



# ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,  
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E ÓPTICAS DO PVDF DOPADO COM COMPLEXO DE EURÓPIO

**Igor Raguel de Alcantara Peralta<sup>1</sup>; Evaristo Falcão<sup>2</sup>**

FACET/UFGD, Tel. (67) 3410-2088, CEP 79804-970, Dourados - MS, e-mail:igor-raguel@hotmail.com

<sup>1</sup> Bolsista de Iniciação Científica - PIBIC/UFGD

### RESUMO

No presente trabalho foram estudados os processos de síntese e a caracterização de amostras de polímero poli (fluoreto de vinilideno) PVDF dopadas com o complexo - 2-Aminoteraftalato (AMT)/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou simplesmente (Eu) em diferentes concentrações. A partir dos espectros de FT-IR foi possível estimar a porcentagem relativa de fase  $\beta$  como função da concentração de Eu adicionado, porém não foram observadas variações significativas. Das medidas de UV-Vis foi observado um pico em torno de 227 nm que foi atribuído ao complexo de Eu. Também foi observado um aumento na largura da banda de fluorescência a meia altura com o aumento da concentração de Eu e o surgimento de um ombro em 550 nm que foi atribuído à uma transferência de energia da forma ácida do ligante AMT para o európio que pode estar favorecendo à transição eletrônica  $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ . Por fim os resultados experimentais mostraram que as amostras de PVDF/Eu são candidatas em potencial para aplicações ópticas e fotônicas.

Palavras-chave: PVDF; Aminoteraftalato/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Caracterização.

### INTRODUÇÃO

O Poli(fluoreto de vinilideno) ou simplesmente PVDF é um material funcional de particular interesse científico, por apresentar efeitos de piezoelectricidade, piroelectricidade e ferroelectricidade, de fácil processamento, flexível, com alta resistência

mecânica e resistência a agentes químicos <sup>1</sup>. Recentemente esse material tem atraído a atenção dos pesquisadores, pela combinação das propriedades elétricas com as propriedades ópticas, permitindo que o mesmo seja utilizado para aplicações ópticas e fotônicas. Nesse sentido, alguns trabalhos reportados na literatura mostram que a adição de metais confere ao PVDF uma melhoria significativa em suas propriedades ópticas <sup>2</sup>. Entre os metais mais utilizados em aplicações óticas podemos citar os lantanídeos ou elementos terras raras, que possuem uma estrutura cristalina que permite que estes apresentem elevada estabilidade térmica e química, além de eficientes características luminescentes<sup>2</sup>. Recentemente Falcão e colaboradores, mostraram que a adição de Ce<sup>3+</sup> complexado, induz o alargamento da banda de fluorescência do PVDF a meia altura, fazendo com que o mesmo seja um candidato em potencial para aplicações ópticas e fotônicas <sup>3</sup>. Assim, no presente trabalho foi estudado o efeito da adição de 2-Aminoteraftalato/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou simplesmente (Eu) na matriz polimérica de PVDF. A utilização desse complexo teve o objetivo de analisar os efeitos causados pela adição do dopante na matriz polimérica. Para tanto foram preparadas amostras em diversas concentrações a fim de, estudar os efeitos causados nas propriedades ópticas, pela adição do dopante na matriz polimérica. Como técnicas de caracterização foram utilizadas a microscopia óptica (MO), a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), a espectroscopia de absorção UV-Vis (UV-Vis) e a espectroscopia óptica de fluorescência (EF).

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 1. O POLI (FLUORETO DE VINILIDENO)

Polímeros são substâncias constituídas por moléculas muito grandes, as quais são chamadas de macromoléculas, que, por sua vez, são formadas por subunidades que se repetem. As subunidades que são utilizadas para sintetizar polímeros são chamadas

---

<sup>1</sup> Zou, X. ; Zhang, L.; Yao, X.; Wang and Zhang, F.; Mat, J. Eng., 1997, 7-10.

<sup>2</sup> Takeshi Otsuka, Yoshiki Chujo, "Synthesis of Transparent Poly(vinylidene fluoride) (PVdF)/Zirconium Oxide" Hybrids without Crystallization of PVdF Chains, Polymer 50 (2009) 3174–3181

Falcão, E. A., Aguiar, L. W., Botero, E. R., Caires, A. R. L., Domingues, N. L., de Carvalho, C. T. and Rinaldi, A. W. Synthesis and Characterization of Polyvinilidene Fluoride (PVDF) Cerium Doped, in Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites V: Ceramic Transactions, Volume 240 (eds N. P. Bansal, J. P. Singh, S. W. Ko, R. H. R. Castro, G. Pickrell, N. J. Manjooran, K. M. Nair and G. Singh), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. (2013) doi: 10.1002/9781118744109.ch28

<sup>3</sup> Os Íons Terras-Raras. Disponível em: <[www.lambda.maxwell.ele.puc-rio](http://www.lambda.maxwell.ele.puc-rio)>, acesso em: 21/05/2013.

de monômeros, e as reações pelas quais os monômeros são unidos são chamadas de polimerizações<sup>4</sup>. O Poli (Fluoreto de Vinilideno) (PVDF) é um polímero ferroelétrico semicristalino, formado por unidades repetidas do monômero 1,1-difluoretileno ( $-\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_2-$ )<sub>n</sub>. A cristalinidade do PVDF pode variar de 45 a 60%, mas, dependendo do método de preparação e da sua história térmica, o PVDF pode se cristalizar em pelo menos quatro fases estruturais distintas, denominadas de fases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ . Sendo a fase  $\alpha$  (alpha) termodinamicamente estável e, portanto mais fácil de ser obtida, que devido às excelentes propriedades mecânicas, tem grande aplicação industrial e não necessita de controle das condições de síntese.

Por outro lado, a fase  $\beta$  (beta) depende de condições específicas de processamento, por não ser termodinamicamente estável devido a elevada força de repulsão entre os grupos  $\text{CF}_2$  adjacentes. Porém é amplamente utilizada indústria eletrônica por ser uma fase mais polar, com excelentes propriedades piezoelétricas<sup>5</sup>.

O PVDF cada vez mais tem atraído a atenção de diversos pesquisadores, por ter baixo custo e facilidade de processamento e também por permitir a obtenção de filmes altamente flexíveis e com excelentes propriedades elétricas, térmicas e ópticas e biocompatibilidade<sup>6</sup>. Todas essas características do PVDF têm levado a sua utilização em compósitos, permitindo aproveitá-las e melhorá-las ao misturar estas com a de outros materiais que também apresentem propriedades de interesse, como por exemplo, a combinação de polímeros e materiais cerâmicos<sup>7</sup> o que permite a obtenção de compósitos com as propriedades elétricas melhoradas e flexíveis. Entre as muitas aplicações podemos citar a utilização em microfones, monitores cardíacos, teclados, alto-falantes de alta frequência, detectores de infravermelho e sensores de temperatura<sup>8</sup>. Alguns autores têm reportado na literatura que a adição de óxidos metálicos, dependendo da concentração, permite a obtenção de materiais transparentes na região visível do espectro eletromagnético.

---

<sup>4</sup> SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C.B. Química Orgânica. v. 1. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

<sup>5</sup> AGUIAR, W.A. Síntese e Caracterização do Poli (Fluoreto de Vinilideno) Dopado com Complexo de Cério e Complexo de Neodímio. (Dissertação) Universidade Federal da Grande Dourados – Pós-Graduação em Química. Dourados - MS, 2013.

<sup>6</sup> Wang, T.T.; Herbert, J. M. and Glaas, M., *The Applications of Ferroelectric polymer*, Black & Sons Ltda, 1988.

J. Inderherbergh, *Ferroelectrics*, 1990, 115, 295-302.

<sup>7</sup> W. A. Smith in *Piezocomposites for Acoustic Transducers*, IEEE. Ultrasonics Symposium, 1990.

KOCHERVINSKII, V. V. *Piezoelectricity in Crystallizing Ferroelectric Polymers: Poly(vinylidene fluoride) and Its Copolymers (A Review)*. Crystallography Reports, v. 48, n. 4, p. 649-675, 2003.

<sup>8</sup> FUKADA, E.; FURUKAWA, T. *Piezoelectricity and Ferroelectricity in Polyvinylidene Fluoride*. *Ultrasonics*, v. 19, n. 1, p. 31-39, 1981.

## 1.1. OS TERRAS RARAS

As terras-raras são um grupo seletivo de 17 elementos químicos de relativa abundância na crosta terrestre (com concentração variando entre 68 ppm para o cério e 0,5 ppm para o túlio e lutécio) considerados raros pela dificuldade da sua separação (já que ocorrem em vários minérios de composições distintas). Apenas o lantânio, que é muito instável, não é visto nestas terras – embora se classifique como tal. Os íons terras-raras apresentam características como estrutura-cristalina, propriedades magnéticas e propriedades óticas, em especial a luminescência, as quais têm recebido grande atenção nos últimos anos. Materiais dopados com íons terras raras apresentam características importantes, quando comparados com outros materiais opticamente ativos uma vez que, absorvem e emitem sob um intervalo de comprimento de onda estreito, os tempos de vida dos estados excitados são longos e suas linhas de absorção e emissão abrangem as regiões do visível e infravermelho próximo. Essas propriedades tornam os íons terras raras excelentes candidatos a várias aplicações no campo da óptica. Dentre essas, podemos citar a aplicação de íons terras raras como meio ativos para laser de estado sólido, bem como amplificadores ópticos<sup>9</sup>.

Os elementos terras raras, na tabela periódica, correspondem aos quinze elementos da série dos lantanídeos, com número atômico entre 57 (Lantânio) e 71 (Lutécio). O nome terra rara teve origem na história da descoberta desses elementos. Os mesmos nunca foram encontrados na forma pura na crosta terrestre, e devido ao fato dos primeiros elementos obtidos serem na forma de óxidos foram chamados de “terras” (denominação antiga dada a óxido de metais). Já o termo “raras” deve-se à dificuldade de separação destes elementos dos outros minerais quando encontrados na natureza. Somente a partir do século XX se conseguiu obter técnicas de separação destes elementos para torná-los suficientemente puros e, com isso, realizar pesquisas básicas para a determinação de suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas, etc<sup>10</sup>.

---

<sup>9</sup> Digonnet, M.J.F., *Rare Earth Doped Fiber Laser and Amplifiers*. 2 ed., New York: Marcel Dekker, 2001.

<sup>10</sup> Rohling, J.H., *Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio*. (Tese) Universidade Federal de Maringá. Maringá - PR, 2004.

### 1.3. EURÓPIO

A descoberta em 1964 do composto de európio com ítrio, aplicado em fósforo vermelho, para produção de tubos de raios catódicos de TV, representou um grande avanço tecnológico e foi um ponto marcante para a indústria de terras raras. O Európio em sua forma elementar pode ser utilizado no rastreamento de rochas ígneas, ao passo que na forma de liga de európio possui outras aplicações. Tem sido empregado para absorção de radiação no infravermelho ou como catalisador no craqueamento de petróleo<sup>11</sup>, o que levou o óxido de európio (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a ser de interesse técnico e comercial em todo o mundo, nos últimos anos. Esse material no estado de oxidação Eu<sup>2+</sup> apresenta uma banda de emissão alargada em toda região visível do espectro eletromagnético ao passo que na forma do íon Eu<sup>3+</sup>, apresenta uma banda forte e estreita em 614nm, com emissão de luz vermelha, devido às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ <sup>12</sup> permitindo a sua utilização em meio ativo para laser de estado sólido.

### 1.4. 2-AMINOTERAFTALATO(AMT)

O 2-aminoteraftalato(AMT) é produzido em inúmeras plantas em todo o mundo. O AMT é um composto importante para a preparação de poliésteres, estes que têm sido muito utilizados na preparação de fibras, filmes, incluindo filmes fotográficos, fitas magnéticas ou garrafas de tereftalato de polietileno. As fibras de poliéster comum são os polímeros de éster formado a partir do AMT e etileno glicol. AMT é preparado por oxidação de para-xileno e subsequente esterificação com álcool metílico e é purificado por destilação a vácuo<sup>13</sup>. Sua fórmula molecular tem a disposição: C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub><sup>-2</sup>. Com uma massa molecular de: 179,1296 u.

A utilização desse complexo como ligante teve o objetivo de analisar a mudança na estrutura do composto obtido em relação ao seu comportamento na transmissão e absorção de luz.

---

<sup>11</sup> RABIE, K.A.; *et al.* Europium separation from a middle rare earths concentrate derived from Egyptian black sand monazite. *Hydrometallurgy*, Vol.86, p.121–130, 2007.

<sup>12</sup> Zou, X. ; Zhang, L.; Yao, X.; Wang and Zhang, F.; *Mat, J. Eng.*, 1997, 7-10.

<sup>13</sup> G. Güçlü; Removal of basic dyes from aqueous solutions by dimethyl terephthalate distillation residue; Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Istanbul University, 34320 Avcılar, Istanbul, Turkey. Available online 14 May 2010.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### 2. SÍNTESE DO PVDF COM COMPLEXO AMINOTERAFTALATO/ Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Os filmes foram sintetizados pelo método de cristalização por solução<sup>14</sup>. Para preparo dos filmes de PVDF dopados com complexo AMT/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, duas soluções estoques foram preparadas, em dois dias diferentes. Na primeira, o PVDF em pó foi dissolvido em DMF, sob agitação constante, sem aquecimento, por 60 minutos, com concentração de 0,32 mg/mL. A concentração da solução estoque no segundo dia foi de 31,84mg/mL.

A partir das soluções estoques foram preparados os filmes dopados retirando-se alíquotas da solução de PVDF e alíquotas das soluções de dopantes nas porcentagens de 0,08; 0,16; 0,24; 0,32; 0,65; 0,98; 1,30 e 1,63% em massa, que ficaram sob agitação no Vortex por 30 segundos, e foram colocadas na placa de petri com dimensões 60 × 60 mm, sendo posteriormente levadas a estufa para secagem, a temperatura de 50°C, por 11h.

Para preparo dos filmes dopados com Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial, foram preparadas as soluções estoques de PVDF (47,7 mg/mL) e de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,48 mg/mL). O mesmo procedimento utilizado no processo dos filmes dopados com complexo foi aplicado. A partir das soluções estoques foram preparados os filmes dopados retirando-se alíquotas da solução de PVDF e alíquotas das soluções de dopantes nas porcentagens de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0% em massa, ficaram sob agitação no Vortex por 30 segundos, e foram colocadas na placa de *petri* com dimensões 60 × 60 mm, sendo posteriormente levadas à estufa para secagem, a temperatura de 50°C, por 11h.

Foi realizada a medida das espessuras dos filmes de PVDF/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e PVDF/AMT/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentadas nas TABELA 1 e TABELA 2, respectivamente:

---

<sup>14</sup> FUKADA, E.; FURUKAWA, T. *Piezoelectricity and Ferroelectricity in Polyvinylidene Fluoride*. *Ultrasonics*, v. 19, n. 1, p. 31-39, 1981.

**TABELA 1:** Medida das Espessuras dos Filmes de PVDF//Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

<b>Concentração Percentual (m/m)</b>	<b>Espessura no Centro (mm)</b>	<b>Espessura na Borda (mm)</b>
<b>0,0%</b>	0,03	0,01
<b>0,2%</b>	0,03	0,01
<b>0,4%</b>	0,02	0,01
<b>0,6%</b>	0,03	0,01
<b>0,8%</b>	0,04	0,02
<b>1,0%</b>	0,04	0,02

**TABELA 2:** Medida das Espessuras dos Filmes de PVDF/AMT/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

<b>Concentração Percentual (m/m)</b>	<b>Espessura no Centro (mm)</b>	<b>Espessura na Borda (mm)</b>
<b>0,00%</b>	0,03	0,02
<b>0,08%</b>	0,03	0,02
<b>0,16%</b>	0,02	0,02
<b>0,24%</b>	0,02	0,02
<b>0,32%</b>	0,02	0,01
<b>0,65%</b>	0,02	0,02
<b>0,98%</b>	0,03	0,02
<b>1,30%</b>	0,03	0,02
<b>1,63%</b>	0,04	0,02

Como pode ser visto na Figura 1 a seguir, os filmes obtidos apresentaram boa transparência na região visível do espectro eletromagnético.



Figura 1 - Amostras de PVDF/AMT/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Os filmes poliméricos obtidos no presente trabalho foram então caracterizados pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho com reflexão total atenuada FT-IR/ATR, espectrofotometria de absorção UV-VIS e espectroscopia óptica de fluorescência para caracterização destas amostras.

### 3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT – IR/ATR)

As medidas foram feitas com um equipamento da JASCO FT/IR - 4100. O ajuste dos parâmetros foi feito utilizando 200 varreduras, com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , no intervalo de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .



Figura 2 - Equipamento da JASCO FT/IR - 4100

#### 3.1. (UV – VIS)

As Medidas de espectroscopia do ultravioleta visível foram feitas com Espectrofotômetro de Absorção UV-Vis Cary 50–Varian, munido de “probe” óptica.



Figura 3 - Espectrofotômetro de Absorção UV-Vis Cary 50–Varian

### 3.2. FLUORESCÊNCIA

As medidas de fluorescência foram feitas com o Espectrofluorímetro portátil composto de dois lasers operando em 405 nm e 532 nm, monocromador (USB 2000 FL/OceanOptics), fibra óptica do tipo “Y” e um laptop. Nas medidas de fluorescência utilizou-se apenas o laser de excitação com comprimento de onda de 405 nm.

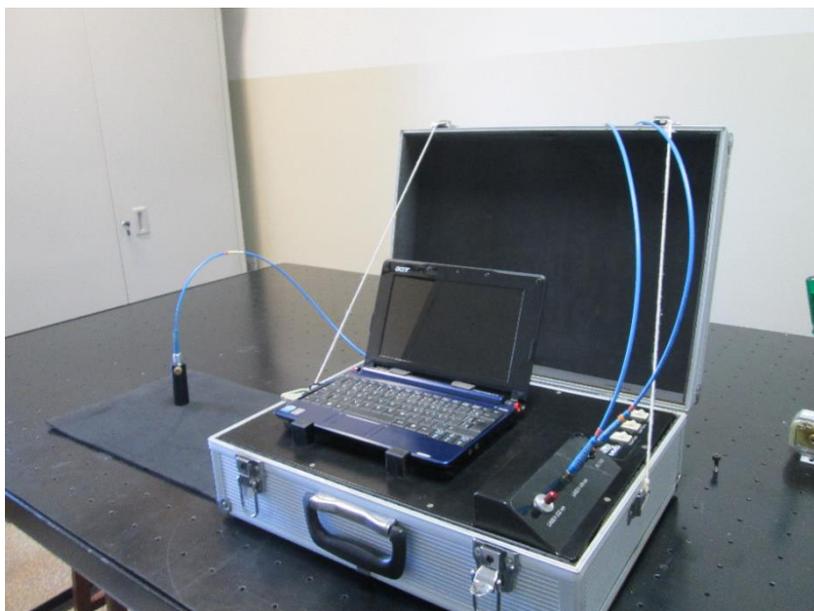


Figura 4 - Espectrofluorímetro portátil

### 3.3. MICROSCÓPIO ÓPTICO

As Imagens dos filmes de todas as amostras produzidas, em ampliações de 160x, 400x, 1040x e 2000x, foram obtidas através de um Microscópio Óptico da marca Opton, modelo Tim 108, com uma câmera acoplada a um Notebook, em temperatura ambiente.



Figura 5 – Microscópio Óptico

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4. FT-IR DAS AMOSTRAS DE PVDF/AMINOTERAFALATO/EU<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nas amostras de PVDF/Aminoteraftalato/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizadas pelo método de cristalização por solução, bandas características dos modos vibracionais da fase  $\beta$  ocorrem em 442, 468, 508, 840, 884, 1071, 1273 e 1398 cm<sup>-1</sup>. As bandas características da fase  $\alpha$  aparecem em 410, 489, 531, 612, 763, 795, 853, 873, 878, 976, 1056, 1149, 1290, 1399 e 1420 cm<sup>-1</sup>. As bandas da fase  $\gamma$  estão em 440, 483, 510, 838, 882, 950, 1073, 1175, 1269 e 1427 cm<sup>-1</sup>. E as bandas da fase amorfa surgem em 488, 600 e 880 cm<sup>-1</sup>[23]. As bandas citadas estão indicadas na Figura 6, em que é mostrado as principais fases cristalinas, estando entre elas, as bandas em 840 cm<sup>-1</sup> e 763 cm<sup>-1</sup>,

utilizadas para o cálculo da porcentagem de fase  $\beta$  relativa a fase  $\alpha$ . As bandas associadas ao európio estão localizadas em 955 e 635  $\text{cm}^{-1}$ .

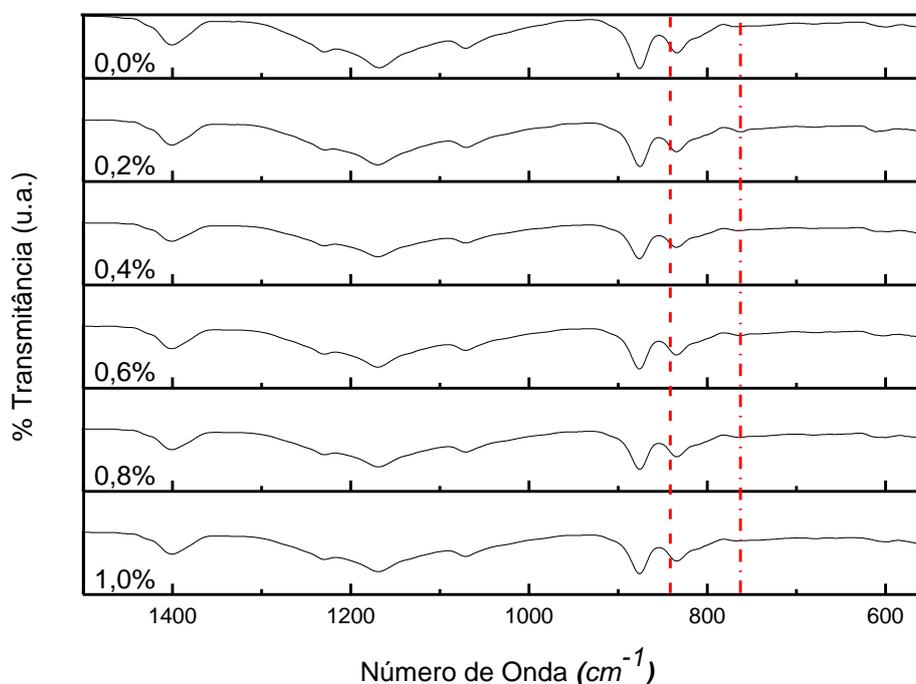


Figura 6 – Espectro de Transmitância do PVDF dopado com complexo Aminoteraftalato/ $\text{Eu}_2\text{O}_3$

Para a estimativa da quantidade de fase beta nos filmes de PVDF, utilizou-se o método proposto por SALIMI <sup>15</sup>, em que a fração de fase  $\beta$  em relação à  $\alpha$  pode ser calculada utilizando-se as bandas de absorção do espectro de FT-IR de 764  $\text{cm}^{-1}$  (Aa) e 840  $\text{cm}^{-1}$  (Ab), para fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente. Fazendo-se uso da equação a seguir:

$$F(\beta) = \frac{Ab}{1,26 \cdot Aa + Ab}$$

A figura 7 mostra a porcentagem relativa de fase b em função da adição de Eu, onde pode ser observado que a porcentagem relativa de fase  $\beta$  permanece constante dentro do erro experimental. Tal resultado é importante do ponto de vista tecnológico

<sup>15</sup> A. SALIMI, A.A. YOUSEFI, “FTIR studies of b-phase crystal formation in stretched PVDF films”, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer Institute, Iran (2003).

pois é um indicativo de que fase polar do material não se altera com a adição do dopante.

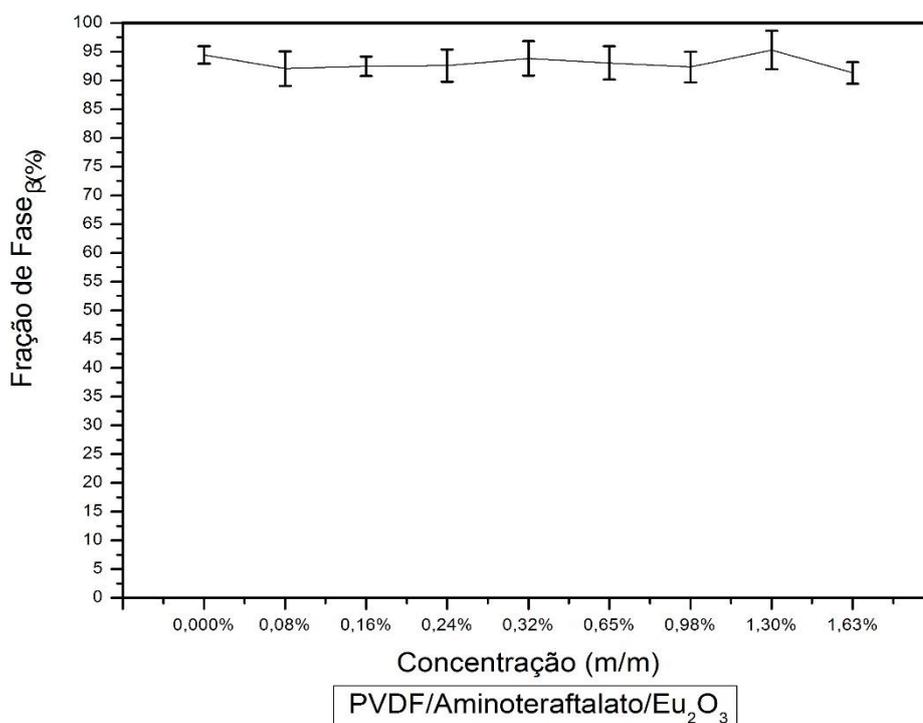


Figura 7- Gráfico da porcentagem relativa de Fase β.

#### 4.1. UV-VIS DAS AMOSTRAS DE PVDF/ EU<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(III)

Na figura 8 observa-se o espectro de absorção no UV-Vis para as amostras de PVDF-Aminoteraftalato/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A banda de absorção em 320 nm está relacionada à transição eletrônica que ocorre em fluorocarbonetos (F-C) <sup>16</sup>. No intervalo compreendido entre 217 a 250 nm pode ser observado um aumento na absorbância do polímero até a concentração de 1,63 % de Aminoteraftalato/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em que após esta concentração cai, devido provavelmente a um efeito de saturação da amostra. Porém, na

<sup>16</sup> AHMED, B. et al. 1.25mev Gamma Irradiated Induced Physical and Chemical Changes in Poly Vinylidene Fluoride (PVDF) Polymer. Apr. vol. 2, n°2, pag. 42-46. 2013.

banda de absorção de 300 a 400 nm a concentração de 1,30 % de Aminoteraftalato/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem maior absorbância do que a de 1,63 %.

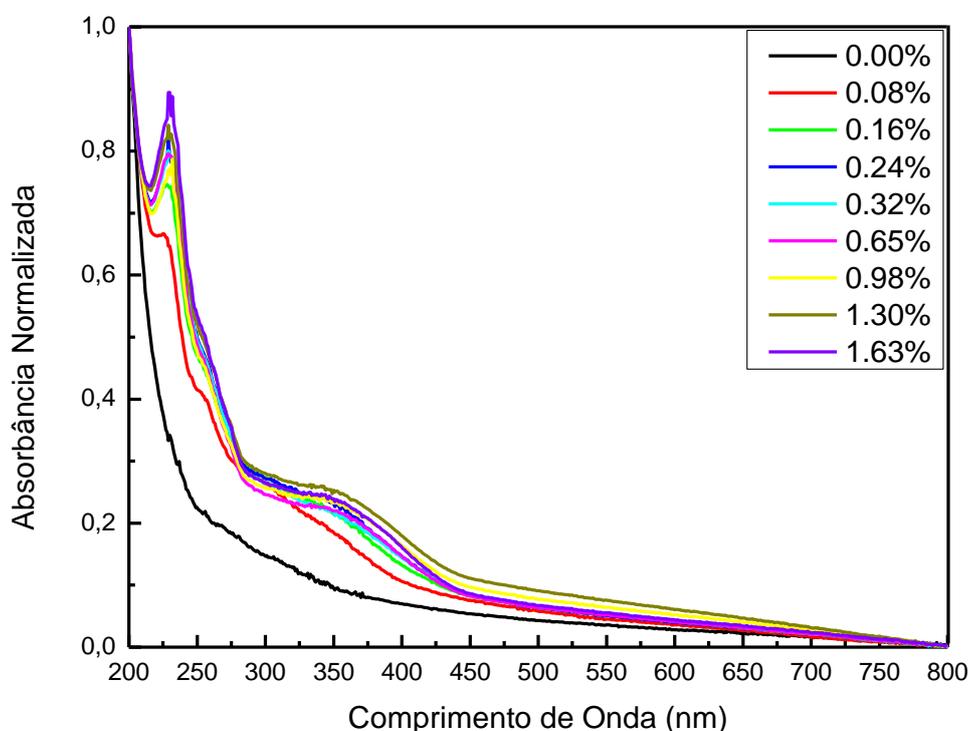


Figura 8 – Espectro de UV-Vis do PVDF dopado com Aminoteraftalato/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 4.2. FLUORESCÊNCIA DAS AMOSTRAS DE PVDF/AMINOTERAFTALATO/EU<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Na Figura 9 pode ser observado o espectro de fluorescência do Eu<sup>3+</sup>, com quatro picos definidos pelas transições eletrônicas da camada 5d → 4f. Pode ser observado ainda que, a intensidade de emissão do PVDF aumenta com a adição do Eu, com um pico do Eu<sup>3+</sup> bem definido entre 600 e 650 nm que, de acordo com a literatura<sup>17</sup>, é referente à transição 5d → 4f.

<sup>17</sup> Os Íons Terras-Raras. Disponível em: <www.lambda.maxwell.ele.puc-rio>, acesso em: 21/05/2013.

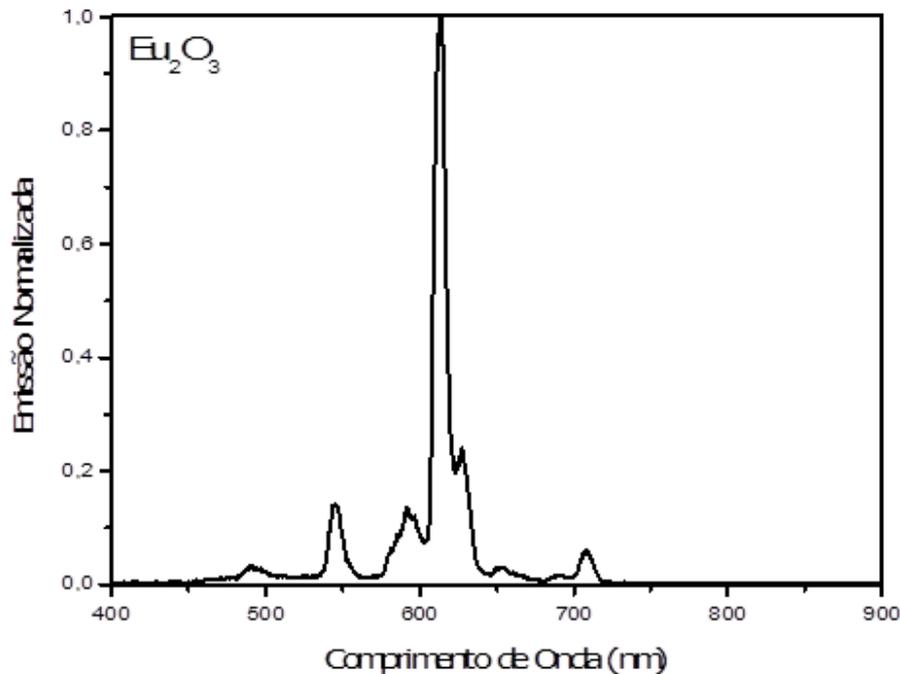


Figura 9 - Espectro de Fluorescência do  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  comercial puro {falata referência}.

Na Figura 10 pode ser observado que, à medida que aumenta a concentração de Eu surge um ombro na região de 554 nm sendo que este é mais evidenciado para a concentração de 0,24 %. Conforme pode ser observado na Figura 9 o  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta uma banda de fluorescência em 544 nm devido à transição eletrônica  $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ . Nesse sentido a formação do ombro na Figura 10 para as concentrações acima de 0,16 % podem ser um indicativo de uma transferência de energia do AMT na forma ácida para o európio evidenciando assim a transição  $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ . Porém as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho não nos permitem afirmar isso com certeza, sendo necessária a realização de outros estudos nesse material.

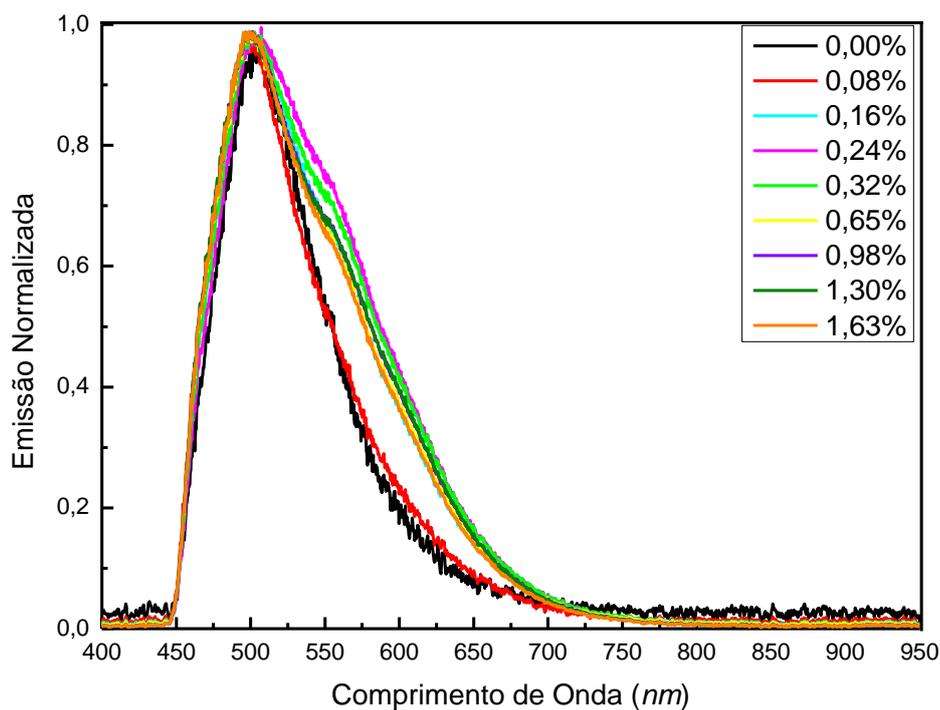


Figura 10- Espectro de Fluorescência do PVDF dopado com Aminoteraftalato/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## CONCLUSÕES

No presente trabalho foram estudados os efeitos causados pela adição de Eu na matriz de PVDF com vistas à aplicação óptica. Os resultados de FT-IR mostraram a incorporação do Eu na matriz polimérica. Das medidas de FT-IR foi possível estimar a porcentagem relativa de fase  $\beta$ , porém não foram observadas variações significativas indicando que a fase polar do material foi mantida. As medidas de absorção UV-Vis mostram que a adição de Eu favorece a absorção do PVDF na região do ultravioleta até a concentração de 1,63 %, com decaimento após isto. Os espectros de fluorescência mostraram que o Eu causa mudanças significativas na fluorescência natural do PVDF com o surgimento de um ombro em torno de 550 nm. Efeito esse que pode estar relacionado a uma possível transferência de energia do AMT para o PVDF que pode estar favorecendo a transição eletrônica  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ . Por fim os resultados mostram que

as amostras de PVDF/Eu são candidatas em potencial para aplicações ópticas e fotônicas.

## AGRADECIMENTOS

Ao FUNDECT, CNPq e à UFGD, pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

Zou, X. ; Zhang, L.; Yao, X.; Wang and Zhang, F.; Mat, J. Eng., 1997, 7-10.

Takeshi Otsuka, Yoshiki Chujo, “Synthesis of Transparent Poly(vinylidene fluoride) (PVdF)/Zirconium Oxide” Hybrids without Crystallization of PVdF Chains, Polymer 50 (2009) 3174–3181

Falcão, E. A., Aguiar, L. W., Botero, E. R., Caires, A. R. L., Domingues, N. L., de Carvalho, C. T. and Rinaldi, A. W. Synthesis and Characterization of Polyvinilidene Fluoride (PVDF) Cerium Doped, in Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites V: Ceramic Transactions, Volume 240 (eds N. P. Bansal, J. P. Singh, S. W. Ko, R. H. R. Castro, G. Pickrell, N. J. Manjooran, K. M. Nair and G. Singh), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. (2013) doi: 10.1002/9781118744109.ch28

Os Íons Terras-Raras. Disponível em: <[www.lambda.maxwell.ele.puc-rio](http://www.lambda.maxwell.ele.puc-rio)>, acesso em: 21/05/2013.

LOVINGER, A.J. *Developments in crystalline Pokymers-1*, D.C. Basset ed., Applied Science Publisher, Gordor, 1987

Wang, T.T.; Herbert, J. M. and Glaas, M., *The Aplications of Ferroelectric polymer*, Black & Sons Ltda, 1988.

J. Inderherbergh, *Ferroelectrics*, 1990, 115, 295-302.

Galletti, P. M.; Derossi, D. E. and DeReggi, A., *Medical Aplications of Piezoelectric Polymers*, Gordon and Breach Science Publishers, 1988.

W. A. Smith in *Piezocomposites for Acoustic Transducers*, IEEE.EultrasonicsSymposium, 1990.

KOCHERVINSKII, V. V. *Piezoelectricity in Crystallizing Ferroelectric Polymers: Poly(vinylidene fluoride) and Its Copolymers (A Review)*. Crystallography Reports, v. 48, n. 4, p. 649-675, 2003.

FUKADA, E.; FURUKAWA, T. *Piezoelectricity and Ferroelectricity in Polyvinylidene Fluoride*. *Ultrasonics*, v. 19, n. 1, p. 31-39, 1981.

Digonnet, M.J.F., *Rare Earth Doped Fiber Laser and Amplifiers*. 2 ed., New York: Marcel Dekker, 2001.

- Rohling, J.H., *Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio*.(Tese)Universidade Federal de Maringá.Maringá - PR, 2004.
- RABIE, K.A.; *et al.* Europium separation from a middle rare earths concentrate derived from Egyptian black sand monazite. *Hydrometallurgy*, Vol.86, p.121–130, 2007.
- SALMAZZO, G.R. Síntese e caracterização de compósitos ferroelétricos à base de *Poli (Fluoreto de Vinilideno)/(Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>* e de *Poli (Fluoreto de Vinilideno)/BaTiO<sub>3</sub>*. (Dissertação) Universidade Federal da Grande Dourados – Pós-Graduação em Química. Dourados - MS, 2013.
- A. SALIMI, A.A. YOUSEFI, “FTIR studies of b-phase crystal formation in stretched PVDF films”, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer Institute, Iran (2003).
- AHMED, B. et al. 1.25mev Gamma Irradiated Induced Physical and Chemical Changes in Poly Vinylidene Fluoride (PVDF) Polymer. *Apr.* vol. 2, n°2, pag. 42-46. 2013.
- POGREB, R.; *et al.* Luminescence and absorption spectra of Eu-complex-doped PVDF film: influence of controlled stretch. *Optical Components and Materials III, Proceedings of SPIE*, Vol. 6116, 6116E, 2006. Disponível em: <<http://spiedigitallibrary.org/>>.
- AGUIAR, W.A. Síntese e Caracterização do Poli (Fluoreto de Vinilideno) Dopado com Complexo de Cério e Complexo de Neodímio. (Dissertação) Universidade Federal da Grande Dourados – Pós-Graduação em Química. Dourados - MS, 2013.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C.B. *Química Orgânica*. v. 1. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- PUBCHEM COMPOUND – NCBI. 2-aminoterephthalate. Disponível em: <<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=4745099#itabs-3d>>.
- CHINAGLIA, D. L. et al. Influence of the Solvent Evaporation Rate on the Crystalline Phases of Solution-Cast Poly(Vinylidene Fluoride) Films. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 116, p.785–791, 2010.
- AMORESI, R. A. C. Efeito da Adição de SnO<sub>2</sub> e NiO na Matriz Polimérica de Poli(fluoreto de Vinilideno). Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2014
- S. Higuchi, A. Ishizumi, J. Sawahata, K. Akimoto, Y. Kanemitsu; Luminescence and energy-transfer mechanisms in Eu<sup>3+</sup>-doped GaN epitaxial films; *Phys. Rev. B* (81), 035207 (2010).
- G. Güçlü; Removal of basic dyes from aqueous solutions by dimethyl terephthalate distillation residue; Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Istanbul University, 34320 Avcılar, Istanbul, Turkey. Available online 14 May 2010.