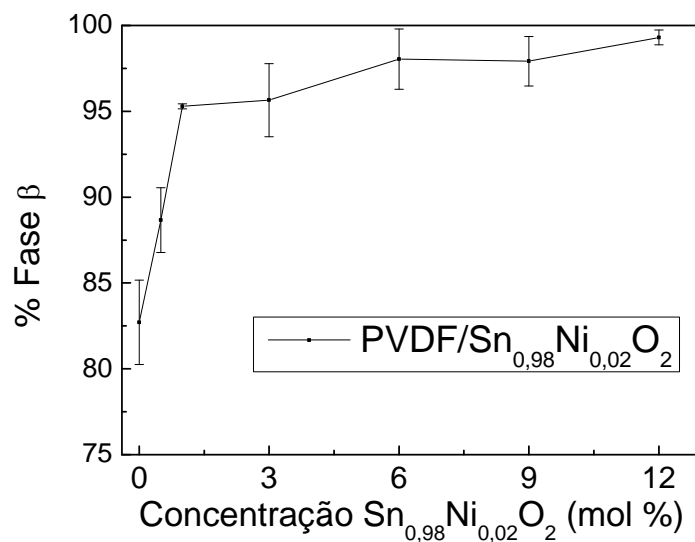


Figura 19. Porcentagem de fase beta do material PVDF modificado com $\text{Sn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$.

5.2.2. UV-Vis e Fotoluminescência

A espectroscopia na região do ultravioleta e visível, comumente conhecida simplesmente por “*UV-Vis*”, refere-se a espectroscopia de absorção ou refletância na região espectral do ultravioleta-visível. A absorção ou refletância na faixa do visível envolve diretamente a cor, sendo que nesta região do espectro eletromagnético ocorrem transições eletrônicas das moléculas. Esta técnica é complementar a espectroscopia de fotoluminescência, a qual resulta da liberação da energia em forma de luz proveniente das transições do estado excitado para o estado fundamental. Neste tópico são apresentados os resultados provenientes das espectroscopias de absorção e de fotoluminescência dos materiais modificados com óxido de níquel. Os demais materiais modificados são apresentados em anexos (Anexo B), já que não houve alteração significativa de seu espectro de fotoluminescência.

Na figura 20 é demonstrado o espectro de absorção UV-Vis para os filmes de PVDF não modificado e modificados a fase secundária de óxido de níquel. No insetna figura 20b é demonstrado também as absorções dos materiais modificados a 6,0 e 9,0 mol%, não são demonstrados todos os espectros dos modificadores, pois com o aumento da concentração de modificador os filmes passam a absorver a região espectral do óxido de níquel, sendo que este apresenta um extenso band gap entre 3,6 a 4,0 eV, ou seja, há absorção do óxido abaixo da região entre 344 e 310 nm.

No inset (Figura 20b) são demonstrados a faixa entre 400 e 800 nm, devido que as medidas de fotoluminescência foram analisadas com laser em emissão a 405 nm. Há transições $n \rightarrow \sigma^*$ das ligações C-F presente na matriz polimérica, na região de 300 nm, por isso há absorção na faixa entre 400 e 230 nm para o filme não modificado, observados na figura 20a. Para o material modificado com o nanopó de óxido de níquel é verificado um aumento da banda de absorção em 280 nm, provavelmente devido à interação das nanopartículas através dos elétrons não ligantes do oxigênio com os átomos de carbono da matriz polimérica. Na figura 20b observa-se um crescente aumento da absorção conforme o aumento da concentração de modificador.

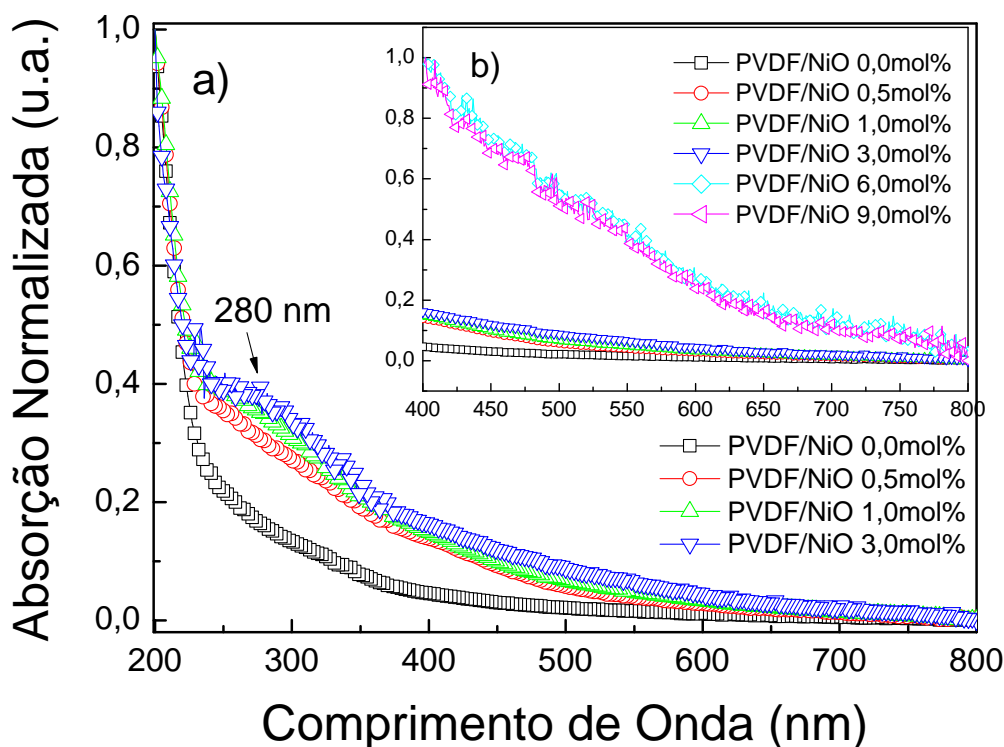


Figura 20. ^{a)} Absorção dos filmes de PVDF não dopado até a concentração de 3,0 mol% de NiO. ^{b)} Inset entre 400 a 800 nm e demonstração das absorções de 6 e 9 mol%.

A fotoluminescência do óxido de níquel foi estudada por Días-Guerra e colaboradores ⁽⁹⁰⁾, o qual estudou a influencia da temperatura sobre a fotoluminescência do oxido, relatou que o pico de maior intensidade de emissão apresentou-se em 2,8 eV o que corresponde a 443 nm, sob excitação em 280 nm a 10 K de temperatura e que a banda de emissão diminui para comprimentos de onda menor quanto maior for a temperatura.

Para as análises fotoluminescentes realizadas para os pós de óxido de níquel obtidos (Figura 21), realizadas a temperatura de 25° C (298 K) sob excitação a 405 nm, são observados uma intensidade de emissão em 482 nm, ou seja, em uma energia de 2,6 eV. Esta emissão pode estar relacionada à transição eletrônica dos elétrons 3d⁸ dos íons Ni²⁺ ⁽⁸⁵⁾, bem como a estados de defeitos estruturais intrínsecos, como vacâncias de Ni ou O na estrutura cristalina ⁽⁹¹⁾.

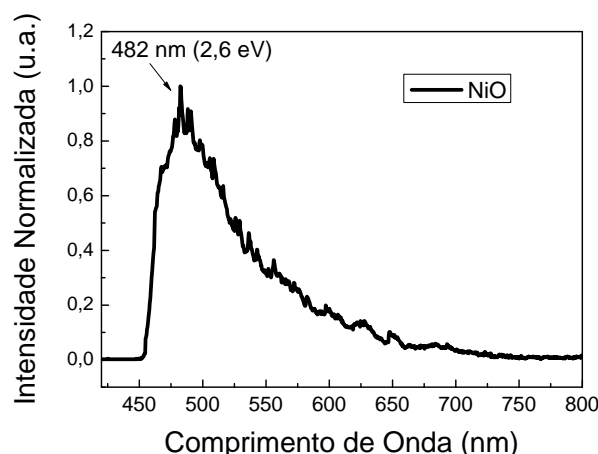


Figura 21. Fotoluminescência do pó de NiO, excitado a 406 nm, nas diversas concentrações de modificador.

Na figura 22a é demonstrado o espectro de fotoluminescência dos filmes de PVDF modificados com óxido de níquel, e o inset indicando o deslocamento das bandas de emissão (Figura 22b). Para o filme de PVDF sem o modificador até o filme modificado a 1,0 mol% de óxido de níquel, o pico de maior intensidade de fotoluminescência encontra-se em 520 nm. Há apenas um alargamento da largura de banda a meia altura de 100 nm para o PVDF sem modificador, para 110 nm com a modificação em 1,0 mol% de óxido.

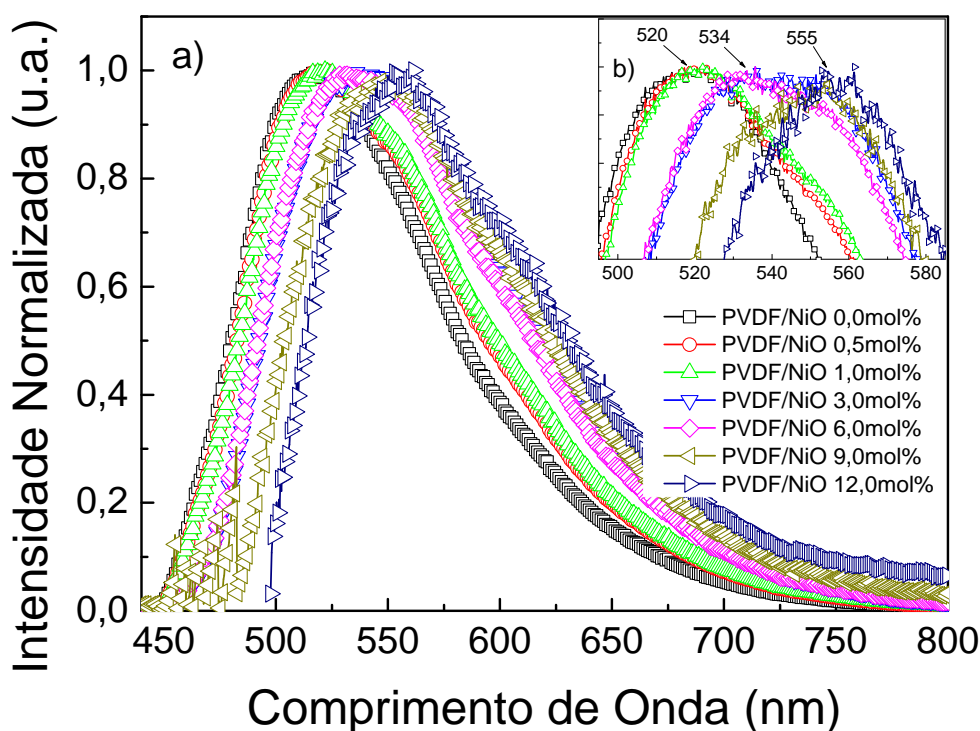


Figura 22. Fotoluminescência do composto de PVDF/NiO, excitado a 406 nm, nas diversas concentrações de modificador.

Na modificação com 3,0 e 6,0 mol% de NiO o pico de maior intensidade é deslocado em direção ao vermelho, passando a emitir em 534 nm, e há um aumento da largura de banda a meia altura para a ordem de 120 nm. Nas concentrações mais altas de modificador, em 9,0 e 12,0 mol%, ocorre um maior deslocamento para o vermelho do pico de maior intensidade para 555 nm e a largura de banda a meia altura retorna a ordem de 110 nm. A larga banda de emissão no espectro fotoluminescente do PVDF sem modificador é devido a rotação física do grupo polar (CH₂-CF₂)⁽⁹²⁾.

Com os resultados obtidos pode considerar que os efeitos de interação entre a matriz polimérica é verificado já na modificação em 0,5 mol%, no alargamento de banda a meia altura. Com o aumento da concentração de modificador pode considerar que há um efeito de confinamento quântico entre as nanopartículas e a matriz polimérica^(93,94). Averigua-se que em 3,0 e 6,0 mol% ha dois fatores se entrelaçando: o alargamento de banda a meia altura (em 20 ordens de grandeza) e o deslocamento do pico de maior intensidade (em ~ 14 nm) para o vermelho. Assim uma conversão interna de energia pode ocorrer, deslocando a banda de emissão para o vermelho, decorrentes da interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica. O mesmo ocorre para as altas concentrações de 9,0 e 12,0 mol%, contudo sem haver um alargamento de banda a meia altura tão pronunciado, quanto aos anteriores, o que significa um provável limiar de percolação entre as fases nesta região, o que é correlacionado em seguida neste trabalho.

5.2.3. Condutividade e Limiar de Percolação

A condutividade de polímeros mostra-se altamente resistivo na ordem de 10^{-10} a 10^{-20} $\Omega \cdot m^{-1}$ ^(1,82,95), como verificado na figura 23 da espectroscopia de impedância eletroquímica do PVDF, onde observa-se valores praticamente como uma reta no gráfico Nyquist de impedância. Contudo ao observar o compósito polímero-cerâmico observa-se um deslocamento na inclinação desta reta indicando o aumento de condutividade. Devido principalmente a adição de uma segunda fase à matriz polimérica, esta fase secundária conhecida também por fase menor acarreta principalmente em uma heterogeneidade microestrutural⁽⁷⁰⁾ na fase primária a qual é o material polimérico isolante, propiciando dessa

forma mudanças nas propriedades físicas do material como, por exemplo, a condutividade. Os demais gráficos de impedância ac são mostrados em anexo (anexo b).

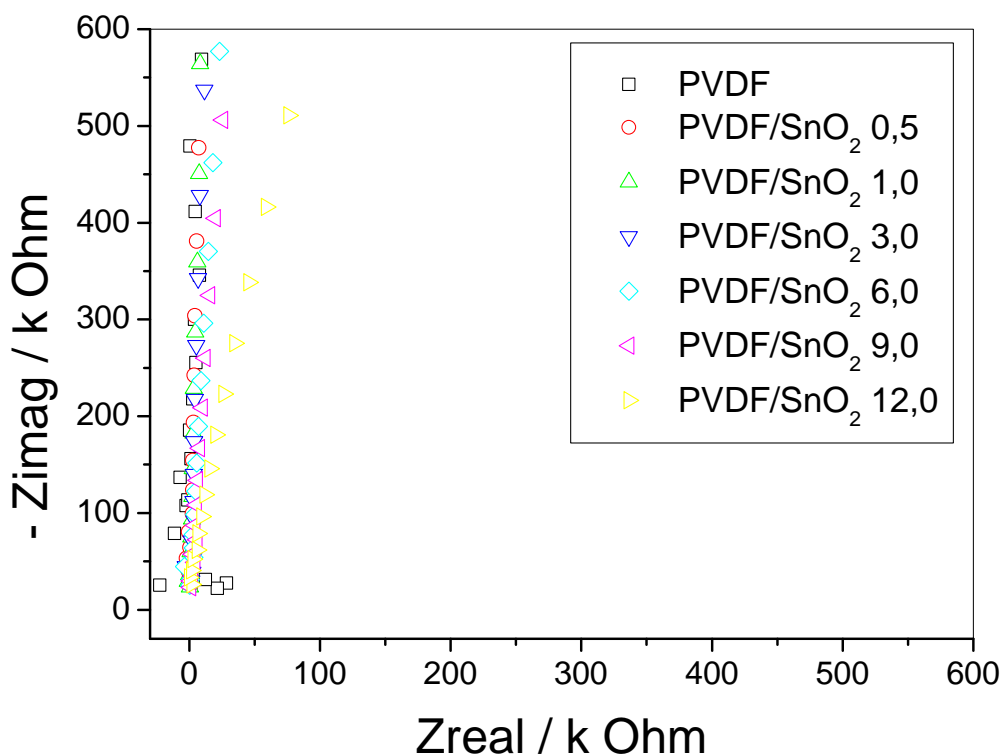


Figura 23. Impedância em modulo de Nyquist dos compostos PVDF com SnO₂, analisados a temperatura ambiente.

A partir dos espectros de impedância eletroquímico são obtidos os valores de condutividade, utilizando-se a equação 6. Na figura 24 os valores de condutividade para o composto PVDF/SnO₂, são apresentados através do logaritmo da condutividade *versus* a concentração de modificador em relação a matriz polimérica. Observa-se um comportamento para a condutividade entre a relação de concentração de modificador e matriz polimérica, no composto com menores concentração de fase secundária (SnO₂), sua condutividade diminui em relação a matriz polimérica sem modificador. Tal comportamento pode ser correlacionado a redução da fase amorfa do material, de 0,16 (\pm 0,07) cm² para o material sem a fase secundária para 0,04 (\pm 0,04) cm² para o material com 0,5 mol% de fase secundária, como observado através dos dados da tabela 3, obtidos da área amorfa do material na região de 600 cm⁻¹ dos dados de FT-IR. A condutividade iônica está relacionada a mobilidade das partículas do óxido através da matriz polimérica ⁽⁹⁶⁾, a redução da área amorfa nesta concentração pode estar relacionada com a forte interação da fase primária com a fase secundária podendo

aumentar sua temperatura de transição vítrea contribuindo para a redução do transporte iônico e diminuição da condutividade^(97,98). O mesmo comportamento é observado na concentração de 9,0 mol% de fase secundária e novamente é observado o mesmo comportamento para a área de fase amorfa passando de $0,40 (\pm 0,15) \text{ cm}^2$ para o material em 6,0 mol% para $0,36 (\pm 0,22) \text{ cm}^2$ para o material com 9,0 mol%.

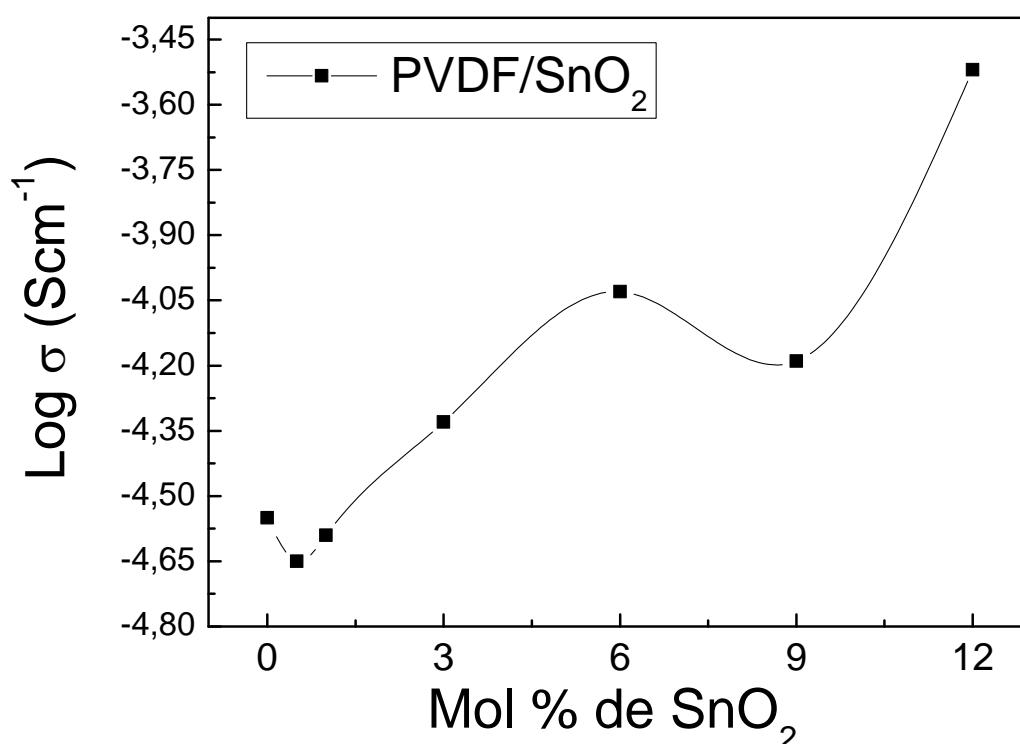


Figura 24. Variação do logaritmo da condutividade do composto PVDF/SnO₂ em função das diferentes concentrações de fase secundária.

Na figura 25 mostra o gráfico plotado em log-log da condutividade versus a fração de fase secundária no composto PVDF/SnO₂, visando obter os valores de limiar de percolação (f_c) e expoente crítico (t ou s) os quais denotam a dimensionalidade de percolação do material. O primeiro passo foi determinar a fração de volume da partícula (f_{SnO_2}), o qual denota a fração próxima ao limiar de percolação encontrada onde há maior diferença de condutividade, sendo que neste caso observando a figura 24 ocorre em 6,0 mol% (neste trabalho considera-se a modificação em mol% como em forma de fração de preenchimento, por exemplo, modificando-se a matriz polimérica com 1,0 mol%, considerou-se o mesmo que $\frac{1}{100} = 0,01$ m/m, ou neste caso 6,0 mol% como 0,06 m/m). Após, encontrado esta região foi realizado o

melhor fit linear para os dados de condutividade plotados em log-log, na figura 24, utilizando para isso os dados da fração entre 0,03 e 0,12, os quais melhor se ajustam a uma das equações da lei de potência, a equação 3 no caso. Como segue os cálculos envolvidos para determinar o limiar crítico de percolação, f_c , através da lei das potências, o qual utiliza da condutividade do compósito, σ_m , na fração de volume da partícula, f_{SnO_2} , a condutividade do isolante (PVDF), σ_h , e o expoente crítico, s , obtido através do fit linear da reta:

$$\sigma_m = \sigma_h (f_c - f_{SnO_2})^{-s}$$

$$f_c = \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_h} \right)^{\frac{1}{-s}} + f_{SnO_2}$$

$$f_c = \left(\frac{9,28 \cdot 10^{-5}}{2,80 \cdot 10^{-5}} \right)^{\frac{1}{-1,04}} + 0,06$$

$$f_c = 0,372$$

Como observado o expoente crítico (s) obteve um valor de $s = 1,04 (+/- 0,61)$ que indica provavelmente que o mecanismo de condução direciona-se como bidimensional, observado na figura 6c. O valor de $f_c = 0,372$ indica a fração no limiar de percolação.

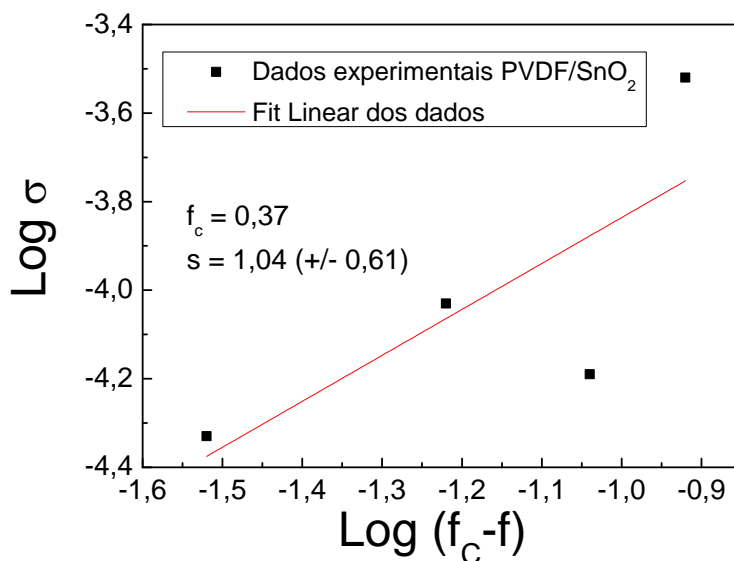


Figura 25. Fit linear dos dados, do compósito PVDF/SnO₂, realizados através equação da lei das potências para a condutividade.

Para o compósito PVDF/NiO, são apresentados, na figura 26, os valores de condutividade versus a concentração de fase secundária na matriz. Observa-se também para este material um menor valor da condutividade na concentração de 9,0 mol% o qual também se correlaciona com a alteração da fase amorfa, mostrado na tabela 3, diminuindo de $0,08 (\pm 0,03) \text{ cm}^2$ (material a 6,0 mol%) de área amorfa para $0,07 (\pm 0,06) \text{ cm}^2$ na modificação a 9,0 mol%. Efeito correlacionado a mobilidade iônica e a conseqüente menor condutividade nesta região.

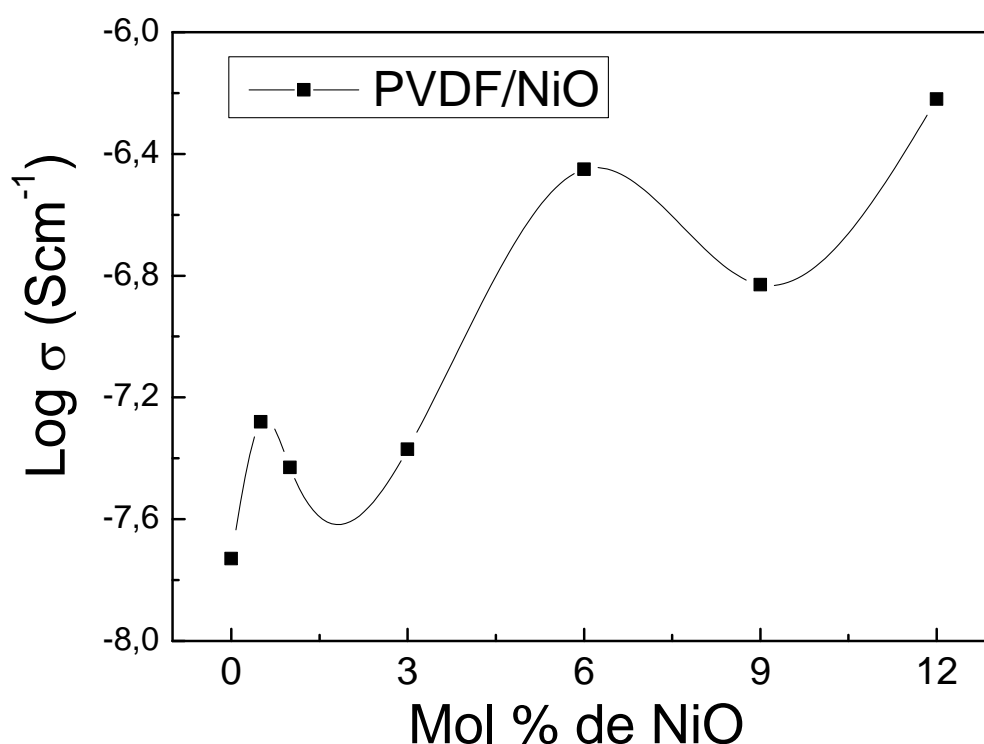


Figura 26. Variação do logaritmo da condutividade do compósito PVDF/NiO em função das diferentes concentrações de fase secundária.

O gráfico plotado em log-log da condutividade versus a fração de fase secundária no compósito PVDF/NiO, é mostrado na figura 27. A determinação do f_c e do expoente crítico (s), foram realizados determinando-se a fração de volume da partícula (f_{NiO}), neste caso observando a figura 26, ocorre novamente em 6,0 mol% (0,06). Determinado tal região foi realizado o melhor fit linear para os dados de condutividade, plotados em log-log, na figura 26, utilizando para isso os dados da fração entre 0,005 e 0,06, os quais melhor se ajustam a equação 3 da lei de potência. Segue os cálculos envolvidos para determinar o limiar de percolação, f_c , através da lei das potências, o qual utilizou-se da condutividade do compósito,

σ_m , na fração de volume da partícula, f_{NiO} , a condutividade do isolante (PVDF), σ_h , e o expoente crítico, s , obtido através do fit linear da reta:

$$\sigma_m = \sigma_h (f_c - f_{NiO})^{-s}$$

$$f_c = \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_h} \right)^{\frac{1}{-s}} + f_{NiO}$$

$$f_c = \left(\frac{3,55 \cdot 10^{-7}}{1,87 \cdot 10^{-8}} \right)^{-0,66} + 0,06$$

$$f_c = 0,0716$$

Para este compósito $s = 0,66$ (+/- 0,48) indicando um provável mecanismo de condução tridimensional, como observado na figura 6d. O valor de $f_c = 0,0716$ indica a fração no limiar de percolação, que esta de acordo com estudos de Dang et. al. ⁽⁷⁵⁾ o qual obteve valores próximos ao estudar o PVDF modificado com niquelato de lítio ($Li_{0,2}Ni_{0,8}O$). Um mecanismo tridimensional no limiar de percolação é esperado já que analisando os dois materiais de fase secundária em estudo, o óxido de níquel, ao apresentar-se como mecanismo de percolação 3D, apresenta melhores características condutivas em relação ao óxido de estanho, o que é comprovado pelo máximo de condutividade dos dois compósitos, onde para o PVDF/NiO há um aumento de 32 vezes em relação ao PVDF puro (de $1,87 \cdot 10^{-8}$ para $5,99 \cdot 10^{-7}$ S.cm⁻¹) enquanto que o compósito PVDF/SnO₂ há um aumento em apenas 11 vezes (de $2,80 \cdot 10^{-5}$ para $3,04 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹) em comparação com a matriz pura. Relaciona-se tal fato quanto as características físico-químicas das nanopartículas: a cela unitária do óxido de níquel há apenas um átomo de oxigênio; o raio atômico do níquel (1,35 Å) apresenta-se menor que o do estanho (1,45 Å); e o tamanho do cristalito do óxido de níquel (4,02 nm) menor comparando-se ao do óxido de estanho (11,5 nm), presumindo-se um menor tamanho de partícula. Todos estes fatores favorecem a mobilidade iônica nanopartícula/matriz polimérica e consequentemente um maior fator de condutividade.

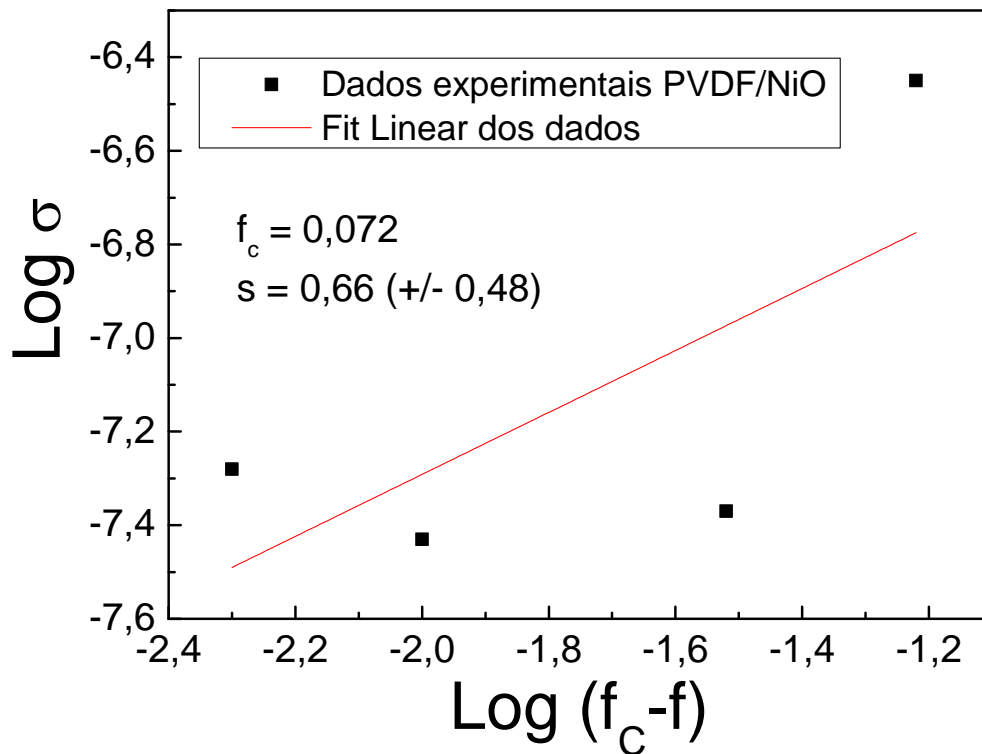


Figura 27. Fit linear dos dados, do compósito PVDF/NiO, realizados através equação da lei das potências para a condutividade.

Para o compósito PVDF/Sn_{0,98}Ni_{0,02}O₂, há uma alteração microscópica no agente de segunda fase, isto é a fase secundária é composta por estanho e níquel, sendo que o óxido de estanho está dopado com níquel em escala atômica do estanho em maior proporção já que a dopagem com níquel é de apenas 2,0 mol%, assim o compósito pode sofrer influências nas propriedades microestruturais decorrente da nova fase secundária avaliada. Na figura 28, observa-se a condutividade do compósito em função da concentração de fase secundária. Evidencia-se também para este material um decréscimo na condutividade para os menores valores de fase secundária na matriz, o que é correlacionado com os menores valores de fase amorfa, evidenciados na tabela 3, os quais são alterados de 0,11 (± 0,06) cm² de alô amorfo para o material isolante puro e uma diminuição para 0,05 (± 0,04) cm² quando o material sofre influência de 0,5 mol% de fase secundária.

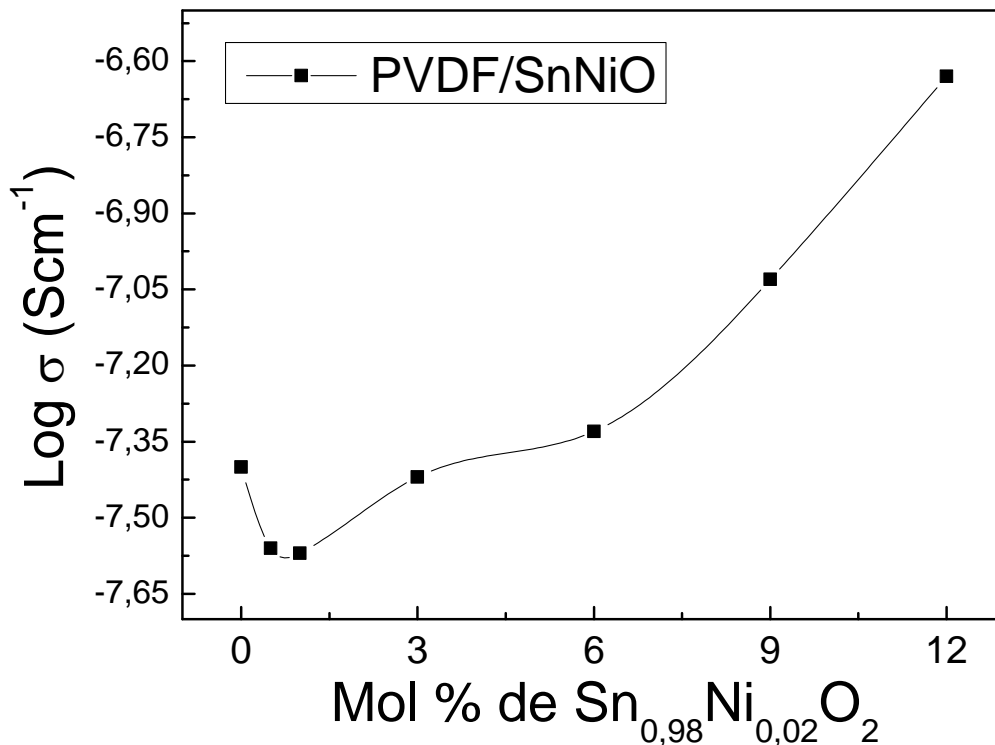


Figura 28. Variação do logaritmo da condutividade do compósito PVDF/Sn_{0,98}Ni_{0,02}O₂ em função das diferentes concentrações de fase secundária.

Na determinação de f_c e s para o compósito PVDF/Sn_{0,98}Ni_{0,02}O₂ são plotados em função de log-log da condutividade versus a fração de fase secundária, mostrado na figura 29. A determinação da fração de volume da partícula (f_{SnNiO}), ocorre em 9,0 mol% (fração de 0,09), como verificado na figura 28. Foi então realizado o melhor fit linear para os dados de condutividade, plotados em log-log, na figura 28, utilizando para isso os dados da fração entre 0,005 e 0,12, os quais melhor se ajustam a equação da lei de potência. Segue os cálculos envolvidos para determinar o expoente crítico através da lei das potências:

$$\sigma_m = \sigma_h (f_c - f_{SnNiO})^{-s}$$

$$f_c = \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_h} \right)^{\frac{1}{-s}} + f_{SnNiO}$$

$$f_c = \left(\frac{9,33 \cdot 10^{-8}}{4,00 \cdot 10^{-8}} \right)^{-0,56} + 0,09$$

$$f_c = 0,311$$

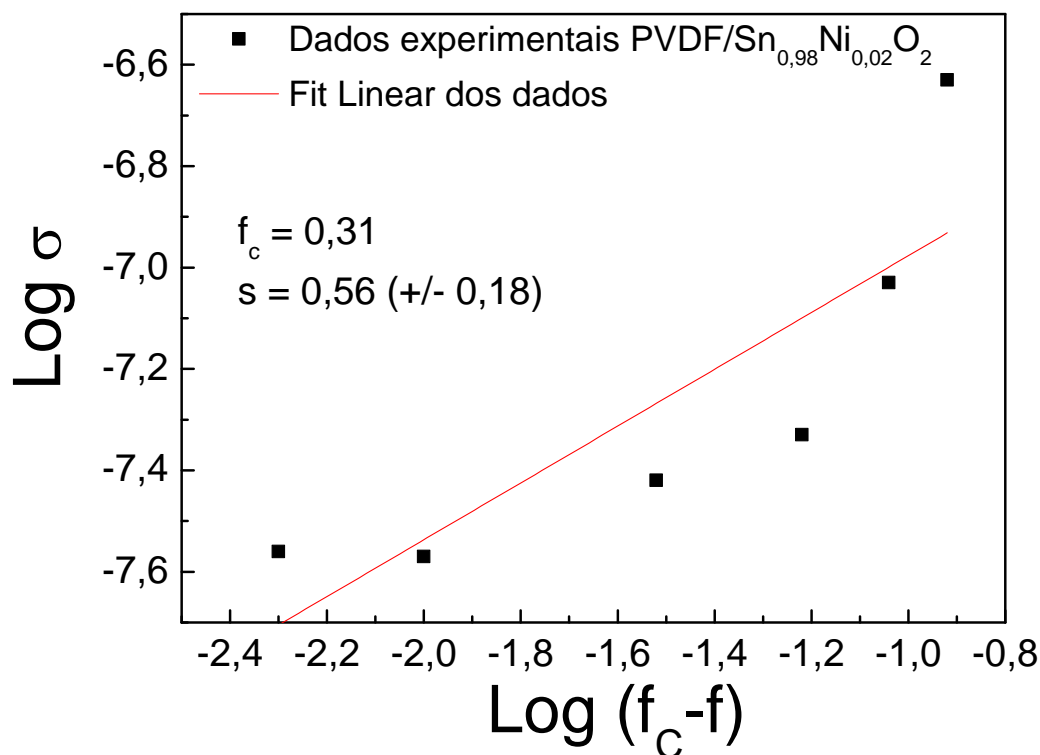


Figura 29. Fit linear dos dados, do compósito PVDF/Sn_{0,98}Ni_{0,02}O₂, realizados através equação da lei das potências para a condutividade.

Para este compósito $s = 0,56$ indicando um provável mecanismo de condução tridimensional, como observado na figura 6c. O valor de $f_c = 0,311$ indica a fração no limiar de percolação. A distinção observada entre todos os comportamentos refere-se aos valores do limiar de percolação, neste compósito f_c resulta em um valor intermediário entre os compósitos PVDF/SnO₂ ($f_c = 0,372$) e PVDF/NiO ($f_c = 0,0716$). Tal fator determina uma alteração microestrutural no compósito, decorrente, de uma alteração microscópica (atomística) na rede da fase secundária.

6. CONCLUSÃO

A busca por materiais com melhores características ópticas e elétricas, com aplicações em materiais inteligentes, foi uma das premissas na realização do presente trabalho. Como método de síntese do material particulado, foi escolhido o método de Coprecipitação, o qual se confirmou como um método eficiente ao ser realizado a baixas temperaturas, com equipamentos simples e utilização de poucos reagentes, apresentando-se então como um método de baixo custo. Aliado a estas características a obtenção do material particulado foi realizada com sucesso. Ao serem caracterizados por FT-IR, durante os estágios de secagem dos pós e após o tratamento térmico o qual corroborou a obtenção dos óxidos formados. Através das análises de raio-X, foram obtidos as estruturas cristalinas dos óxidos e foi possível calcular o tamanho do cristalito através da equação Debye-Scherrer (Equação 5), caracterizando-os como materiais nanocristalinos, um forte indicativo do tamanho nanométrico das partículas.

A síntese dos filmes compósitos seguiu o método de lançamento e secagem em placas de petri, obtendo os filmes modificados nas diversas concentrações de forma homogênea e em baixo tempo de secagem (13 horas). As análises de FT-IR realizadas nos filmes foram possíveis obter informações qualitativas a cerca da interação das nanopartículas com a matriz polimérica, indicando a formação de halos amorfos e cristalinos, distinto do polímero sem modificação. Com as informações quantitativas das bandas cristalinas obtidas da deconvolução espectral das análises de FT-IR, foram obtidos os teores de fase beta, sendo o material de PVDF modificado com $\text{Sn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$ o que se mostrou com melhores características de fase beta, ou seja, piezoelétricas.

A associação das técnicas de análise por espectroscopia de absorção e de espectroscopia de fotoluminescência demonstram as características ópticas dos materiais. Os filmes compósitos de PVDF/NiO, se mostraram proeminentes nas características de absorção e emissão. Com o aumentando da banda de absorção na região visível, potencializa o material para aplicações em menores energias de ativação. A fotoluminescência do material é deslocada para o vermelho e há o alargamento da banda a meia altura, conforme a concentração de modificador. Comportamento este associado a interação da matriz polimérica com as nanopartículas de NiO os quais geram um confinamento quântico de energia de absorção e a decorrente emissão para menores energias, ou seja, para comprimentos de ondas maiores.

Os estudos de condutividade, através de espectroscopia de impedância eletroquímica, abrem um leque para possíveis aplicabilidades dos filmes compósitos com efeitos em membranas eletroquímicas. Pois, a interação das nanopartículas com o polímero aumentou a condutividade para todos os materiais. Os limiares de percolação foram encontrados, verificando um menor limiar de concentração para o compósito de PVDF/NiO comparado ao de PVDF/SnO₂ e valores intermediários para o compósito PVDF/Sn_{0,98}Ni_{0,02}O₂, indicando que há um mecanismo entre os dois materiais que interferem na condutividade do material. Já o expoente de condutividade denotou mecanismos de percolação bi e tridimensionais, os quais se correlacionam através de influências físico-química da fase secundária no mecanismo de percolação. Com todas estas características os filmes compósitos podem ser aplicados nas áreas de transdutores, dispositivos eletroquímicos e ópticos com propriedades ajustáveis dependendo a aplicabilidade.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Estudar a influência de concentrações superiores da fase secundária na matriz polimérica, a fim de, adquirir um diagrama de fase.

Estudar a influência de outras concentrações de níquel na matriz de óxido de estanho e avaliar o comportamento microestrutural destes na matriz de PVDF.

Avaliar as propriedades magnéticas do compósito, afim de, consolidar as respostas para o mecanismo de comportamento da matriz polimérica com a inserção de fases cerâmicas.

Consolidar melhor os mecanismos de percolação e condutividade através de estudos por técnicas de microscopia e raio-X dos compósitos.

REFERÊNCIAS

1. CALLISTER JR. W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering: An integrated approach**. 2ed. 702p. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
2. IKEDA, T.; **Fundamental of Piezoelectricity**, Oxford University Press, 1990.
3. URBAN, E.; KING, M.W.; GUIDON. R.; LAROCHE, G.; MAROIS, Y.; MARTIN, L.; CARDOU, A.; DOUVILLE, Y. Way Make Monofilament Sutures Out of Polyvinylidene Fluoride **AsaioJournal**, v.2, n.40, p.145-156, 1994.
4. LAROCHE, G.; MAROIS, Y.; GUIDOIN, R.; KING, M.W.; MARTIN, L.; HOW, T.; DOUVILLE, Y.; Polyvinylidene fluoride (PVDF) as a biomaterial: from polymeric raw material to monofilament vascular suture. **Journal Biomed Mater Res**, v.29, p.1525-1536, 1995.
5. Mary, C.; Marois. Y.; King, M.W; Laroche, G.; Douville, Y.; Martin, L.; Guidoin, R. Comparison of the in vivo behavior of polyvinylidene fluoride and polypropylene sutures used in vascular surgery. **Asaio J.**, v.44, p.199-206, 1998.
6. GUO, W.; LUO, Y.; WEI, K.; GAO, X.A cellular level biocompatibility and biosafety evaluation of mesoporous SiO₂-based nanocomposite with lanthanum species.**J Mater Sci**, v.47, p. 1514–1521, 2012.
7. RAHMAN, I. A.; PADAVETTAN, V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, SurfaceModification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review, **Journal of Nanomaterials**, p.15, 2012.
8. SHACKELFORD, J. F. **Introduction to Materials Science for Engineers**. 6^a ed. 315p. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.
9. KAWAI, H. The piezoelectricity of PVDF.**J. Appl. Phys**, v.8, p.975–976, 1969.
10. CUI, A.; LIU, Z.; XIAO, C.; ZHANG, Y. Effect of Micro-Sized SiO₂-Particle on the Performance of PVDF Blend Membranes Via TIPS. **Journal of Membrane Science**, v.360, n., p.259-264, 2010.
11. WANG, S.; LI, YAPENG.; FEI, X.; SUN, M.; ZHANG, C.; LI, YAOXIAN; YANG, Q.; HONG, X. Preparation of a Durable Superhydrophobic Membrane by Electrospinning Poly(Vinylidene Fluoride) (PVDF) Mixed with Epoxy-Siloxane Modified SiO₂ Nanoparticles: A Possible Route to Superhydrophobic Surfaces With Low Water Sliding Angle and High Water Contact Angle. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.359, n., p.380-388, 2011.

12. MACKEY, M.; FLANDIN, L.; HILTNER, A.; BAER, E. Confined Crystallization of PVDF and a PVDF-TRE Copolymer in Nanolayered Films. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v.49, n.24, p.1750-1761, 2011.
13. ZAPATAT, P.; MOUNTZ, D.; MEREDITH, C. High-throughput Characterization of Novel PVDF/Acrylic Polyelectrolyte Semi-Interpenetrated Network Proton Exchange Membranes. **Macromolecules**, v.43, n.18, p.7625-7636, 2010.
14. WANG, W.; CHEN, L. "Smart" Membrane Materials: Preparation and Characterization of PVDF-g-PNIPAAm Graft Copolymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v.104, n.3, p.1482-1486, 2007.
15. MUTHIAH, P.; HSU, S.H.; SIGMUND W. Coaxially Electrospun PVDF-Teflon AF and Teflon AF-PVDF Core-Sheath Nanofiber Mats With Superhydrophobic Properties. **Langmuir**, v.26, n.15, p.12483-12487, 2010.
16. GAIHRE, B.; ALICI, G.; SPINKS, G. M.; CAIRNEY, J. M. Synthesis and Performance Evaluation of Thin Film PPy-PVDF Multilayer Electroactive Polymer Actuators. **Sensor and Actuators A**, v.165, n., p.321-328, 2011.
17. OTERO, T. F.; CORTÉS, M. T. A Sensing Muscle. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.96, n.1-2, p.152-156, 2003.
18. WANG, Q.; JIANG, S.; ZHANG, Y.; ZHANG, G.; XIONG, L. Microstructure and Morphology in the PVDF Films Doped with BiCl₃. **Polymer Bulletin**, v.66, n.6, p.821-830, 2011.
19. KLEE, D.; ADEMOVIC, Z.; BOSSERHOFF, A.; HOECKER, H.; MAZIOLIS, G.; ERLI, H.-J. Surface Modification of Poly(vinylidene fluoride) to Improve the Osteoblast Adhesion. **Biomaterials**, v.24, p.3663-3670, 2003.
20. BORMASHENKO, E.; POGREB, R.; SOCOL, Y.; ITZHAD, M. H.; STRELTSOV, V.; SUTOVSKI, S.; SHESHNEV, A.; BORMASHENKO, Y. Polyvinylidene Fluoride-Piezoelectric Polymer For Integrated Infrared Optics Applications. **Optical Materials**, v.27, n.3, p.429-434, 2004.
21. GAIHRE, B.; ALICI, G.; SPINKS, G. M.; CAIRNEY, J. M. Effect of Electrolyte Storage Layer on Performance of PPy-PVDF-PPy Microactuators. **Sensors and Actuators B**, v.155, n., p.810-816, 2011.
22. SMELA, E. Conjugated Polymer actuators for Biomedical Applications. **Advanced Materials**, v.15, n.6, p.481-494, 2003.
23. ALICI, G.; DEVAUD, V.; RENAUD, P.; SPINKS, G. Conducting Polymer Microactuators Operating in Air. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v.19, n.2, p.17-25, 2009.
24. LOVINGER, A. J. Ferroelectric Polymers. **Science**, v. 220, n. 4602, p. 1115-1121, 1983.
25. FERREIRA A.; ROCHA, J. G.; ANSÓN-CASAOS, A.; MARTÍNEZ, M. T.; VAZ, F.; MENDEZ-LANCEROS, S. Electromechanical Performance of Poly(vinylidene

- fluoride/Carbon Nanotube Composites For Strain Sensor Applications. **Sensors and Actuators A**, v.178, p.10-16, 2012.
26. MOHAMMADI, B.; YOUSEFI, A. A.; BELLAH, S. M. Effect of Tensile Strain Rate and Elongation on Crystalline Structure and Piezoelectric Properties of PVDF Thin Films. **Polymer Testing**, v.26, n.1, p.42-50, 2007.
27. MANDAL, D.; HENKEL, K.; SCHMEIBER, D. The Electroactive β -phase Formation in Poly(vinylidene fluoride) by Gold Nanoparticles Doping. **Materials Letters**, v.73, p.123-125, 2012.
28. LIN, D-J.; BELTSIOS, K.; YOUNG, T-H.; JENG, Y-S.; CHENG, L-P. Strong Effect of Precursor Preparation on the Morphology of Semicrystalline Phase Inversion Poly(vinylidene fluoride) Membranes. **Journal of Membrane Science**, v.274, n.1-2, p.64-72, 2006.
29. BACELAR, W. K., BUENO, P. R., LEITE, E. R., LONGO, E., & VARELA, J. A. How Cr₂O₃ influences the microstructure and nonohmic features of the SnO₂(Co_x, Mn_{1-x})O-based varistor system. **Journal of the European Ceramic Society**, 26(7), 1221–1229, 2006.
30. ZHAO, L. Y. Effects of niobium dopant on the electrical properties of SnO₂-based varistor system. **Journal of Materials Science Letters**, 20, 19–21, 2001.
31. OGO, Y., HIRAMATSU, H., NOMURA, K., YANAGI, H., KAMIYA, T., HIRANO, M., & HOSONO, H. p-channel thin-film transistor using p-type oxide semiconductor, SnO. **Applied Physics Letters**, 93(3), 032113, 2008.
32. SHANMUGASUNDARAM, A., BASAK, P., SATYANARAYANA, L., & MANORAMA, S. V. Hierarchical SnO/SnO₂ nanocomposites : Formation of in situ p–n junctions and enhanced H₂ sensing. **Sensors and Actuators B : Chemical**, 185, 265–273, 2013.
33. BERG, K. C. DE. Tin Oxide Chemistry from the Last Decade of the Nineteenth Century to the First Decade of the Twenty-First Century : Towards the Development of a Big-Picture Approach to the Teaching and Learning of Chemistry While Focussing on a Specific Compound or Clas. **Springer**, 1–27, 2010.
34. NOREK, M., MICHALSKA-DOMA, M., ST, W. J., AYALA, I., BOMBALSKA, A., & BUDNER, B. Multi-band emission in a wide wavelength range from tin oxide / Au nanocomposites grown on porous anodic alumina substrate (AAO). **Applied Surface Science**, 287, 143–149, 2013.
35. FERRERE, S., ZABAN, A., & GREGG, B. A. Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives. **J. Phys. Chem. B**, 101(23), 4490–4493, 1997.
36. WANG, Y.; JIANG, X.; XIA, Y. A Solution-Phase, Precursor Route to Polycrystalline SnO₂ Nanowires That Can Be Used for Gas Sensing under Ambient Conditions. **J. Am. Chem. Soc.**, 125(52), 16176–16177, 2003.
37. LIU, J., LUO, T., MOULI T, S., MENG, F., SUN, B., LI, M., & LIU, J. A novel coral-like porous SnO₂ hollow architecture: biomimetic swallowing growth mechanism and

- enhanced photovoltaic property for dye-sensitized solar cell application. **Chemical communications (Cambridge, England)**,46(3), 472–474, 2010.
38. WANG, Z., LUAN, D., BOEY, F. Y. C., & LOU, X. W. D. Fast formation of SnO₂ nanoboxes with enhanced lithium storage capability. **Journal of the American Chemical Society**, 133(13), 4738–4741, 2011.
 39. RAHMAN, M. M., CHOU, S.-L., ZHONG, C., WANG, J.-Z., WEXLER, D., & LIU, H.-K. Spray pyrolyzed NiO–C nanocomposite as an anode material for the lithium-ion battery with enhanced capacity retention. *Solid State Ionics*, 180(40), 1646–1651, 2010.
 40. PRASAD, D. H., JI, H.-I., KIM, H.-R., SON, J.-W., KIM, B.-K., LEE, H.-W., & LEE, J.-H. Effect of nickel nano-particle sintering on methane reforming activity of Ni-CGO cermet anodes for internal steam reforming SOFCs. **Applied Catalysis B: Environmental**, 101(3-4), 531–539, 2011.
 41. WANG, Y., ZHANG, Y.-F., LIU, H.-R., YU, S.-J., & QIN, Q.-Z. Nanocrystalline NiO thin film anode with MgO coating for Li-ion batteries. **Electrochimica Acta**,48(28), 4253–4259, 2003.
 42. LEE, C.-Y., CHIANG, C.-M., WANG, Y.-H., & MA, R.-H. A self-heating gas sensor with integrated NiO thin-film for formaldehyde detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 122(2), 503–510, 2007.
 43. TADIC, M., PANJAN, M., MARKOVIC, D., STANOJEVIC, B., JOVANOVIC, D., MILOSEVIC, I., & SPASOJEVIC, V. NiO core–shell nanostructure with ferromagnetic-like behavior at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**,586, S322–S325, 2014.
 44. MANIKANDAN, A., JUDITH VIJAYA, J., & JOHN KENNEDY, L. Comparative investigation of NiO nano- and microstructures for structural, optical and magnetic properties. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, 49, 117–123, 2013.
 45. WOLF, S. A, AWSCHALOM, D. D., BUHRMAN, R. A, DAUGHTON, J. M., VON MOLNÁR, S., ROUKES, M. L., TREGER, D. M. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. **Science (New York, N.Y.)**, 294(5546), 1488–95, 2001.
 46. SKUMRYEV, VASSIL; STOYANOV, STOYAN; ZHANG, YONG; HADJIPANAYIS, GEORGE; GIVORD, DOMINIQUE; NOGUÉS, J. Beating the superparamagnetic limit with exchange bias. **Nature (Letters)**, 423, 850–853,2003.
 47. COMSTOCK, R. L. Review Modern magnetic materials in data storage. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 13, 509–523, 2002.
 48. CAVALHEIRO, A, BRUNO, J, SAEKI, M, VALENTE, J, FLORENTINO, A. Effect of Scandium on the Structural and Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide Thin Films. **Journal of Materials Science**.43, 602-608, 2008.
 49. CAVALHEIRO, A. A.; BRUNO, J. C.; SAEKI, M. J.; VALENTE, J. P. S.; FLORENTINO, A. O. Photocatalytic decomposition of diclofenac potassium using silver-modified TiO₂ thin films. **Thin Solid Films**, 516, n.18, 6240-6244, 2008.

50. KISTLER, S. S. Coherent expanded aerogels. **Journal of Physical Chemistry**, 36, 52-64, 1932.
51. HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. **Química Nova**, 18, n.2, 171-180, 1995.
52. Melo, Luciana de Oliveira. Preparação e Caracterização de Filmes Finos Sol-Gel de Nb₂O₅ Dopados com Li⁺ Visando Possível Aplicação em Arquitetura. **Tese**. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo. 2001.
53. Rodrigues, D. C. M. Síntese de filmes finos do sistema PMN-PT pelo Método dos Precursores Óxidos. **Dissertação**. (Mestrado em Ciência dos Materiais). UNESP. 2009.
54. Cao, X., Lan, X., Zhao, C., Shen, W., Yao, D., & Gao, W. General wet route for the growth of regular anisotropic nanostructures on silicon substrate. **Journal of Crystal Growth**, 306, n.1, 225-232, 2007.
55. KNIEP, B. L., GIRGSDIES, F., & RESSLER, T. Effect of precipitate ageing on the microstructural characteristics of Cu/ZnO catalysts for methanol steam reforming. **Journal of Catalysis**, 236(1), 34-44, 2005.
56. COURTY, PH.; MARCILLY, C. A Scientific Approach to the Preparation of Bulk Mixed Oxide Catalysts. **Preparation of Catalysts III**, 485-519, 1983.
57. AUZANS, E., ZINS, D., BLUMS, E., & MASSART, R. Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids. **Journal of Materials Science**, 34, 1253-1260, 1999.
58. MASSART, R. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. **IEEE Transactions on Magnetics**, MAG-17(2), 1247-1248, 1981.
59. SCHLÖGL, R., BEMS, B., SCHUR, M., DASSENOY, A., JUNKES, H., & HEREIN, D. Relations between synthesis and microstructural properties of copper/zinc hydroxycarbonates. **Chemistry - A European Journal**, 9, 2039-2052, 2003.
60. GIBSON, R. F.; A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. **Composite Structures**, 92, 2793-2810, 2010.
61. GIBSON, R. F. A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. **Composite Structures**, 92, n.12, p.2793-2810. 2010.
62. MA, P.-C., SIDDIQUI, N. A., MAROM, G., & KIM, J.-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 41, n.10, 1345-1367. 2010.
63. XIE, Y., HILL, C. A. S., XIAO, Z., MILITZ, H., & MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber - polymer composites A review. **Composites: Part A**, 41, 806-819. 2010.
64. BURNWORTH, M., MENDEZ, J. D., SCHROETER, M., ROWAN, S. J., & WEDER, C. Decoupling Optical Properties in Metallo-Supramolecular Poly(p-phenyleneethynylene)s. **Macromolecules**, 9, 0-6, 2008.

65. SINGER, K. D., KAZMIERCZAK, T., LOTT, J., SONG, H., WU, Y., ANDREWS, J. WEDER, C. Melt-processed all-polymer distributed Bragg reflector laser. *Optics express*, 16(14), 10358–63, 2008.
66. KNAPTON, D., BURNWORTH, M., ROWAN, S. J., & WEDER, C. Fluorescent organometallic sensors for the detection of chemical-warfare-agent mimics. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 45(35), 5825–9, 2006.
67. POGREB, R., WHYMAN, G., MUSIN, A., STANEVSKY, O., BORMASHENKO, Y., STERNKLAR, S., & BORMASHENKO, E. The effect of controlled stretch on luminescence of Eu(III)(NO₃)₃(o-Phen)₂ complex doped into PVDF film. *Materials Letters*, 60(15), 1911–1914, 2006.
68. MAGERRAMOV, A. M., RAMAZANOV, M. A., & MUSTAFAEVA, A. K. Photoluminescence in nanocomposites based on PVDF + ZnS. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 46(3), 281–284, 2010.
69. Muhammad Sahimi. **Applications of Percolation Theory**. Taylor & Francis, 1994.
70. Nan, Ce-Wen. Physics of inhomogeneous Inorganic materials. *Progress in Materials Science*. 37, 1-116, 1993.
71. Fan, P., Wang, L., Yang, J., Chen, F., & Zhong, M. Graphene/poly(vinylidene fluoride) composites with high dielectric constant and low percolation threshold. *Nanotechnology*, 23(36), 365702. 2012.
72. Li, Q., Xue, Q., Hao, L., Gao, X., & Zheng, Q. Large dielectric constant of the chemically functionalized carbon nanotube/polymer composites. *Composites Science and Technology*, 68(10-11), 2290–2296. 2008.
73. Bauhofer, W., & Kovacs, J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology*, 69(10), 1486–1498. 2009.
74. Da Silva, A. B., Marini, J., Gelves, G., Sundararaj, U., Gregório, R., & Bretas, R. E. S. Synergic effect in electrical conductivity using a combination of two fillers in PVDF hybrids composites. *European Polymer Journal*, 49(10), 3318–3327. 2013.
75. Dang, Z.-M., Nan, C.-W., Xie, D., Zhang, Y.-H., & Tjong, S. C. Dielectric behavior and dependence of percolation threshold on the conductivity of fillers in polymer-semiconductor composites. *Applied Physics Letters*, 85(1), 97–99. 2004.
76. ALIAHMAD, M., & DEHBASHI, M. Ni-Doped SnO₂ Nanoparticles Synthesized by Chemical Co-Precipitation Method. *Iranica Journal of Energy & Environment*, 4(1), 49–52, 2013.
77. RANGA RAO PULIMI, V., & JEEVANANDAM, P. The effect of anion on the magnetic properties of nanocrystalline NiO synthesized by homogeneous precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(17), 2556–2562, 2009.

78. GREGORIO Jr. R. Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions, **Journal Applied Polymer Science**, *100*, 3272, 2006.
79. SALIMI, A.; YOUSEFI, A.A.; FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films, **Polym. Testing**, *22*, p.699, 2003.
80. MATSUSHIGE, K.; NAGATA, K.; IMADA, S.; TAKEMURA, T. The II crystal transformation of poly(vinylidene fluoride) under tensile and compressional stresses, **Polymer**, *21*, p.1391, 1980.
81. SCHERRER, P. Bestimmung der Grobe und der inneren Struktur von kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**. 1918, 98-100, 1918.
82. BHATT, A. S., & BHAT, D. K. Crystallinity, magnetic and electrochemical studies of PVDF/Co₃O₄ polymer electrolyte. **Materials Science and Engineering: B**, *177*(2), 127–131, 2012.
83. BOROUN, Z., VAEZI, M. R., KAVEI, G., YOUZBASHI, A. A., & KAZEMINEZHAD, I. Electrochemical synthesis of nanostructured nickel oxide powder using nickel as anode. **Materials Letters**, *106*, 175–177, 2013.
84. ABELLO, L., BOCHU, B., GASKOV, A., KOUDRYAVTSEVA, S., LUCAZEAU, G., & ROUMYANTSEVA, M. Structural Characterization of Nanocrystalline SnO₂ by X-Ray and Raman Spectroscopy. **Journal of Solid State Chemistry**, *135*, 78–85, 1998.
85. INCE-GUNDUZ, B. S.; ALPERN, R.; AMARE, D.; CRAWFORD, J.; DOLAN, B.; JONES, S.; KOBYLARZ, R.; REVELEY, M.; CEBE, P. Impact of Nanosilicates on Poly(vinylidene fluoride) Crystal Polymorphism: Part 1. Melt-Crystallization at High Supercooling. **Polymer**, *51*(6), 1485-1493, 2010.
86. BACHMANN, M. A., GORDON, W. L., KOENIG, J. L., & LANDO, J. B. An infrared study of phase-III poly(vinylidene fluoride). **Journal of Applied Physics**, *50*(10), 6106–6112, 1979.
87. KRESSLER, J., SCHAFFER, R., & THOMANN, R. Imaging of Semicrystalline Polymers and Polymer Blends by FT-IR Microspectroscopy, *52*(10), 1269–1273, 1998.
88. KOBAYASHI, M., TASHIRO, K., & TADOKORO, H. Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride). **Macromolecules**, *8*(2), 158–171, 1974.
89. BOCCACCIO, T., BOTTINO, A., CAPANNELLI, G., & PIAGGIO, P. Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy. **Journal of Membrane Science**, *210*(2), 315–329, 2002.
90. DÍAZ-GUERRA, C., REMÓN, A., CARCÍA, J. A., & PIQUERAS, J. Cathodoluminescence and Photoluminescence Spectroscopy of NiO. **Phys. Stat. Sol.**, *163*, 497–503, 1997.

91. KUMARI, L., LI, W. Z., VANNOY, C. H., LEBLANC, R. M., & WANG, D. Z. Vertically aligned and interconnected nickel oxide nanowalls fabricated by hydrothermal route. *Crystal Research and Technology*, 44(5), 495–499, 2009.
92. DYER, J.R. “**Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds**”. Prentice Hall Inc., NJ, USA. 1994
93. BERA, S.; MONDAL, S.P.; RAY, S.K. Optical Properties of CdSe Nanoparticles Embedded in Polyvinyl Alcohol Matrix. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13, 300-305, 2013.
94. HARUN, N. A., BENNING, M. J., HORROCKS, B. R., & FULTON, D. A. Gold Nanoparticle-Enhanced Luminescence of Silicon Quantum Dots co-Encapsulated in Polymer Nanoparticles. *Nanoscale*, 5, 3817–3827, 2013.
95. DEVIKALA, S., KAMARAJ, P., & ARTHANAREESWARI, M. Preparation, Characterization, Thermal and Electrical Conductivity Properties of PVDF Composites. *Journal of Scientific and Research Publications*, 3(11), 1–3, 2013.
96. BHIMASANKARAM, T., SURYANARAYANA, S. V., & PRASAD, G. Piezoelectric polymer composite materials. *Current Science*, 74(11), 967–976, 1998.
97. CHIU, H., & WU, J. Silicone/Polypropylene Oxide-Polyethylene Oxide Copolymer/Clay Composites (I) – Curing Behavior , Intermolecular Interaction and Thermomechanical Properties. *Journal of Polymer Research*, 11(I), 247–255, 2004.
98. BERTHIER, C., GORECKI, W., MINIER, M., ARMAND, M. B., CHABAGNO, J. M., & RIGAUD, P. Microscopic Investigation of Ionic Conductivity in Alkali Metal Salts-Poly(Ethylene Oxide) Adducts. *Solid State Ionics*, 11, 91–95, 1983.

ANEXO A - PRODUÇÕES CIENTÍFICAS

TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

Ciola, R.A.A.; Trombini, D.C.; Alcade, L.B.; Falcão, E.A.; Domingues, N.L.C.; Rinaldi, A.W.; Fatores Físicos Influenciáveis nas Análises Ópticas de Filmes de Fluoreto de Poli(vinilideno). In: Enepe, III Encontro de Ensino de Graduação, V Encontro de Pós-Graduação, VI Encontro de Iniciação Científica e VI Encontro de Extensão da UFGD, 2012, Dourados. ENEPE, 2012.

RESUMO EXPANDIDO PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

ALBUQUERQUE, T. B. ; Ciola, R. A. ; FALCAO, E. A. ; ZANATA, C. R. S. ; ALCALDE, L. B. ; AGUIAR, L. W. ; DOMINGUES, N. L. C. ; RINALDI, A. W. . Caracterização de Compósitos PVDF/Sílica. In: CBQ - Congresso Brasileiro de Química, 2013, Rio de Janeiro. Materiais, 2013.

ALBUQUERQUE, T. B. ; DIAS, K. B. ; BASTOS FILHO, E. ; Ciola, R. A. ; ASSUNCAO, E. L. ; DARBEM, M. P. ; DUARTE, B. F. ; NUNES, F. O. ; RINALDI, A. W. ; DOMINGUES, N. L. C. . Síntese e Caracterização de Complexos de Co(II), Ni(II) e Cu(II) utilizando-se o ligante 2-Furanocarboxaldeido oxima. In: CBQ - Congresso Brasileiro de Química, 2013, Rio de Janeiro. Química Inorgânica, 2013.

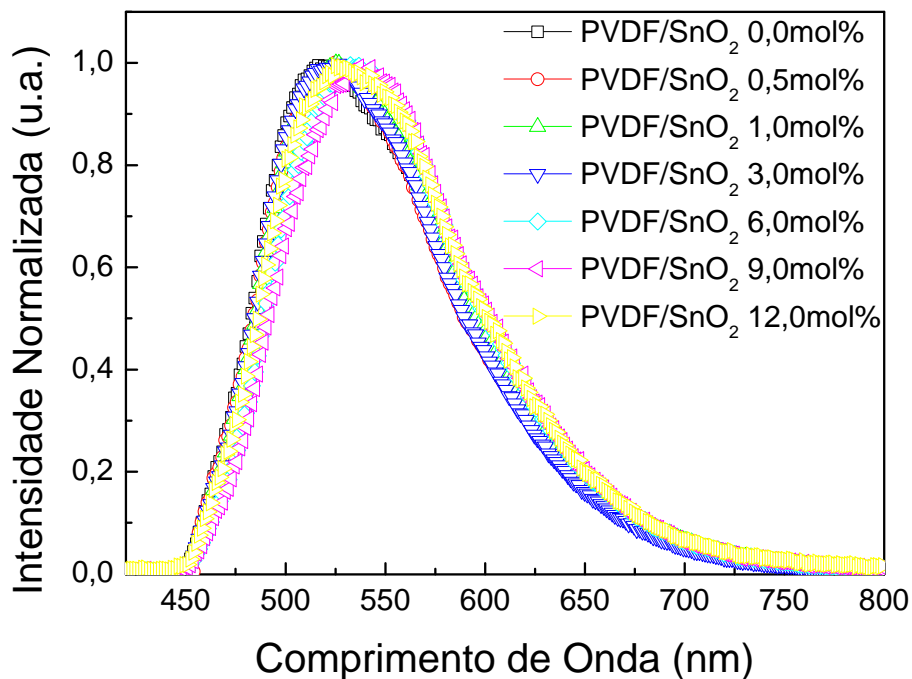
RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

Ciola, R. A. ; KUPFER, V. L. ; SILVA, C. T. P. ; MATSUMOTO, M. Y. ; ROSA, P. P. ; DOMINGUES, N. L. C. ; RINALDI, A. W. . Síntese e Caracterização de Polímero Conjugado Dopado com Ácido Fólico. In: 20 CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville. 20 CBECiMat, 2012. v. 1.

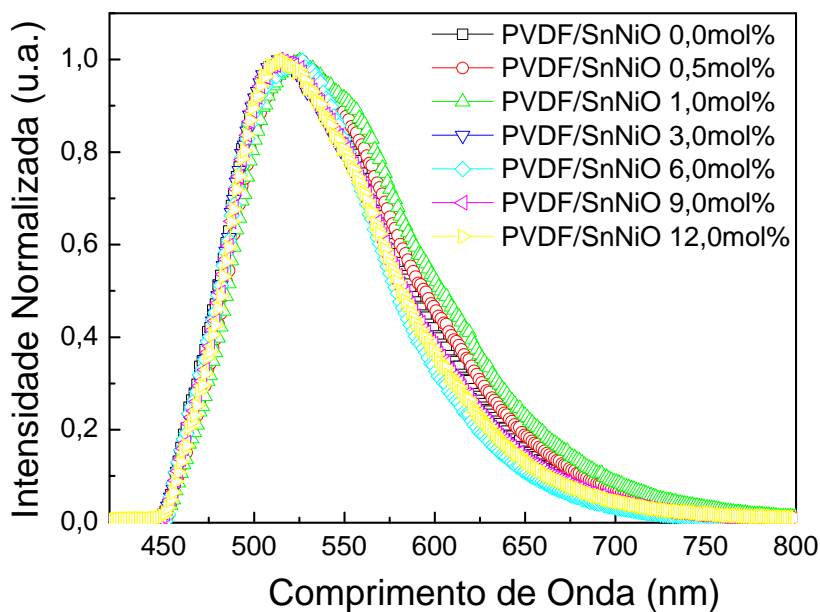
Ciola, R. A. ; RINALDI, A. W. ; KUPFER, V. L. ; MEZACA, A. V. ; DIAS, K. B. ; DOMINGUES, N. L. C. . Síntese e Caracterização de Cerâmicas de SiO₂ dopadas com La e Ce. In: 20 CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville. 20 CBECiMat, 2012. v. 1.

ANEXO B-ANÁLISES EXTRAS

Luminescência



Fotoluminescência do compósito de PVDF/SnO₂, excitado a 406 nm, nas diversas concentrações de modificador.



Fotoluminescência do compósito de PVDF/Sn_{0,98}Ni_{0,02}O₂, excitado a 406 nm, nas diversas concentrações de modificador

Infravermelho

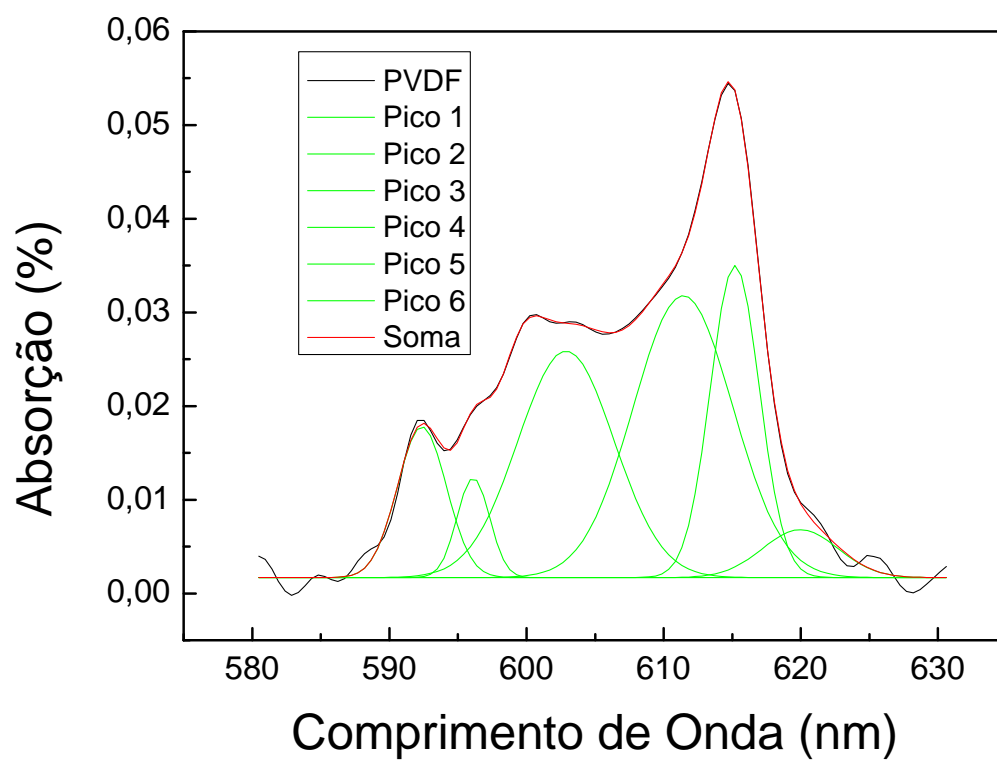
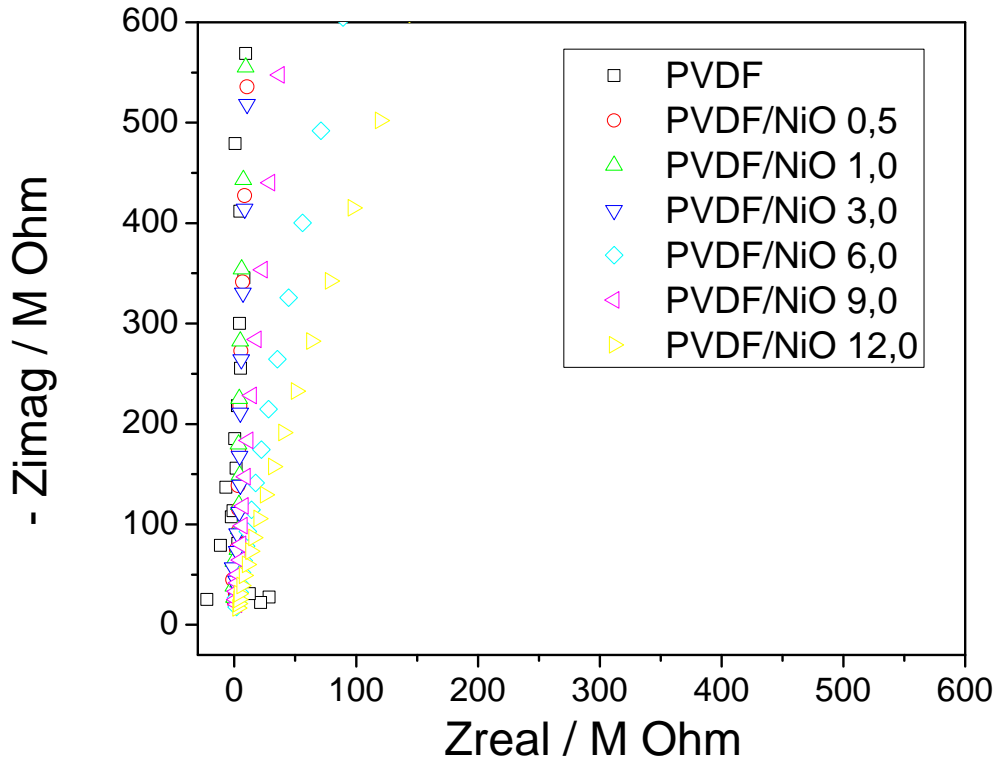
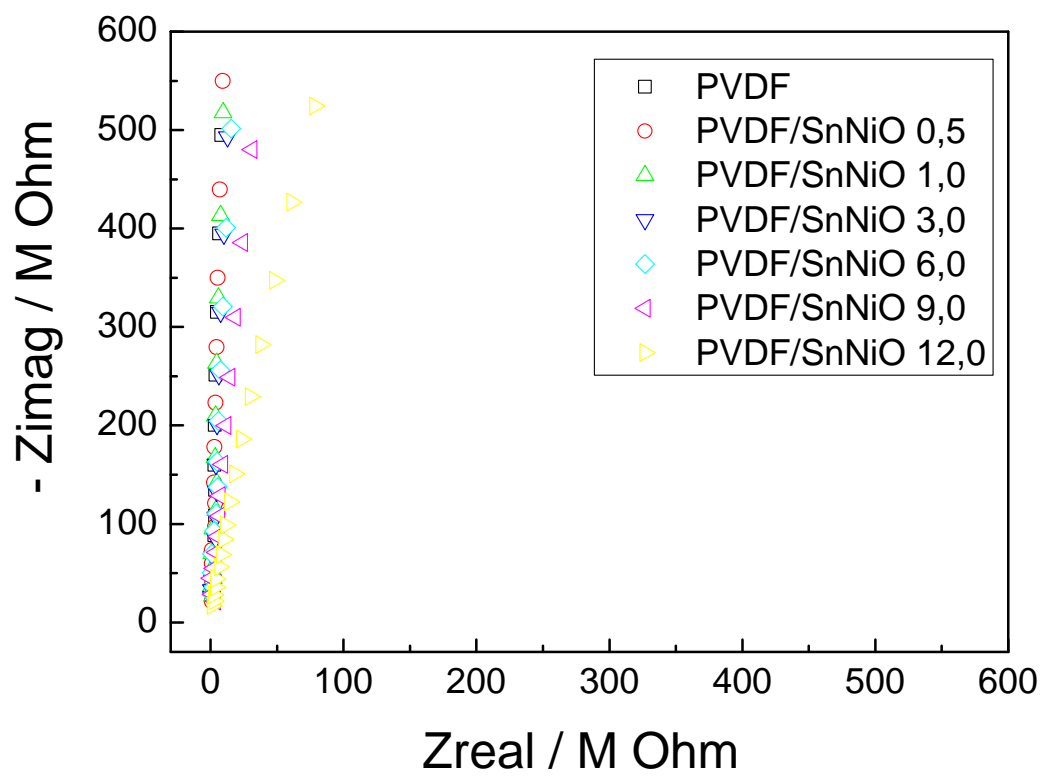


Figura representando a deconvolução de um dos gráficos de FT-IR para obtenção da área total do alo amorfo do PVDF na região de 600 cm^{-1} .

Impedância



Impedância em modulo de Nyquist dos compósitos PVDF com NiO, analisados a temperatura ambiente.



Impedância em modulo de Nyquist dos compósitos PVDF com $\text{Sn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$, analisados a temperatura ambiente.