

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE
NANOCOMPÓSITOS DE PVDF/KDP PARA APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS PIEZOELÉTRICOS**

CHARLES DE ASSIS OLIVEIRA ROCHA

**TESE DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE SISTEMA ELETRÔNICOS E DE
AUTOMAÇÃO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE
NANOCOMPÓSITOS DE PVDF/KDP PARA APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS PIEZOELÉTRICOS**

CHARLES DE ASSIS OLIVEIRA ROCHA

**ORIENTADOR: ARTEMIS MARTI CESCHIN, DRA.
COORIENTADOR: LEONARDO GIORDANO PATERNO, DR.**

TESE DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE
SISTEMA ELETRÔNICOS E DE AUTOMAÇÃO

PUBLICAÇÃO: PGEA.TD-144/2019

BRASÍLIA/DF: JUNHO - 2019

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE
NANOCOMPÓSITOS DE PVDF/KDP PARA APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS PIEZOELÉTRICOS**

CHARLES DE ASSIS OLIVEIRA ROCHA

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR.

APROVADA POR:



ARTEMIS MARTI CESCHIN, Dra., ENE/UNB
(ORIENTADORA)



SANDRO AUGUSTO PAVLIK HADDAD, Dr., FGA/UNB
(EXAMINADOR INTERNO)



SANCLAYTON GERALDO MOREIRA, Dr., UFPA
(EXAMINADOR EXTERNO)



NIZAMARA SIMENREMIS PEREIRA, Dra., IFB/GAMA
(EXAMINADOR EXTERNO)

Brasília, 28 de junho de 2019.

FICHA CATALOGRÁFICA

ROCHA, CHARLES DE ASSIS OLIVEIRA ROCHA
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE NANOCOMPÓSITOS DE
PVDF/KDP PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS PIEZOELÉTRICOS

[Distrito Federal] 2019.

xvi, 90p., 210 x 297 mm (ENE/FT/UnB, Doutor, Engenharia de Sistema Eletrônicos e de
Automação, 2019).

Tese de doutorado – Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Elétrica

1. KDP

2. PVDF

3. fase beta

4. sensor piezoelétrico

I. ENE/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ROCHA, C.A.O. (2019). PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE
NANOCOMPÓSITOS DE PVDF/KDP PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS
PIEZOELÉTRICOS , Tese de doutorado, Publicação PGEA.TD-144/2019, Departamento
de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 90p.

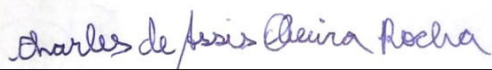
CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Charles de Assis Oliveira Rocha

TÍTULO: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE
NANOCOMPÓSITOS DE PVDF/KDP PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS
PIEZOELÉTRICOS .

GRAU: Doutor ANO: 2019

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de
doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e
científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa tese de
doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.



Charles de Assis Oliveira Rocha

Departamento de Engenharia Elétrica (ENE) - FT

Universidade de Brasília (UnB)

Campus Darcy Ribeiro

CEP 70919-970 - Brasília - DF - Brasil

“Aos meus pais Francisco de Assis Rocha e Idalina Oliveira Santos Rocha e aos meus sogros Alcides Almeida Barbosa e Maria do Carmo Barbosa pelo exemplo de vida, pelo carinho e pela atenção dada a mim.”

AGRADECIMENTOS

À meu Deus pela força, pela saúde e pelas inúmeras oportunidades que sempre me proporciona. Muito obrigado, MEU SENHOR!

À minha orientadora, professora Artemis Marti Ceschin, por ter aceitado esse desafio de me orientar. Obrigado pela sua paciência e pelo seu incentivo generoso.

Ao meu coorientador, professor Leonardo Giordano Paterno pelo respeito com que sempre me tratou, pela oportunidade e pela paciência.

Aos meus colegas do IFNMG-Campus Arinos, Francisco Bezerra, Elza C. Bezerra e Juliana Nogueira pela valiosa e espontânea amizade.

Ao amigo e colega Wilson Miranda pelo companheirismo nos diversos momentos e por compartilhar seus conhecimentos.

Aos colegas do LDCI, Vilany, Rafael, Patrick, César e Afonso pela amizade, apoio e troca de experiências.

Ao professor Stefan M. Blawid pelos conselhos e apoio.

À professora Nizamara Simenremis Pereira pelas muitas contribuições e por ter aceitado o convite para participação da defesa de tese.

Ao professor Sandro A. Pavlik, pelas aulas, pelos conselhos e por ter aceitado o convite para participação da defesa de tese.

Ao professor Sanclayton G. C. Moreira, pelas trocas de experiências e por ter aceitado o convite para participação da defesa de tese.

À minha esposa Janaína A. B. Rocha por estar comigo nos bons momentos e também naqueles mais difíceis.

Aos meus filhos Tiago B. Rocha e Daniel B. Rocha por serem a maior motivação de minhas realizações.

Ao Laboratório de Microscopia e Microanálise do Instituto de Ciências Biológicas-IB/LMM, em especial, à professora Sônia Nair Bão e à técnica de laboratório Ingrid G. Martins pelas imagens obtidas através do MEV.

Ao Laboratório de Física da UNESP, em especial ao professor Lucas Fugikawa, pela parceria.

À Capes e à FAP-DF pelo apoio financeiro.

Ao Instituto Federal do Norte de Minas Gerais-IFNMG pela oportunidade que me proporcionou ao financiar os meus estudos.

RESUMO

Título: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE NANOCOMPÓSITOS DE PVDF/KDP PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS PIEZOELÉTRICOS

Autor: Charles de Assis Oliveira Rocha

Orientador: Artemis Marti Ceschin, Dra.

Coorientador: Leonardo Giordano Paterno, Dr.

Sensores a base de filmes poliméricos têm recebido grande atenção nos últimos anos devido ao seu custo relativamente baixo e à diversidade de aplicações que oferecem. Além da possibilidade de miniaturização, polímeros oferecem vantagens em relação aos materiais tradicionalmente usados tais como, o fato de serem notavelmente flexíveis, apresentarem facilidade de processamento e relativa biocompatibilidade.

O presente trabalho descreve um método de preparo da mistura entre poli (fluoreto de vinilideno) - PVDF e dihidrogenofosfato de potássio - KDP, ambos ferroelétricos e piezoelétricos. O primeiro deles é um polímero semicristalino e o segundo é um sal inorgânico. Investiga-se a possibilidade de que cristais de KDP, dispersos em uma matriz de PVDF, possam melhorar as propriedades microestruturais e dielétricas do PVDF. Sob esse pretexto, PVDF e KDP foram dissolvidos em água/dimetilformamida (DMF) a 60°C. As misturas foram depositadas em placas de petri, por derramamento, para obtenção de filmes do compósito e enfim depositadas em estufa, também a 60°C, para secagem e cristalização. A fim de caracterizar os filmes obtidos foram utilizadas várias técnicas tais como Espectroscopia de Raios-X com Dispersão em Energia (EDS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). Estimativa baseada na equação de Scherrer previram o tamanho dos cristalitos de KDP na ordem da nano-escala. Os exames dos espectros de DRX mostraram alterações na cristalinidade dos filmes em função do teor de KDP. Os exames por DSC confirmaram tais alterações e apontaram a concentração de 0,5 % em massa de KDP como um ponto ótimo de cristalinidade do compósito. O FT-IR confirmou a possibilidade de ajustar a intensidade dos picos de fase alfa (α) e beta (β) no polímero através dos adição de água e KDP. Finalmente, a constante dielétrica, a condutividade elétrica e o fator de perda dielétrica dos novos materiais à temperatura ambiente foram determinados.

ABSTRACT

Title: PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PVDF / KDP NANOCOMPOSITES FILMS FOR APPLICATION IN PIEZOELECTRIC DEVICES

Author: Charles de Assis Oliveira Rocha

Supervisor: Artemis Marti Ceschin, Dra.

Co-Supervisor: Leonardo Giordano Paterno, Dr.

Sensors based on polymer films have received great attention in recent years due to their relatively low cost and the diversity of applications they offer. In addition to the possibility of miniaturization, polymers offer advantages over traditionally used materials such as being remarkably flexible, easy to process and relatively biocompatible.

The present work describes a method of preparation of the mixture between polyvinylidene fluoride - PVDF and potassium dihydrogen phosphate - KDP, both ferroelectric and piezoelectric. The first of these is a semicrystalline polymer and the second is an inorganic salt. It is investigated the possibility that KDP crystals, dispersed in a PVDF matrix, can improve the microstructural and dielectric properties of PVDF. Under this pretext, PVDF and KDP were dissolved in water/dimethylformamide (DMF) at 60°C. The mixtures were deposited in petri dishes by casting to obtain films of the composite and finally deposited in an oven, also at 60°C, for drying and crystallization. In order to characterize the films obtained, a number of techniques were used, such as Energy Scattering X-ray Spectroscopy (EDS), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy FT-IR) and Exploratory Differential Calorimetry (DSC). Estimates based on the Scherrer equation predicted the size of KDP crystallites in the order of nanoscale. The XRD spectra showed changes in the crystallinity of the films as a function of the KDP content. DSC examinations confirmed such changes and pointed to the concentration of 0.5% by mass of KDP as an optimal point of crystallinity of the composite. The FT-IR confirmed the possibility of adjusting the intensity of the alpha (α) and beta (β) phase peaks in the polymer through the water and KDP contents. Finally, the dielectric constant, the electrical conductivity and the dielectric loss factor of the new materials at room temperature were determined.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO	1
1.2	JUSTIFICATIVA	3
1.3	OBJETIVO GERAL	4
1.4	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
1.5	ESTRUTURA DA TESE	5
2	REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1	POLI(FLUORETO DE VINILIDENO)-PVDF	7
2.1.1	ESTRUTURA DO PVDF	8
2.2	DIHIDROGENOFOSFATO DE POTÁSSIO-KDP	13
2.3	TAMANHO APARENTE DOS CRISTALITOS	17
2.4	COMPORTAMENTO ELÉTRICO DOS MATERIAIS	18
2.4.1	COMPORTAMENTO DIELÉTRICO	18
2.4.2	PIEZOELETRICIDADE	21
2.4.3	FERROELETRICIDADE	23
2.5	CRISTALIZAÇÃO POR CONTROLE DA TEMPERATURA DE COZIMENTO E DE SECAGEM DA SOLUÇÃO	27
2.6	DEPOSIÇÃO DE FILMES POR DERRAMAMENTO DE SOLUÇÃO	27
2.7	CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E MICROESTRUTURAIS DE FILMES POLIMÉRICOS	28
2.7.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	28
2.7.2	ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	28
2.7.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	28
2.7.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	29
2.7.5	ANÁLISES TÉRMICAS	30
2.8	CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS	32
3	METODOLOGIA	33
3.1	METODOLOGIA	33
3.1.1	MATERIAIS	33
3.1.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FILMES DE COMPÓSITOS DE PVDF/KDP	33

3.2	CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS	35
3.2.1	MEDIDAS DE ESPESSURA DAS AMOSTRAS	35
3.2.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	35
3.2.3	ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS) ...	35
3.2.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	36
3.2.5	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	36
3.2.6	ANÁLISES TÉRMICAS	36
3.2.6.1	CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC).....	36
3.2.6.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	37
3.2.7	CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1	MEDIDAS DE ESPESSURA DAS AMOSTRAS	38
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	40
4.3	ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	42
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	44
4.5	DETERMINAÇÃO DO TAMANHO APARENTE DOS CRISTALITOS DE KDP	48
4.6	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANS- FORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	50
4.7	DETERMINAÇÕES DAS FRAÇÕES DE FASES POLIMÓRFICAS	53
4.8	ANÁLISES TÉRMICAS	54
4.8.1	CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)	54
4.8.2	DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CRISTALINIDADE	54
4.8.3	TERMOGRAVIMETRIA (TGA)	57
4.9	MEDIDAS ELÉTRICAS.....	58
4.9.1	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA AC (σ_{AC})	59
4.9.2	CONSTANTE DIELÉTRICA (ϵ_r).....	60
4.9.3	FATOR DE PERDA ($\tan \delta$)	61
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
5.1	CONCLUSÃO	63
5.2	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	64
	REFERÊNCIAS	65
	APÊNDICE.....	75

<i>SUMÁRIO</i>	xi
A ARTIGO PUBLICADO	76
B RESUMO ESTENDIDO	78

Lista de Figuras

2.1	(a) Estrutura química do monômero de PVDF (adaptado de [1]); (b) pó de PVDF “in natura”.....	8
2.2	(a) Representação do modelo da micela franjada [2]. (b) Esquema da estrutura esferulítica e detalhes que mostram seus componentes cristalinos e não cristalinos. (Adaptado de [3])	10
2.3	(a) Arranjo molecular do PVDF na fase α ; (b) célula unitária do PVDF na fase α	11
2.4	(a) Arranjo molecular do PVDF na fase β ; (b) célula unitária do PVDF na fase β	12
2.5	(a) Arranjo molecular do PVDF na fase γ ; (b) célula unitária do PVDF na fase γ	13
2.6	(a) cristais de KDP “in natura”; (b) Fórmula estrutural do KDP; (c) esquema da disposição tetraédrica do íon PO_4^{-3} , (d) representação da estrutura tridimensional da molécula de KDP. O átomo de fósforo é representado por esfera na cor vermelha, o de potássio na cor azul, os de oxigênio na cor amarela e os de hidrogênio na cor roxa.	15
2.7	(a) Simetria do cristal de KDP na forma tetragonal [4]; (b) célula unitária do KDP e esquema das ligações dos tetraedros PO_4 numa estrutura tetragonal. Por efeito de simplicidade, os íons K^+ , não foram representados [5].	16
2.8	Esquema de uma curva gaussiana em que se identificam os parâmetros FWHM e $\theta = \theta_2 - \theta_1$	17
2.9	Representação de um dipolo elétrico [6].	19
2.10	Representação esquemática da (a) polarização eletrônica [6], (b) polarização iônica [6], (c) polarização por orientação dos dipolos permanentes [6].	20
2.11	Mecanismo do efeito piezoelétrico direto no quartzo. (adaptado de [7]).	23
2.12	Esquema representativo do efeito piezoelétrico direto no PVDF. (a) Molécula não sujeita à deformação; (b) molécula comprimida; (c) molécula distendida. .	24
2.13	Esquemas das curvas de histerese para (a) material ferroelétrico, (b) paraelétrico e (C) dielétrico linear. De (c) a (a), a não linearidade dielétrica aumenta gradualmente. Os painéis inferiores ilustram as estruturas de domínio ferroelétrico representativas de materiais (d) ferroelétrico, (e) paraelétrico, (f) dielétrico linear. (Adaptado de [8, 9])	26

2.14	Esquema da difração de raios X em um cristal. [6]	29
3.1	Esquema simplificado de fabricação dos filmes de PVDF/KDP envolvendo, na sequência indicada pelas setas, a dissolução do KDP na solução de água/DMF (I), a adição do PVDF à mistura (II), o cozimento da mistura à temperatura controlada (III), a deposição por derramamento na placa de petri (IV), a secagem em estufa (V) e o aspecto final de um filme obtido mediante essa técnica (VI).....	34
4.1	Aparência física das amostras de compósitos de PVDF/KDP: (a) C1; (b) C2, (c) P0,5, (d) P1, (e) P3, (f) P4, (g) P5 e (h) P7.....	39
4.2	Micrografias (MEV) das amostras ampliadas 1600 x: (a) C1 (PVDF não hidratado); (b) C2 (PVDF hidratado); (c) P0,5 (PVDF + 0,5 % KDP); (d) P1 (PVDF + 1,0 % KDP), (e) P3 (PVDF + 3,0 % KDP), (f) P4 (PVDF + 4,0 % KDP), (g) P5 (PVDF + 5,0 % KDP) e (h) P7 (PVDF + 7,0 % KDP).	41
4.3	Espectro obtido por EDS das amostras: (a) PVDF puro, (b) PVDF + 3,0 % KDP.	42
4.4	Espectro obtido por EDS das amostras: (c) PVDF + 4,0 % KDP, (c) PVDF + 5,0 % KDP, (c) PVDF + 7,0 % KDP.	43
4.5	Difratograma do KDP (na forma de cristais, in natura).	45
4.6	Os difratogramas do PVDF não hidratados e hidratados, ambos isentos de KDP, estão respectivamente identificados, por (a) C1 e (b) C2. Também estão representados e identificados os filmes de PVDF hidratados e compósitos com concentrações em m/m de KDP de (c) 0,5 % e (d) 1,0 %.	46
4.7	Os difratogramas dos filmes de compósitos de PVD/KDP com concentrações em m/m de KDP de (c) 3,0 %, 4,0 % e (d) 5,0 %.....	47
4.8	Ajustes conforme curva de Gauss geradas para simular os picos de difração a 23,9°, através das quais se obtiveram o <i>FWHM</i> . As curvas são referentes às respectivas amostras :(a) P0,5; (b) P1; (c) P3; (d) P4 e (e) P5.....	49
4.9	Espectro de transmissão FT-IR de cristais de KDP.	50
4.10	Espectro de transmissão FT-IR das amostras de (a) C1- PVDF puro; (b) C2- PVDF hidratado, (c) P0,5- 0,5 % p/p de KDP, (d) P1-1,0 % p/p de KDP, (e) P3-3,0 % p/p de KDP, (f) P4-4,0 % p/p de KDP, (g) P5-5,0 % p/p KDP, e (h) P7-7,0 % p/p de KDP. No detalhe, as bandas, referentes ao KDP, são identificadas, em cor vermelha.	52

- 4.11 Espectro de Absorção das amostras de filmes compósitos de PVDF/KDP correspondentes às amostras (a) C1, (b) C2, (c) P0,5; (d) P1; (e) P3; (f) P4; (g) P5 e (h) P7. 53
- 4.12 Curvas DSC dos filmes de PVDF, C1 e C2, e dos compósitos P0,5; P1; P3; P4; P5 e P7. 55
- 4.13 (a) A linha em verde, em azul e em vermelho representam, respectivamente, a variação percentual da fração de α em relação à fase β , da fração de fase β em relação à fase α ; e do grau de cristalinidade das amostras de compósitos de PVDF/KDP, em função do teor de KDP. (b) A linha em vermelho representa o grau de cristalinidade do PVDF e a linha em preto representa a evolução do tamanho dos cristalitos de KDP contido no polímero. 56
- 4.14 Curvas termogravimétricas para os filmes de PVDF puro, amostras C1 e C2, e para os filmes de compósitos de PVDF/KDP, P0,5; P1; P3 e P4. 57
- 4.15 (a) Capacitor de placas paralelas constituído de PVDF/KDP como camada ativa. (b) Esquema da montagem usada para obtenção das medidas elétricas. ... 58
- 4.16 Para as amostras de PVDF puro - C1 e hidratado-C2, e de compósitos de PVDF/KDP (P0,5; P1; P3; P4 e P5) constituídas, respectivamente, de 0,5; 1,0; 3,0; 4,0 e 5,0, em % p/p de KDP, são mostradas as curvas (a) da condutividade AC versus frequência (1,0 KHz a 1,0 MHz); (b) as condutividades AC das amostras à temperatura ambiente e à frequência de 1,0 KHz versus teor de KDP nas mesmas amostras. 59
- 4.17 (a) Constante dielétrica ε versus frequência f em amostras de PVDF puro (C1) e de compósitos de PVDF hidratados e acrescidos de: 0,0 % p/p de KDP (C2); 0,5 % p/p de KDP (P0,5), 1,0 % p/p de KDP (P1); 3,0 % p/p de KDP (P3), 4,0 % p/p de KDP (P4) e 0,0 % p/p de KDP (P5). (b) Relação entre a constante dielétrica e o teor de KDP, à temperatura ambiente e frequência de 1,0 kHz , nas amostras de compósitos de PVDF/KDP. 61
- 4.18 Fator de perda dielétrica das amostras de PVDF puro (C1) e de compósitos hidratados de PVDF/KDP compostos de 0,0 % p/p de KDP (C2), 0,5 % p/p de KDP (P0,5), 1,0 % p/p de KDP (P1), 3,0 % p/p de KDP (P3), 4,0 % p/p de KDP (P4) e 5,0 % p/p de KDP (P5). 62

Lista de Tabelas

2.1	Principais informações cristalográficas do KDP à temperatura ambiente.....	16
4.1	Média das espessuras, e respectivos desvios padrões, das amostras de filmes constituídos de PVDF puro (C1) e dos compósitos de PVDF/KDP, C2, P0,5, P1, P3, P4, P5 e P7, compostos respectivamente de 0; 0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 7,0% p/p de KDP.	39
4.2	Os picos de fase α e β relativos ao PVDF são associados aos ângulos de Bragg e aos planos cristalinos.	44
4.3	Tamanho aparente dos grãos de KDP presentes nas amostras de compósitos de PVDF/KDP.	48
4.4	Modos vibracionais das fases cristalinas do PVDF no infravermelho e suas assinaturas.	51
4.5	Frações de fases cristalinas alfa e beta presentes nas amostras de compósitos de PVDF/KDP.	54
4.6	Valores da temperatura de fusão (T_m) e das variações de entalpia ΔH_m observadas para as amostras de filmes C1, C2, P0,5, P1, P3, P4, P5 e P7.	55

Lista de Símbolos

A_α	Absorbância máxima no pico de fase α	
A_β	Absorbância máxima no pico de fase β	
A	Area de secção transversal	$[m^2]$
A.C.	Corrente alternada	$[A]$
C	Capacitância	$[F]$
C	Constante de Scherrer	
C	Constante elástica	$[N/m]$
\vec{D}	Deslocamento elétrico	$[C/m^2]$
D_{hkl}	Distância interplanar dos planos cujos índices de Miller são hkl	
e	Constante de stress	$[N]$
F_α	Fração de fase α , em relação à fase β	
F_β	Fração de fase β , em relação à fase α	
FWHM	Largura à meia altura do pico de maior intensidade	
G	Condutância elétrica	$[S]$
K_α	Constante de absorção na fase α	$[cm^2 \cdot mol^{-1}]$
K_β	Constante de absorção na fase β	$[cm^2 \cdot mol^{-1}]$
L	Distância entre as placas do capacitor	$[m]$
q	Carga elétrica	$[C]$
R_0	Raio iônico médio	$[Å]$
\vec{S}	Tensão longitudinal	$[N]$
$\tan \delta$	Fator de perda dielétrica	
\vec{T}	Tensão mecânica	$[N]$
ΔH_f	Varição da entalpia durante a fusão	$[J/g]$
ΔH_{100}	Varição de entalpia de referência	$[J/g]$
ϵ	Permissividade elétrica	$[F/m]$
ϵ'	Parte real da permissividade elétrica	$[F/m]$
ϵ''	Parte imaginária da permissividade elétrica	$[F/m]$
σ	Condutividade elétrica	$[S/cm]$
θ	Angulo de difração de Bragg	$[^\circ]$
λ	Comprimento de onda	$[Å]$
$\vec{\mu}$	Momento de dipolo	$[C \cdot m]$
χ_c	Grau de cristalinidade	$[\%]$

Siglas

ADP	Dihidrogenofosfato de amônio.
CT-FE	Clorofluoretileno.
DMAc	N, N dimetilacetamida.
DMF	N, N dimetilformamida.
DRX	Difração de raios X.
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória.
DTG	Termogravimetria Diferencial.
EDS	Espetroscopia de raios X por dispersão em energia.
FEP	Hexafluoretileno.
FT-IR	Espetroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.
GO	Óxido de grafeno.
HFP	Hexafluoropropeno.
KDP	Dihidrogenofosfato de potássio.
LBL	Camada por camada (<i>Layer-by-layer</i>).
MEMS	Sistemas microeletromecânicos.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
MKP	Fosfato de potássio monobásico.
PT	Titanato de chumbo.
PVDF	Poli (fluoreto de vinilideno).
PZT	Titanato zirconato de chumbo.
Tg	Temperatura de transição vítrea.
TGA	Análise Termogravimétrica.

T_m	Temperatura de fusão.
TrFE	Trifluoroetileno.
VDF	Fluoreto de vinilideno.

1

INTRODUÇÃO

“Se, a princípio, a ideia não é absurda, então não há esperança para ela.”

Albert Einstein

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Os materiais orgânicos tornaram-se um dos focos da eletrônica desde os anos 80, quando as tecnologias eram ainda totalmente baseadas em materiais inorgânicos. Merecido destaque se dá à descoberta dos fulerenos [10], a primeira dentre as novas formas alotrópicas do carbono. Essa descoberta rendeu o Prêmio Nobel de Química de 1.996 aos químicos H. Kroto, R. Curl e R. Smalley. Em seguida, a descoberta da condutividade em polímeros deu ao físico A. Heeger e aos químicos A. G. MacDiarmid e H. Shirakawa o prêmio Nobel de Química em 2.000, pelos estudos com poliacetileno [11]. Destaque também se dá à descoberta do grafeno [12], que convergiu no Prêmio Nobel de Física de 2.010, concedido aos físicos A. Geim e K. Novoselov. Tais acontecimentos não só atestam o nascimento da nanotecnologia como, mais especificamente, assinalam um viés da eletrônica, conhecido como Eletrônica Orgânica ou Eletrônica Flexível.

Antes conhecidos apenas pelas suas propriedades isolantes, os orgânicos são hoje também conhecidos pelas suas propriedades condutivas e semicondutivas, como é o caso do poliacetileno e da polianilina. Em uma subclasse dos chamados polímeros dielétricos concentram-se polímeros com potencial piezoelétrico, piroelétrico e ferroelétrico. Polímeros condutores (ou polímeros conjugados) e também dielétricos são utilizados conforme atendem aos requisitos de interesse. Posteriormente, vários pesquisadores se dedicaram ao desenvolvimento de blendas e de compósitos desses materiais sob pretexto de aumentar o desempenho de camadas eletroativas em dispositivos eletrônicos como sensores, atuadores e supercapacitores. Assim, buscam-se combinações de propriedades de dois ou mais materiais, ora reforçando características desejáveis, ora inibindo características indesejáveis. Também é possível que essa combinação resulte em uma interação sinérgica, de modo a potencializar propriedades de interesse [13, 14]. Nanocompósitos dielétricos são materiais geralmente compostos de uma matriz polimérica e enchimentos inorgânicos / orgânicos capazes de reforçar as propriedades de ambos [8, 15]. Segundo essa tendência, a combinação desses dois elementos

proporciona propriedades dielétricas aprimoradas dependendo do tipo e da natureza das matrizes poliméricas, bem como dos seus devidos enchimentos [15].

Filmes de poli (fluoreto de vinilideno) - PVDF possuem grande potencial para aplicações em dispositivos microeletrônicos como transdutores e memórias não voláteis [16]. Essas propriedades eletroativas são cada vez mais importantes em aplicações como armazenamento de energia, dispositivos de válvulas giratórias, biomedicina, sensores e andaimes inteligentes [17]. Vantagens aparecem quando a camada ativa desses dispositivos são constituídas por polímeros orgânicos uma vez que estes são mais flexíveis, mais leves e economicamente mais viáveis que os materiais tradicionalmente usados. A natureza plástica de um polímero permite a sua confecção em diversas formas e tamanhos. Um outro fator de interesse é que materiais orgânicos possuem relativa facilidade de processamento dado, em grande parte, pelo fato de serem de baixa reatividade química, se comparados aos materiais inorgânicos. Polímeros orgânicos produzem rejeitos menos tóxicos que as cerâmicas e, por isso, seus descartes contaminam menos o meio ambiente.

No entanto, o desempenho piezoelétrico do PVDF ainda é inferior ao das cerâmicas. Muitos estudiosos, acreditam poder melhorar o desempenho ferroelétrico, piroelétrico e piezoelétrico desse material por meio do ajuste de parâmetros. No tocante a esses parâmetros, destacam-se as pesquisas que buscam melhorar valores da permissividade dielétrica, da constante de perda dielétrica, do coeficiente piezoelétrico, da constante de tensão e até mesmo da sua impedância acústica. Uma interessante linha de pesquisa busca incorporar nanoenchimentos metálicos, sais inorgânicos e até mesmo materiais cerâmicos, como titanato zirconato de chumbo – PZT ($Pb(ZrTi)O_3$), titanato de chumbo – PT ($PbTiO_3$) e titanato de bário ($BaTiO_3$) à uma matriz de PVDF. Essas cerâmicas são os principais materiais ferroelétricos no entanto, a elevada perda dielétrica, a baixa tensão de ruptura e a baixa resistência destes materiais limitam o seu emprego no campo de armazenamento de energia [18, 19]. Em comparação, os materiais poliméricos orgânicos possuem coeficientes de perda dielétrica da ordem de 10^{-4} [18, 20], contra 10^{-3} das piezocerâmicas.

Uma grande variedade de copolímeros foi sintetizada pela incorporação de PVDF com trifluoroetileno (Tr-FE), hexafluoropropileno (FEP), clorotrifluoretileno (CT-FE) ou outros. O principal copolímero do PVDF é o trifluoro etileno (TrFE) [17]. Poli (fluoreto de vinilideno-co-hexafluoro propeno) P(VDF - HFP) tem sido estudado principalmente para aplicações na área de eletrólitos de polímeros, tais como o uso em baterias de lítio recarregáveis e para a produção de membranas por vaporização organofílica [21, 22].

Uma outra proposta, com o objetivo de induzir a formação de fase β a partir da fase α , é a mistura entre PVDF e óxido de grafeno (GO) [8, 18, 23, 24]. Avaliam-se as condições

de processamento das diferentes fases do material. Os resultados mostraram que a adição de GO aumenta notavelmente a condutividade elétrica dos compósitos. A inclusão de óxido de grafeno, reduzido ou não, ao PVDF impacta também em alterações de suas propriedades mecânicas.

No presente estudo, prepararam-se membranas híbridas de PVDF preenchidas com cristais de dihidrogenofosfato de potássio - KDP. O KDP é um sal inorgânico e também piezoelétrico à temperatura ambiente. Assim como o PVDF, o KDP possui a vantagem de apresentar, relativamente às cerâmicas, baixo potencial tóxico e facilidade de processamento. Propõe-se investigar a possibilidade de interação cooperativa entre PVDF e KDP. Atenta-se ao fato de não haver relatos de que essa mistura tenha sido tentada anteriormente.

A idealização deste novo material, no entanto, esbarrou inicialmente na incompatibilidade entre os solventes comumente utilizados; o PVDF é solúvel em solventes orgânicos como dimetilformamida (DMF) ou dimetilacetamida (DMAc) [9, 25, 26] enquanto o KDP é solúvel em água. Como alternativa, prepararam-se misturas de água e DMF para dissolver KDP em PVDF. Optou-se por utilizar quantidades relativamente grandes de água para garantir uma boa dissolução do KDP. Os filmes assim propostos foram produzidos por derramamento das soluções em placas de petri e posterior secagem em estufa. O tempo e a temperatura de cozimento foram ajustados de modo a coincidir com aqueles utilizados na obtenção de filmes de PVDF cristalizados na fase β .

1.2 JUSTIFICATIVA

Assim como as piezocerâmicas, filmes de PVDF podem ser piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos, requisitos interessantes em materiais a serem utilizados como camada ativa em dispositivos eletrônicos como atuadores, sensores, supercapacitores e transdutores em geral. Materiais plásticos apresentam as vantagens em relação aos inorgânicos tradicionais uma vez que são mais leves e flexíveis. O PVDF é moldável em diversas formas. Li Ming e colaboradores [27, 28], relataram o uso de materiais baseados em PVDF como um modelo para apoiar e combinar as novas células nervosas e a matriz extracelular, respectivamente [29]. Apesar de o PVDF ser o mais importante polímero piezoelétrico que se conhece, o seu desempenho é notavelmente inferior ao das piezocerâmicas.

Por isso, muitos pesquisadores se dedicam atualmente à preparação de blendas e compósitos de PVDF com o intuito de reforçar características elétricas e mecânicas do polímero. Muitos desses trabalhos buscam melhorar características como o módulo de elasticidade

de Young, a constante elástica, a sua condutividade elétrica, a permissividade elétrica e a constante piezoelétrica. Há vários relatos de estudos em que, nele, se incorporam nanoenchimentos metálicos [30, 31] ou cerâmicos [32, 33, 34, 35], como nanopartículas de ouro ou de titanato zirconato de chumbo (PZT). A mistura de PVDF a óxido de grafeno (GO) ou a um copolímero (o trifluoroetileno - TrFE é o de maior destaque), com o intuito de induzir a formação da fase ferroelétrica β , sem necessidade de orientação mecânica [18, 36, 37].

Até o momento, não se conhecem relatos de pesquisas envolvendo uma mistura de PVDF e KDP. O KDP é um sal inorgânico bastante conhecido por ser piezoelétrico à temperatura ambiente e pelas suas aplicações em óptica não linear. É possível que a combinação de PVDF e KDP aprimore as propriedades dielétricas do material, comparado ao PVDF puro. A interação sinérgica de ambos poderia resultar em aumento de desempenho de dispositivos piezoelétricos e ferroelétricos. Este trabalho propõe uma metodologia experimental para a preparação de misturas de PVDF e KDP e também avalia a interação do compósito resultante do ponto de vista morfológico, estrutural e elétrico. Amostras de compósitos de PVDF e KDP, na forma de filmes espessos não polarizadas por campo externo, foram submetidas às análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), difração de raios X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial exploratória (DSC). Por fim, foram confeccionados capacitores com as amostras de nanocompósitos de PVDF/KDP, com o objetivo de avaliar o seu comportamento elétrico.

1.3 OBJETIVO GERAL

O presente estudo objetiva o desenvolvimento de uma metodologia de fabricação de filmes espessos de compósitos de PVDF/KDP, avaliando possíveis alterações das propriedades morfológicas, microestruturais e elétricas ocorridas na matriz polimérica de PVDF, decorrentes da adição do referido sal.

1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Visando, principalmente, avaliar o suposto sinergismo entre os componentes dos compósitos fabricados, buscou-se como estratégia:

1. Desenvolver e avaliar uma metodologia de preparo que viabilize a mistura entre PVDF

e KDP, tendo como desafio principal o fato de que o KDP é miscível em água e que o PVDF é miscível em dimetilformamida-DMF;

2. Investigar a influência de água e de KDP, em diferentes teores, na natureza das superfícies de filmes de PVDF/KDP;
3. Comprovar a presença de cristais de KDP como componente estrutural das matrizes;
4. Avaliar o efeito da presença de água e da presença de KDP na cristalinidade da matriz polimérica de PVDF;
5. Estimar, teoricamente, o diâmetro médio dos cristalitos de KDP, constantes nas amostras;
6. Identificar as conformações de PVDF presentes nos novos materiais de modo a determinar possíveis transições entre fases polimórficas apolar e polar;
7. Avaliar alterações do grau de cristalinidade das amostras, através de DSC.
8. Avaliar a estabilidade térmica do compósitos em relação ao do PVDF puro.
9. Determinar a condutividade elétrica de amostras constituídas de PVDF e KDP, influenciada pelos diferentes teores do sal, como função da frequência;
10. Determinar características capacitivas dos novos materiais, por meio de alterações de suas permissividades elétricas;
11. Caracterizar as perdas dielétricas dos capacitores confeccionados a partir dos novos materiais.

1.5 ESTRUTURA DA TESE

O presente trabalho foi dividido em capítulos:

- O Capítulo 1 é constituído da introdução, que contextualiza o tema e apresenta a situação-problema. Além disso, traz a justificativa, o objetivo geral e os objetivos específicos do trabalho.
- O Capítulo 2 traz uma revisão da literatura acerca do tema.

- O Capítulo 3 refere-se à metodologia da pesquisa desenvolvida em que se destacaram as descrições das técnicas empregadas na experimentação e na caracterização dos materiais propostos.
- O Capítulo 4 trata dos principais resultados obtidos das observações. Neste, buscou-se fundamentar discussões acerca dos resultados, pautadas em outras obras de reconhecido respeito científico.
- O Capítulo 5 apresenta as considerações finais, o que inclui a conclusão da pesquisa e as sugestões para desenvolvimento de estudos que possam complementá-la .

2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLI(FLUORETO DE VINILIDENO)-PVDF

O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um fluoropolímero termoplástico, semicristalino. A unidade estrutural do PVDF é $(-CH_2CF_2-)_n$ e está representada na Figura 2.1 (a). O PVDF é constituído de 2.000 unidades de repetição. Para produzir a polimerização, o monômero gasoso fluoreto de vinilideno (VDF) é adicionado a um radical livre para em sequência formar uma grande cadeia de radicais, até que se obtenha peso molecular de aproximadamente 10^5 g/mol . O pó de PVDF, mostrado na Figura 2.1 (b), possui característica esbranquiçada, é fino e é insolúvel em água. Possui baixa densidade ($1,78$ g/cm^3), temperatura de transição vítrea (T_g) próxima a $239K$ ($-35^\circ C$) e temperatura de fusão (T_m) igual a $458K$ ($185^\circ C$). Em 1.969, Kawai descobriu que o efeito piezoelétrico no PVDF poderia ser induzido por aplicação de um campo elétrico [1].

O homopolímero VDF contém 59,4 % em peso de flúor e 3,0 % em peso de átomos de hidrogênio, com 50 a 70 % de cristalinidade [38], dependendo das condições de preparação. O PVDF possui notável resistência química, grande estabilidade térmica e alta resistência mecânica. Além disso, possui excelente resistência ao envelhecimento e boa processabilidade [22, 39]. Além das propriedades físicas e químicas já citadas, o PVDF conjuga características próprias de materiais plásticos. Resumidamente, o PVDF é leve, flexível, é bom isolante térmico e elétrico, podendo ser moldado nas mais diversas formas. Do ponto de vista de aplicação tecnológica, isso é bastante vantajoso [8, 40]. As suas propriedades dielétricas e a sua insolubilidade em água decorrem da diferença de polaridade entre os grupos que se alternam na cadeia do polímero. Assim, o arranjo espacial dos grupos CH_2 e CF_2 ao longo das cadeias poliméricas, contribui para o surgimento de propriedades únicas. O PVDF é um material ferroelétrico e piezoelétrico, características típicas de algumas cerâmicas e de enorme interesse em aplicações em dispositivos de memórias não voláteis e microeletrônicos [16]. Ressalta-se que além das vantagens de ser material plástico (as cerâmicas são duras e quebradiças), o PVDF é um material mais barato do que os materiais cerâmicos. Ele exhibe excelente comportamento eletroativo, boa resistência química e estabilidade térmica [41, 42, 43].

A estrutura organizada de maior alcance em um polímero é o esferulito. O PVDF, em sua forma cristalina, possui formas lamelares esferulíticas [25, 44]. Trata-se de uma pilha de

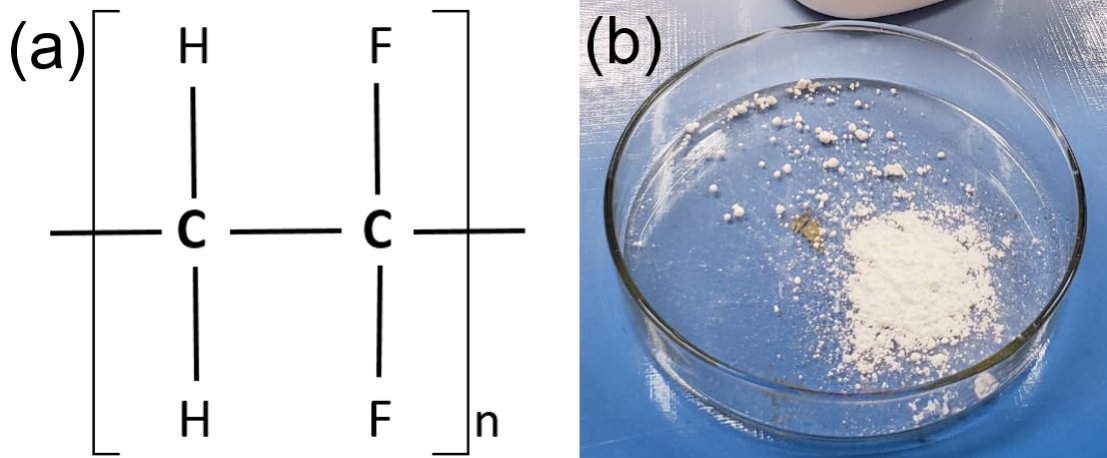


Figura 2.1: (a) Estrutura química do monômero de PVDF (adaptado de [1]); (b) pó de PVDF “in natura”.

lamelas em que ocorre alternância de camada de material amorfo e de material cristalino. O PVDF é um polimorfo, ou seja, pode se cristalizar em pelo menos cinco fases diferentes e conhecidas como α , β , γ , δ e ϵ . Cada uma dessas fases está relacionada com as diferentes conformações da cadeia polimérica. A fase α é apolar enquanto as outras são polares. A fase α tem sua importância em decorrência do fato de que, a partir dela, podem-se obter todas as outras fases. A fase β é a de maior interesse dos pesquisadores, devido ao fato de ser eletricamente mais ativa, implicando em maiores possibilidades de aplicações tecnológicas. O fato de o material apresentar polarização espontânea, de modo reversível, numa certa faixa de temperatura classifica-o como ferroelétrico. Por esse motivo, no próximo tópico far-se-á uma descrição mais aprofundada acerca das propriedades elétricas do mesmo.

2.1.1 Estrutura do PVDF

De um modo geral, cadeias poliméricas apresentam diferentes conformações dependendo se estas se encontram no estado sólido, fundido ou em solução. No estado fundido, o material é viscoso e suas moléculas possuem grande mobilidade. Como a energia é relativamente baixa, as moléculas enrolam-se de forma aleatória. No estado sólido, os polímeros podem ser amorfos ou semicristalinos. No estado sólido amorfo, a distribuição espacial das cadeias é aleatória enquanto no sólido semicristalino pode-se observar o arranjo ordenado das mesmas. Fisicamente, o arranjo das moléculas ocorre por imposição da “Minimização da Energia”. Materiais cristalinos apresentam ordenação de curto alcance. Em polímeros semicristalinos, apenas uma parte das cadeias apresenta ordenação de curto alcance. Porém, não existem polímeros 100% cristalinos. Existem regiões formadas por cadeias ordenadas conhecidas

como cristalitos. Os cristalitos são menores e contêm mais imperfeições se comparados aos conhecidos cristais. O grau de cristalinidade do polímero é o parâmetro que define estruturalmente a quantidade de cadeias espacialmente ordenadas.

Para explicar a cristalização de um polímero de estrutura simplificada, criou-se o modelo da micela franjada, assim denominada por Hermann [45] em 1936. Tal modelo está representado na Figura 2.2 (a). Segundo ele, os cristalitos são formados por segmentos de moléculas alinhadas paralelamente entre si. Uma mesma molécula pode inclusive fazer parte de vários outros cristalitos como também de regiões amorfas. Contudo, esse modelo é aplicado apenas a polímeros de estrutura simplificada (baixo grau de cristalinidade) e, em 1950, foram observados monocristais poliméricos (polímeros com alto grau de cristalinidade). Por isso foi criado o modelo das cadeias dobradas em que os monocristais eram tratados como placas finas denominadas lamelas [2, 46]. Numa lamela, as cadeias dobram-se sobre si mesmas. O modelo do cristalito é mostrado, em detalhes, na Figura 2.1 (b).

O PVDF é um polímero e, como já dito, apresenta cristalização esferulítica. As lamelas possuem espessura da ordem de 100 \AA [43] e crescem radialmente a partir de um centro em comum. A estrutura esferulítica de cada lamela típica possui aproximadamente 10 nm de espessura e $20 \text{ }\mu\text{m}$ de comprimento, dependendo das condições de cristalização. O material amorfo tem a característica de um líquido super-resfriado, com uma temperatura de transição vítrea, T_g , de aproximadamente -50°C e, como o comprimento das cadeias é da ordem de 100 vezes a espessura das lamelas, grande parte do material amorfo está provavelmente localizado entre as lamelas cristalinas adjacentes [47]. As regiões adjacentes às lamelas formam a fase amorfa, e nelas se concentram defeitos como finais de cadeia ou dobramentos irregulares.

Outro aspecto estrutural bastante importante é que o PVDF apresenta momentos de dipolos permanentes, aproximadamente perpendiculares às direções de suas cadeias. Essa presença de polaridade molecular decorre da alta eletronegatividade do flúor, somada ao arranjo espacial dos grupos CH_2 e CF_2 ao longo das cadeias. O raio de Van der Waals do flúor (F) vale $1,35 \text{ \AA}$, sendo levemente menor do que o do hidrogênio, que vale $2,0 \text{ \AA}$ [48]. Cada ligação entre C e F produz um momento de dipolo de $1,92 \text{ D}$ [48] e os diferentes arranjos conformacionais das cadeias definem diferentes polaridades. Cada um desses arranjos conformacionais da molécula de PVDF determina uma fase cristalina, conhecendo-se destas, pelo menos cinco. Essas fases polimórficas são conhecidas como fases alfa (α), beta (β), gama (γ), eta (η) e delta (δ).

As transições entre essas fases dependem do método de processamento, do tratamento térmico, de estiramento mecânico, de polarização elétrica, dentre outros fatores. Inclusive, é

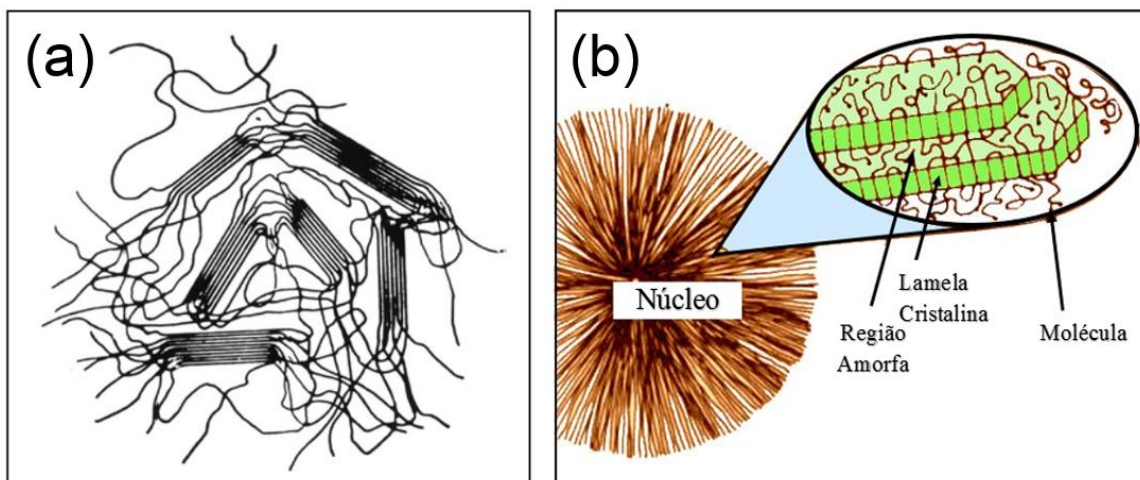


Figura 2.2: (a) Representação do modelo da micela franjada [2]. (b) Esquema da estrutura esferulítica e detalhes que mostram seus componentes cristalinos e não cristalinos. (Adaptado de [3])

possível produzir a transição diretamente da solução, por meio do controle de temperatura. Nos tópicos seguintes, discutem-se aspectos importantes das três fases cristalinas do PVDF de maior interesse para a ciência atual.

2.1.1.1 Fase cristalina alfa (α)

A fase α é a mais estável do ponto de vista termodinâmico e podem-se obter todas as outras fases cristalinas a partir dela. Ela é normalmente obtida pelo resfriamento do PVDF a partir do estado fundido. A cristalização da solução de PVDF em N, N (dimetilformamida) (DMF) ou N, N dimetilacetamida (DMAc) a temperaturas situadas entre 80°C e 120°C, resulta no favorecimento da conformação α . Nesta fase, como se vê na Figura 2.3 (a), as cadeias se apresentam em uma estrutura conformacional do tipo armchair trans-gauche-trans-gauche (TGTG'). Esse estado conformacional possui menor energia potencial que os demais, pois há maior afastamento entre os átomos de flúor ao longo da cadeia [47]. As esferas azuis representam átomos de hidrogênio, as verdes representam os átomos de carbono e os átomos de flúor são representados por esferas de cor vermelha.

A Figura 2.3 (b) ilustra o esquema da célula unitária do PVDF na fase α . A estrutura da célula unitária é ortorrômbica e possui parâmetros de rede $a = 4,98 \text{ \AA}$, $b = 9,64 \text{ \AA}$ e $c = 4,62 \text{ \AA}$ [49, 50, 51]. A densidade da célula é de $1,92 \text{ g/cm}^3$ [49]. A fase é apolar como consequência do espaçamento das cadeias na célula unitária, que produz polarizações opostas [47]. Percebe-se que, nesta conformação, os átomos de hidrogênio e de flúor estão loca-

lizados alternadamente em cada lado da cadeia, mas a célula unitária não possui polarização espontânea dado que a polaridade estrutural intrínseca é neutralizada como consequência do empacotamento antiparalelo da cadeia [52].

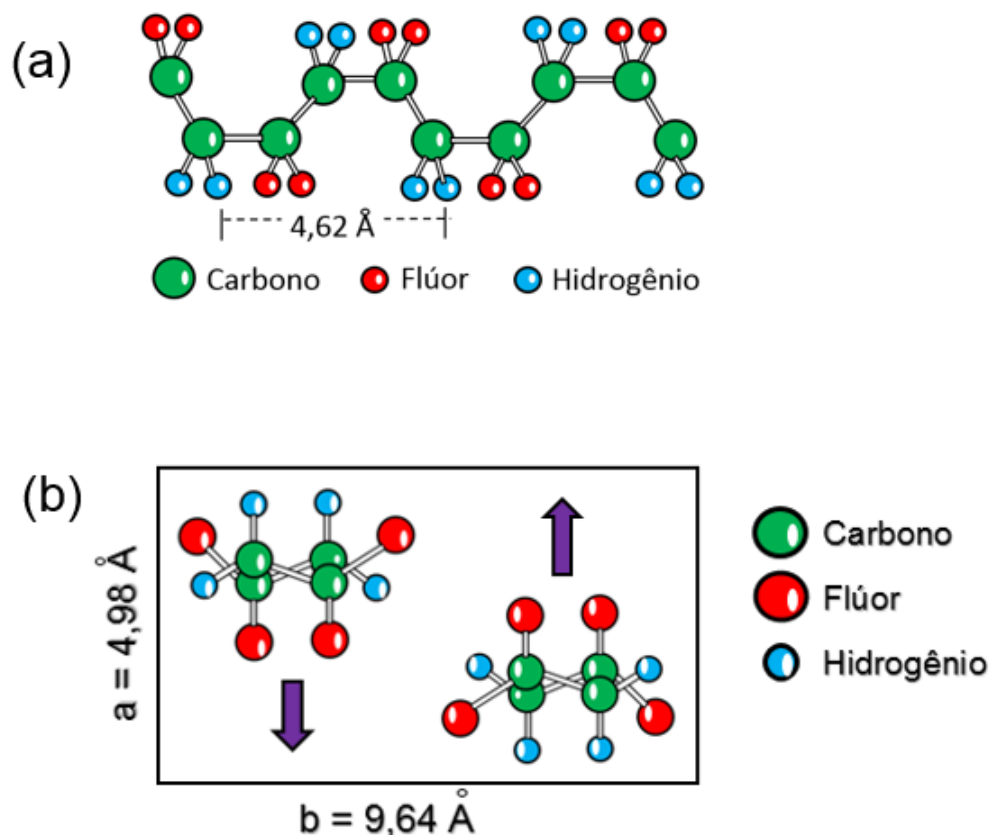


Figura 2.3: (a) Arranjo molecular do PVDF na fase α ; (b) célula unitária do PVDF na fase α .

2.1.1.2 Fase cristalina beta (β)

Como esta é a mais polar dentre as fases polimórficas, a fase β tornou-se também a mais atraente. A fase β é a fase cristalina do PVDF obtida pela cristalização a partir do fundido, em solução com DMF ou DMAc, à temperatura abaixo de 70°C . A estrutura conformacional da molécula nesta fase é do tipo zig-zag totalmente trans (TTTT), conforme ilustrado na Figura 2.4 (a). Assim como no caso da fase α , a célula unitária na fase β é formada por duas macromoléculas dispostas em uma estrutura ortorrômbica, como representado no esquema da Figura 2.4 (b). As dimensões dessa célula unitária são $a = 4,91 \text{ \AA}$, $b = 8,58 \text{ \AA}$ e $c = 2,56 \text{ \AA}$ [49, 50, 51]. Neste caso a densidade aumenta para $1,97 \text{ g/cm}^3$ [49]. Por ser polar, a fase β garante propriedades piezoelétricas, piezoelétricas e piezoresistivas muito interessantes do ponto de vista tecnológico.

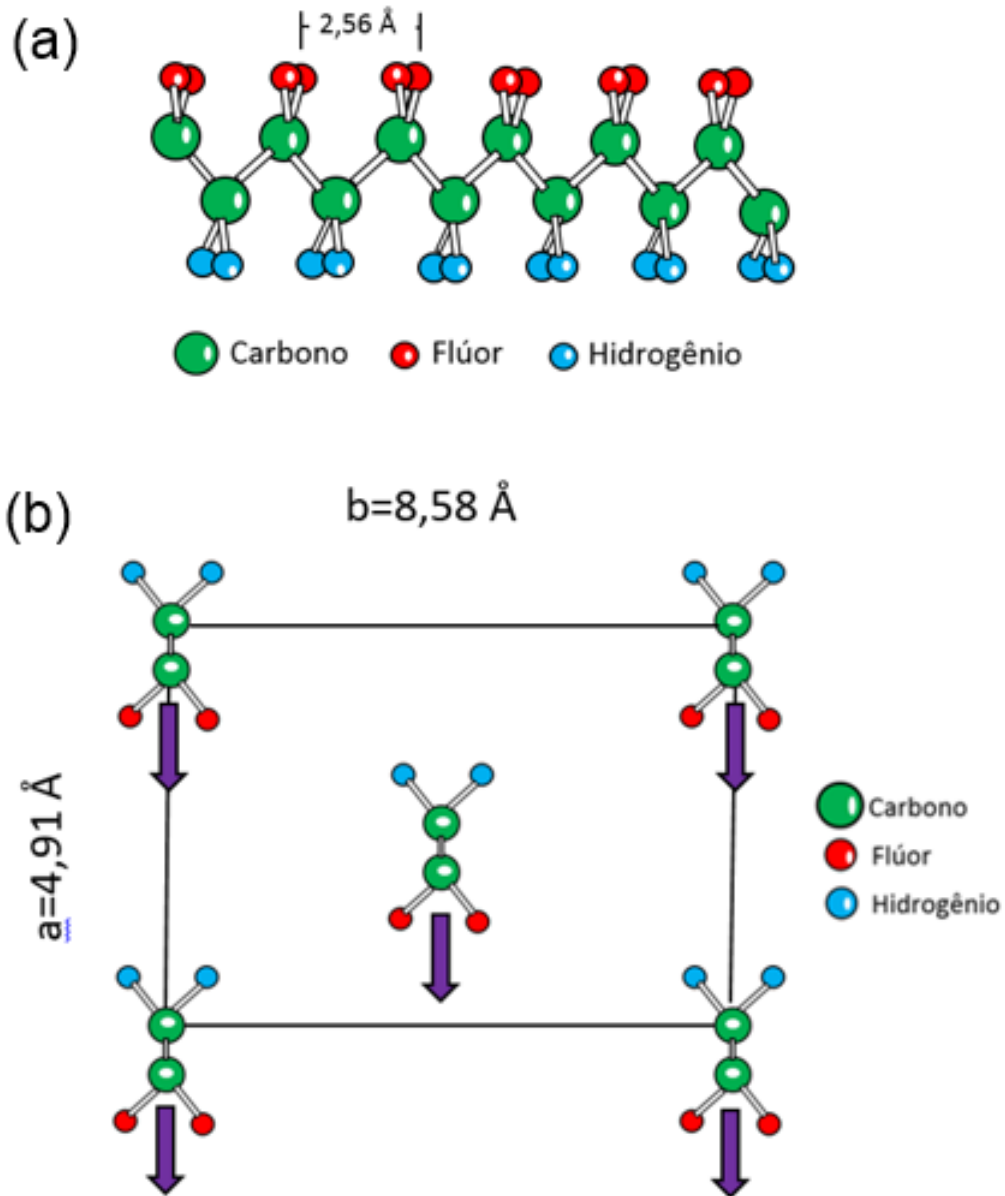


Figura 2.4: (a) Arranjo molecular do PVDF na fase β ; (b) célula unitária do PVDF na fase β .

2.1.1.2 Fase cristalina gama (γ)

A fase γ do PVDF pode ser obtida pela cristalização a partir do estado fundido, a temperaturas maiores do que 155°C . A forma γ , também é polar e pode ser produzida por cristalização por fusão em super-resfriamento extremamente baixo ou na presença de agente de nucleação especial [53, 54, 55]. Nesta fase o arranjo conformacional da cadeia é do tipo TTTGTTTG', conforme mostra a Figura 2.5 (a). A sua estrutura conformacional é monoclí-

nica, como mostrado na Figura 2.5 (b), e possui $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,58 \text{ \AA}$, $c = 9,23 \text{ \AA}$ e ângulo $\theta = 92,9^\circ$, como parâmetros de rede [49, 50, 51]. Esse arranjo geométrico confere certa polaridade à célula unitária, porém, menos significativa que a polaridade ocasionada pelo arranjo da fase β .

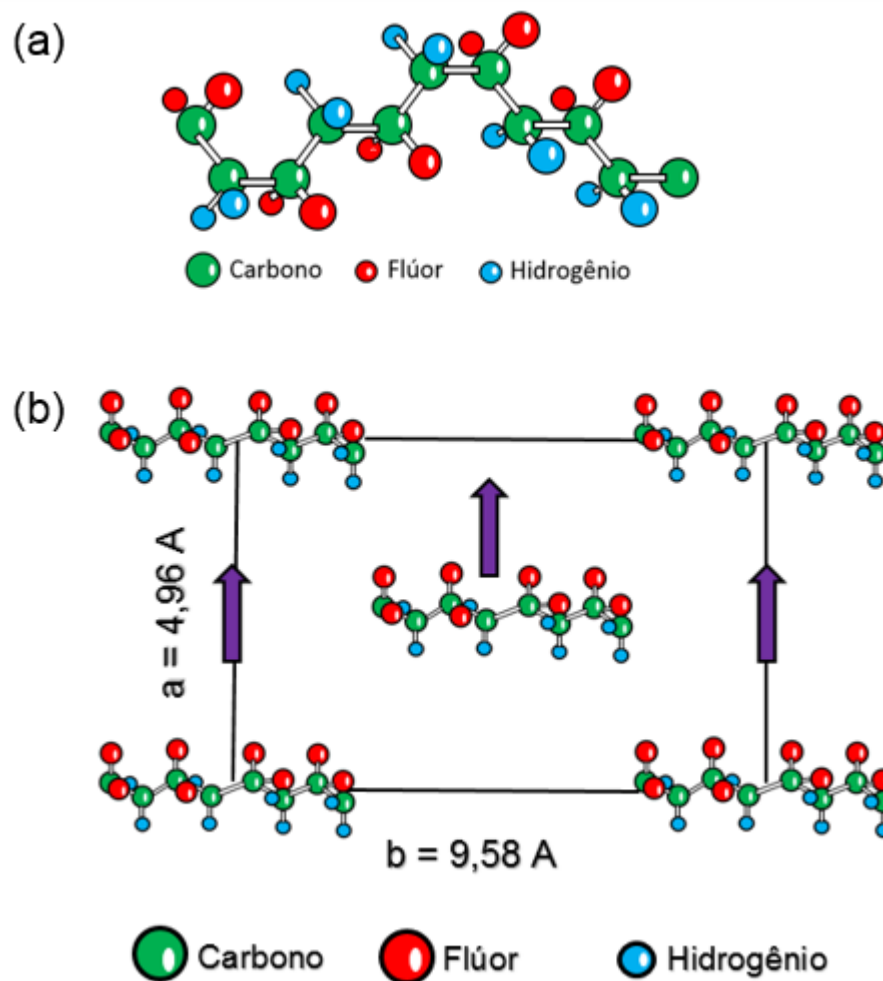


Figura 2.5: (a) Arranjo molecular do PVDF na fase γ ; (b) célula unitária do PVDF na fase γ .

2.2 DIHIDROGENOFOSFATO DE POTÁSSIO-KDP

O dihidrogenofosfato de Potássio (KDP), também conhecido como fosfato de potássio monobásico (MKP) tem sido alvo de intensos estudos por parte da comunidade científica, particularmente daqueles que se interessam pelas suas fascinantes propriedades anisotrópicas [56, 57, 58, 59].

No comércio, o KDP é conhecido pelo seu uso como fertilizante de plantas e como fungicida, sendo bastante comum no cultivo em estufas e hidroponia [60, 61]. Trata-se de uma importante fonte de potássio e sódio. O KDP é um sal inorgânico de fórmula química mínima KH_2PO_4 , cuja aparência é a de um pó branco como mostrado na Figura 2.6 (a). Sua fórmula estrutural encontra-se representada na Figura 2.6 (b). O cristal apresenta boa uniformidade óptica, sendo também fácil de ser cortado e polido. Além disso, apresenta ampla gama de transparências, alto limite de deterioração óptica e um custo de produção relativamente baixo [61, 62]. Sua massa molar é de $136,09 \text{ g/mol}$ e sua densidade é de $2,34 \text{ g/cm}^3$. É solúvel em água (22 g/100mL) e possui ponto de fusão de $235 \text{ }^\circ\text{C}$.

Muitas das propriedades do KDP estão associadas à sua anisotropia. Tais propriedades associadas a um sistema de ligação de hidrogênio conferem a esse cristal, atividades piezoelétricas, ferroelétricas, ópticas não-lineares e eletro-ópticas [62]. Os monocristais de KDP podem sofrer polimorfismos, ou seja, se apresentam em mais de uma forma ou estrutura cristalina. O sistema tem sido investigado durante a transição de fase estrutural responsável pela sua ferroeletricidade [63]. Cristais de dihidrogenofosfato, tanto o KDP quanto o ADP (dihidrogenofosfato de amônio) possuem alto teor de íons hidrogênio (prótons) em suas estruturas [56]. Os grupos $[\text{PO}_4]^{3-}$, são tetragonais, como mostrado na Figura 2.6 (c), e estão ligados entre si por ligações do tipo ligações de hidrogênio [4]. A molécula de KDP é representada na Figura 2.6 (d). À temperatura ambiente, os cristais de KDP possuem geometria tetraédrica, como mostra a Figura 2.7 (a), fase em que assume comportamento paraelétrico ou não polarizado. A Figura 2.7 (b) mostra a distribuição dos grupos PO_4 , ligados entre si pelas ligações de hidrogênio no cristal paraelétrico [5].

Apesar de não ser ferroelétrico à temperatura ambiente, o KDP é piezoelétrico. O cristal possui quatro moléculas por célula unitária. As dimensões da célula unitária deste cristal foram determinadas por J. West em 1.930 [64]. A aplicação de pressão uniaxial à estrutura do KDP foi estudada por Moreira et. al. [65]. O cristal de KDP possui duas constantes piezoelétricas, uma em d_{25} e a outra, mais forte, em d_{36} , com um valor de $69,6 \times 10^8 \text{ C/N}$ à temperatura de 20°C [66, 67]. Outras informações relevantes à estrutura tetragonal do KDP podem ser encontradas na Tabela 2.1.

O eixo z está na direção longa do cristal representado na Figura 2.7 (a). Os eixos x e y são normais às faces do prisma. Estes são eixos de dupla simetria. Uma vez que as propriedades dos cristais, cortadas normais a essas duas superfícies são idênticas, exceto pelo sinal, é uma questão de convenção definir qual será chamado de x ou de y [67]. Dois outros eixos diagonais, P_1 e P_2 , podem ser distinguidos por testes piezoelétricos, sendo P_1 , aquele ao longo do qual uma tensão positiva produz uma carga positiva na extremidade positiva (isto

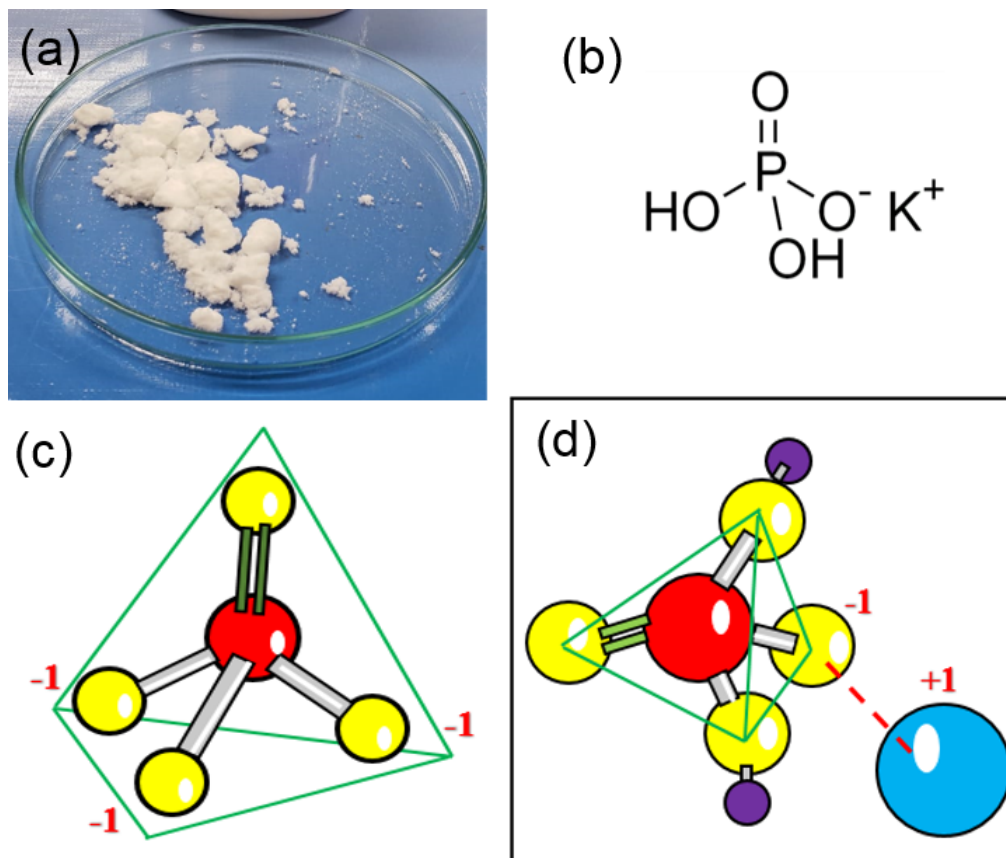


Figura 2.6: (a) cristais de KDP “in natura”; (b) Fórmula estrutural do KDP; (c) esquema da disposição tetraédrica do íon PO_4^{-3} , (d) representação da estrutura tridimensional da molécula de KDP. O átomo de fósforo é representado por esfera na cor vermelha, o de potássio na cor azul, os de oxigênio na cor amarela e os de hidrogênio na cor roxa.

é, na parte superior) do eixo z [67].

O KDP se polariza ao longo do eixo c cristalográfico. Suas propriedades ferroelétricas foram observadas, pela primeira vez, por Bush e Scherrer em 1.935 [68]. A ferroeletricidade só aparece à temperaturas abaixo de -150°C (ponto de Curie), fase em que o cristal assume geometria ortorrômbica, com oito moléculas por célula unitária. Obviamente, a simetria na fase ortorrômbica é menor do que na fase tetragonal. De acordo com o experimentado por Bacon [66], através da técnica de difração de nêutrons, a ferroeletricidade decorre do comportamento dos prótons nas ligações de hidrogênio que ligam os grupos PO_4 .

Enfim, cristais de dihidrogenofosfato, exibem excelente resposta óptica, ferroelétrica, piezoelétrica, eletro-óptica e não-linear [69]. Por isso, esses cristais são frequentemente utilizados para fabricar conversores de frequência e comutadores ópticos para sistemas laser de alta potência [70, 71].

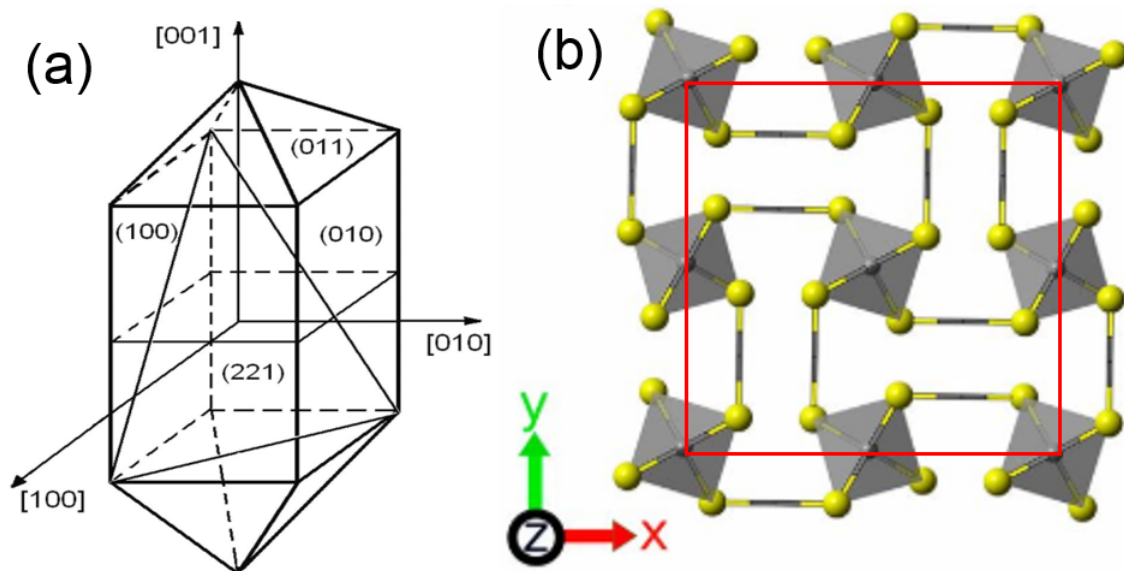


Figura 2.7: (a) Simetria do cristal de KDP na forma tetragonal [4]; (b) célula unitária do KDP e esquema das ligações dos tetraedros PO_4 numa estrutura tetragonal. Por efeito de simplicidade, os íons K^+ , não foram representados [5].

Tabela 2.1: Principais informações cristalográficas do KDP à temperatura ambiente.

INFORMAÇÕES CRISTALOGRAFICAS DO KDP	
Estrutura Cristalina	Tetragonal
Parâmetros de Rede	$a_0 = b_0 = 7,43 \text{ \AA}$ e $c_0 = 6,94 \text{ \AA}$
Volume da Célula Unitária	$v_0 = 384,77 \text{ \AA}^3$
Volume de uma Molécula	$v = 96,19 \text{ \AA}^3$
Número de Moléculas por Célula Unitária	$n = 4$
Raio Iônico Médio	$R_0 = 2,25 \text{ \AA}$
Grupo Espacial	$I\bar{4}2D$
Grupo Pontual	$42m$
Principais Faces	(100) e (010)

2.3 TAMANHO APARENTE DOS CRISTALITOS

O primeiro a investigar o efeito do tamanho limitado das partículas em padrões de difração de raios X foi o físico Paul Scherrer. Os resultados de suas pesquisas incluíam o que passou a ser conhecido como equação de Scherrer (2.1) [72]. Através dela e dos espectros de difração de raios X das amostras cristalinas é possível determinar o tamanho aparente médio dos cristais que constituem um material.

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.1)$$

onde, D_{hkl} é o tamanho médio dos domínios ordenados (diâmetro médio do cristalito), K é uma fator adimensional que depende da forma geométrica das partículas, λ é o comprimento de onda do raio X usado, θ é o ângulo de difração e β é a largura à metade da altura do pico de difração ($FWHM$), após subtração do alargamento da linha instrumental.

A Figura 2.8 mostra uma curva gaussiana típica. Nela, identificam-se a intensidade máximo do pico, I_M , a intensidade à meia altura do pico, $I_M/2$ e a largura do pico a meia altura ($FWHM$). Os ângulos θ_1 e θ_2 determinam os limites de $FWHM$.

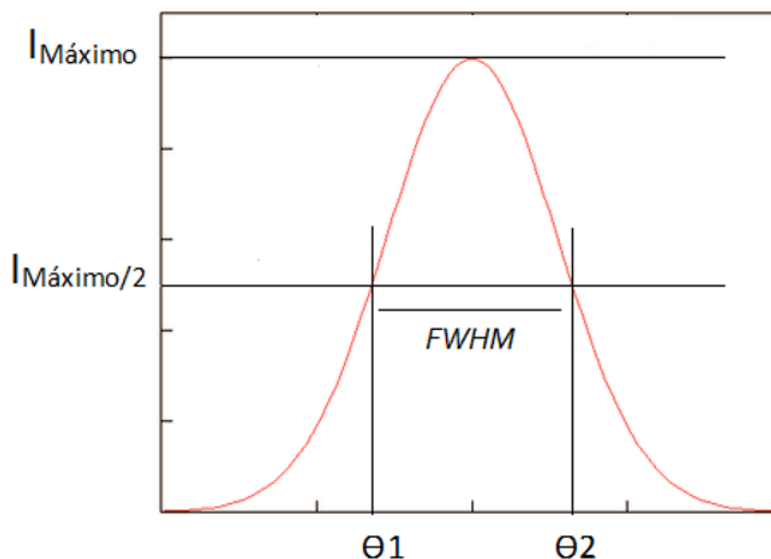


Figura 2.8: Esquema de uma curva gaussiana em que se identificam os parâmetros $FWHM$ e $\theta = \theta_2 - \theta_1$.

O valor do fator K é função da geometria da partícula. Quando não se conhece a geometria da partícula, muitas vezes admite-se a geometria esférica em que $K = 0,9$. Em materiais policristalinos, parâmetros físicos como tamanho, forma, composição química e orientação

cristalográfica podem ser diferentes. Esses parâmetros podem influenciar no valor fornecido pela equação de Scherrer.

Também são fatores determinantes do valor de D_{hkl} , a microdeformação da estrutura e as imperfeições da rede cristalina. O valor fornecido pela equação de Scherrer representa, por isso, o limite inferior do diâmetro da partícula. Além disso, a equação de Scherrer tem sua aplicabilidade limitada a grãos menores que aproximadamente $0,1\mu m$.

2.4 COMPORTAMENTO ELÉTRICO DOS MATERIAIS

2.4.1 Comportamento Dielétrico

Qualquer material quando submetido a um campo elétrico externo suficientemente alto pode ionizar-se e, a partir daí conduzir a corrente elétrica. Materiais dielétricos no entanto possuem energia de ionização relativamente alta. Por isso, para que se tornem condutores é necessário aplicar sobre eles um campo de ruptura denominado "rigidez dielétrica". Sob exposição a esse campo elétrico externo aplicado, os centros de cargas das nuvens eletrônicas nos átomos ou nas moléculas sofrem um deslocamento reversível. Esse fenômeno é conhecido pelo nome de "polarização dielétrica". A deformação da nuvem eletrônica faz com que as partículas do material se comportem como verdadeiros dipolos elétricos e gerem campos elétricos contrários àquele que os originou. A Figura 2.9 mostra a representação de duas cargas puntiformes. A seta em vermelho é o vetor momento de dipolo dessa configuração.

A polaridade de um sistema de cargas pontuais é caracterizada pelo seu momento de dipolo elétrico. O momento de dipolo para um par de cargas opostas, como mostrado na Figura 2.9, ambas de intensidade q , separadas de uma distância x é definida pela equação (2.2):

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{x} \quad (2.2)$$

onde $\vec{\mu}$ e \vec{x} são as grandezas vetoriais momento de dipolo elétrico e deslocamento, respectivamente.

Para uma distribuição contínua de cargas pontuais, o momento de dipolo $\vec{\mu}$ é definido pela integral da equação (2.3):

$$\vec{\mu} = \int \rho(\vec{x}) \cdot \vec{x} dx \quad (2.3)$$

contudo, nesse caso, q é substituído pela densidade de carga ρ .

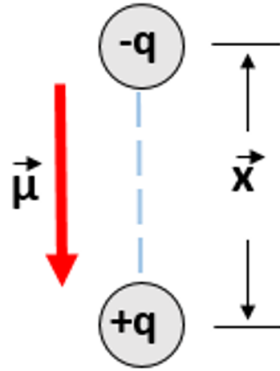


Figura 2.9: Representação de um dipolo elétrico [6].

A polaridade influencia as propriedades dielétricas do material. Um dado dielétrico é considerado polar quando o seu momento de dipolo é diferente de zero e, apolar quando o seu momento de dipolo é nulo. Polímeros também podem ser classificados como polares e não polares com base em seus momentos de dipolo médio [73, 74]. Em um polímero não polar, os momentos de dipolo individuais se anulam mutuamente devido à simetria e são, portanto, responsáveis pela menor constante dielétrica [8]. No entanto, em polímeros polares, os dipolos geralmente não se anulam, dando origem ao reforço de momentos dipolares individuais e exibindo comparativamente maior constante dielétrica do que polímeros não polares [8]. Por exemplo, na conformações trans do β -PVDF, os dipolos estão na mesma direção, dando origem ao seu comportamento polar [8].

Distinguem-se quatro tipos principais de polarizações em um material dielétrico: polarizações eletrônicas, iônicas, dipolares e interfaciais. A polarização eletrônica decorrente do deslocamento de nuvens eletrônicas em relação aos núcleos atômicos por efeito do campo aplicado está representada na Figura 2.10 (a). Este tipo de polarização é encontrado em todos os materiais dielétricos e existe somente enquanto houver um campo elétrico. A contribuição iônica, representada na Figura 2.10 (b) decorre da aplicação de um campo externo para separar cátions de ânions em sentidos opostos. A polarização por orientação dos dipolos permanentes resulta de uma rotação dos momentos de dipolos permanentes das moléculas na direção do campo aplicado, como representado na Figura 2.10 (c). Essa tendência de alinhamento é neutralizada pelas vibrações térmicas dos átomos, de tal forma que a polarização diminui com o aumento da temperatura [6]. É possível também que o acúmulo de cargas elétricas nas interfaces estruturais, possa produzir polarização. No entanto, a polarização interfacial é menos importante do ponto de vista prático.

A polarização total de uma substância é igual à soma vetorial das quatro polarizações,

conforme mostra a equação (2.4):

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_e + \vec{\mu}_i + \vec{\mu}_d + \vec{\mu}_{int} \quad (2.4)$$

em que $\vec{\mu}_e$, $\vec{\mu}_i$, $\vec{\mu}_d$ e $\vec{\mu}_{int}$ são os vetores dipolo elétrico referentes as polarizações eletrônica, iônica, dipolar e interfacial, respectivamente.

Com respeito à capacidade de polarização de um dielétrico, uma importante grandeza a ser considerada é a permissividade elétrica. Tal grandeza também descreve o comportamento do meio material quando sujeito ao campo externo. O meio é afetado mas também afeta o campo aplicado uma vez que a sua polarização se faz, em parte, no sentido de cancelar o campo externo. Usualmente, a permissividade elétrica de um dado meio é dada em relação à permissividade elétrica do vácuo e, nesse caso é conhecida como "permissividade relativa" ou "constante dielétrica" do meio. A constante dielétrica depende de parâmetros como a temperatura, a umidade e a frequência do campo externo aplicado. A constante dielétrica expressa a capacidade que dado meio possui de armazenar cargas elétricas e, por isso, é uma propriedade importante na engenharia de capacitores uma vez que influi na capacitância total do dispositivo. Em meios não lineares, a constante dielétrica também é função da intensidade do campo elétrico aplicado [8, 9].

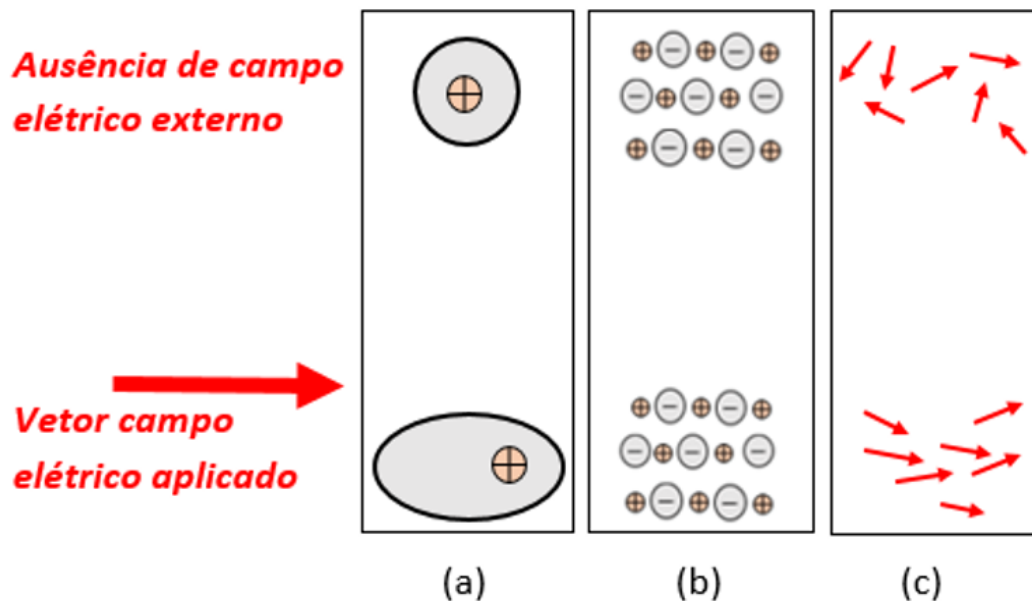


Figura 2.10: Representação esquemática da (a) polarização eletrônica [6], (b) polarização iônica [6], (c) polarização por orientação dos dipolos permanentes [6].

Outro parâmetro de interesse na engenharia de um dielétrico é a constante de perda dielétrica do material, uma vez que a polarização pode vir acompanhada de dissipação de calor.

Tais perdas surgem como consequência do atraso da polarização em relação às alterações do campo elétrico.

Particularmente em polímeros, a constante dielétrica depende da mobilidade da cadeia. Abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), o material se encontra rígido e as suas moléculas têm mobilidades nulas. Acima de T_g , o material atinge consistência borrachosa em que as suas moléculas adquirem mobilidades relativamente altas. Neste último caso, os dipolos se alinham com o campo aplicado.

Quando é aplicada uma tensão elétrica suficientemente alta, conhecida como tensão de ruptura, sobre um dielétrico, elétrons da banda de valência podem ser promovidos à banda de condução. O material passa então a conduzir a corrente elétrica. O valor dessa tensão de ruptura depende da espessura do dielétrico, sendo importante parâmetro a ser determinado na proposta de projetos envolvendo polarizações. No tópico seguinte serão discutidos os efeitos piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos. Os materiais que possuem essas propriedades também possuem constantes dielétricas não lineares com grandes magnitudes.

2.4.2 Piezoeletricidade

O efeito piezoelétrico direto foi descoberto por dois irmãos, os físicos Jacques e Pierre Curie, na França, em 1.880. Mais tarde, em 1.881, o físico G. Lipmann deduziu matematicamente o efeito piezoelétrico inverso, que logo foi confirmado, também pelos irmãos Curie.

O aparecimento das propriedades piezoelétrica, piroelétrica e ferroelétrica em alguns materiais está intimamente ligado à natureza de sua estrutura cristalina. É certo também que os três fenômenos estão intimamente relacionados entre si. Todo ferroelétrico é piroelétrico e, todo piroelétrico (e por conseguinte, todo ferroelétrico) é piezoelétrico. As recíprocas às afirmações não são verdadeiras, ou seja, nem todo piezoelétrico é piroelétrico e, tampouco, nem todo piezoelétrico é ferroelétrico.

A piezoeletricidade é um fenômeno que certos materiais cristalinos possuem de gerar carga elétrica em sua superfície por resposta a uma pressão mecânica. Em outras palavras, o material se polariza como consequência de uma deformação mecânica (efeito piezoelétrico direto). Em contrapartida, o material sofre deformação quando sobre ele é aplicada uma tensão elétrica, fenômeno conhecido como efeito piezoelétrico inverso. O efeito piezoelétrico é convenientemente utilizado em *MEMS* (Sistemas Microeletromecânicos) devido ao seu efeito reversível, permitindo a atuação integrada e a detecção de ressonância com o mesmo filme [75].

Todos os materiais que exibem esse fenômeno são materiais dielétricos. Além disso, é condição que o cristal seja não centrossimétrico pois, o efeito piezoelétrico tem origem justamente na anisotropia do material ou, em outras palavras, no fato da resposta ao estímulo aplicado não ser a mesma em todas as direções. Fisicamente, o efeito piezoelétrico direto é descrito pela equação (2.5):

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} + e \vec{S} \quad (2.5)$$

onde \vec{D} é o vetor deslocamento elétrico, \vec{E} é o vetor campo elétrico, \vec{S} é o vetor tensão longitudinal aplicada, ε é a constante dielétrica do material e e é a constante de stress.

A equação (2.6) é descritiva do efeito piezoelétrico inverso:

$$\vec{T} = c \cdot \vec{S} - e \cdot \vec{E} \quad (2.6)$$

\vec{T} é o vetor tensão mecânica e c é a constante elástica do material.

Em geral, a maioria dos materiais piezoelétricos conhecidos são inorgânicos [7, 76] devido a sua alta constante piezoelétrica. A maioria são materiais cerâmicos. Por efeito de simplicidade, consideremos o quartzo, que é um dos principais cristais piezoelétricos. A Figura 2.11 mostra a representação do esquema de polarização desse cristal. Na Figura 2.11 (a), em que o material não está sendo pressionado, a conformação da molécula é tal que os momentos de dipolos se cancelam mutuamente. A deformação na molécula, produzida pela aplicação de tensão mecânica, provoca o surgimento de um momento de dipolo não nulo. Na Figura 2.11 (b) é representado o vetor momento dipolar resultante pela seta na cor vermelha direcionada para baixo. A aplicação de uma compressão na mesma direção, representada na Figura 2.11 (c), produziria a inversão do vetor momento dipolar, que agora está voltada para cima. Portanto, se o material piezoelétrico é não polar, a polarização surgirá caso ele seja pressionado. Além do quartzo, outros materiais inorgânicos como o sal de Rochelle ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), o titanato de bário ($BaTiO_3$), o titanato zirconato de chumbo (PZT) e o KDP exibem essa propriedade.

Se no entanto o material piezoelétrico já possui polarização espontânea, esta sofrerá variações. A Figura 2.12 ilustra essa última situação, a partir da deformação da molécula do β - PVDF. Como se sabe, o β - PVDF possui polarização espontânea mesmo na ausência de campo elétrico, uma vez que a eletronegatividade de átomos de flúor são maiores que a dos átomos de hidrogênio. Isso faz com que se defina um momento dipolar resultante na direção representada na Figura 2.12 (a). Com a aplicação de tensões como representado na Figura

2.12 (b) ou compressões mecânicas, Figura 2.12 (c), esse momento dipolar é então perturbado. Sob esse contexto, a piezoelectricidade foi explicada pela assimetria da polarização iônica.

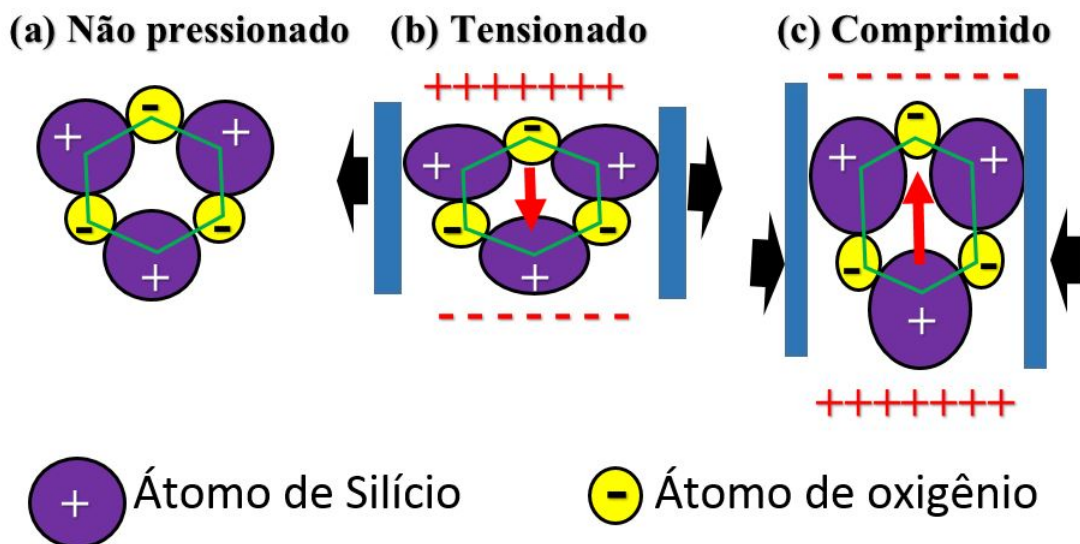


Figura 2.11: Mecanismo do efeito piezoelétrico direto no quartzo. (adaptado de[7]).

2.4.3 Ferroeletricidade

Já foi explicitado no tópico 2.4.2 deste capítulo que fenômenos piezoelétricos e ferroelétricos estão correlacionados. Para exibir piezoelectricidade, o cristal não pode ter um centro de simetria de cargas elétricas. Alguns desses materiais piezoelétricos não possuem polarização espontânea mas esta polarização é induzida através de deformação. Esta é a situação em que ocorre a conversão de energia mecânica em energia elétrica. Outros materiais apresentam polarização espontânea não nula e a aplicação de tensão mecânica produz alterações na magnitude e na direção do vetor polarização.

Os piezoelétricos que já são polarizados, independentemente da aplicação de campo externo, são conhecidos como piroelétricos. Essa polarização é muito intensa. Uma vez que o grau de polarização se altera sensivelmente com a temperatura, é possível provocar a transformação de calor em energia elétrica e vice-versa. A alteração da polarização com a temperatura no entanto é temporária; ela desaparece após um tempo de relaxação dielétrica. A turmalina ($Na(Mg, Fe, Li, Mn, Al)_3Al_6(BO_3)_3Si_6 \cdot O_{18}(OH, F)_4$) é um exemplo de piroelétrico inorgânico, enquanto o PVDF é um piroelétrico orgânico.

Em alguns piroelétricos, o momento de dipolo pode ser invertido pela ação de um campo externo. Nestes, os dipolos permanentes se orientam espontaneamente formando domínios

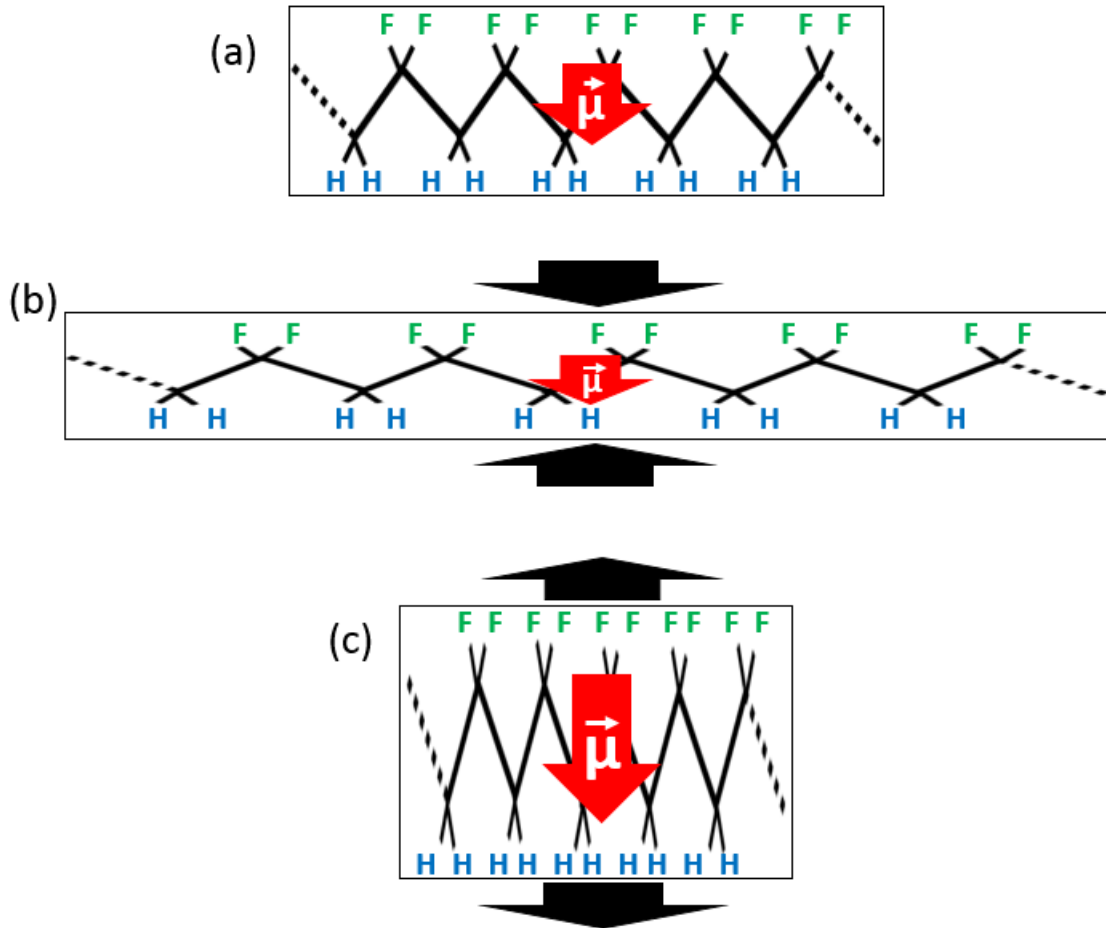


Figura 2.12: Esquema representativo do efeito piezoelétrico direto no PVDF. (a) Molécula não sujeita à deformação; (b) molécula comprimida; (c) molécula distendida.

com polarização não nula. Por analogia aos materiais ferromagnéticos, esses são chamados de ferroelétricos. Ferroelétricos também são caracterizados por possuírem um ponto de Curie, ou seja, uma temperatura limite que, se ultrapassada, faz com que o material perca suas propriedades ferroelétricas. Nessa temperatura o material passa por uma transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica. Outras características comuns ao ferromagnéticos é que ferroelétricos também apresentam histerese elétrica e constante dielétrica relativamente elevadas.

Dielétricos são classificados como dielétricos lineares e dielétricos não lineares [77]. Os dielétricos lineares não contêm dipolos permanentes e o deslocamento dielétrico varia linearmente com o campo com polarizações remanescentes nulas, de modo a obedecerem a equação (2.7):

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} \quad (2.7)$$

em que \vec{D} é o vetor deslocamento linear, \vec{E} é a intensidade do vetor campo elétrico e ε é a permissividade ($\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$). A constante dielétrica é constante se o dielétrico for linear e é função do campo elétrico, se o dielétrico for não linear [78].

Quando conveniente, a equação (2.7) pode ser escrita na forma tensorial mostrada na equação (2.8):

$$\begin{bmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \varepsilon_{r11} & \varepsilon_{r12} & \varepsilon_{r13} \\ \varepsilon_{r21} & \varepsilon_{r22} & \varepsilon_{r23} \\ \varepsilon_{r31} & \varepsilon_{r32} & \varepsilon_{r33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

Observa-se que o deslocamento dielétrico e a intensidade do campo elétrico, ambos determinados em termos das coordenadas x , y e z , são tensores de primeira ordem e resultam em tensores de segunda ordem, neste caso, na constante dielétrica. No entanto, sendo o meio isotrópico, ε passa a ser de ordem zero e representável por um escalar. Os elementos contidos nessas matrizes são números complexos, conforme mostra a equação (2.9). A parte imaginária da equação (2.9) se associa à energia perdida por ocasião do deslocamento das cargas elétricas. O parâmetro utilizado para estimar a perda dielétrica é o fator de perda dielétrica, conforme mostra a equação (2.10):

$$\varepsilon_r = (\varepsilon' - j\varepsilon'') \quad (2.9)$$

$$\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (2.10)$$

em que ε' é a parte real e ε'' é a parte imaginária da constante dielétrica. δ é o ângulo de dissipação do material.

Apesar do nome constante dielétrica, ε_r varia com o material, com o campo elétrico aplicado, com a frequência de polarização, com a temperatura, com a pressão e com outras tantas variáveis. A variação de ε_r com a frequência, por exemplo, depende do tipo de ligação química (iônica ou covalente) que predomina no material.

\vec{D} representa a densidade total de carga induzida pelo campo elétrico \vec{E} [9]. A relação entre a polarização elétrica e o campo elétrico, não é linear, o que significa que a susceptibilidade elétrica não é constante. Como se sabe, a susceptibilidade elétrica determina a permissividade elétrica do dielétrico, uma vez que mede a facilidade com que este se polariza em resposta à aplicação de um campo.

A Figura 2.13 mostra as curvas $D \times E$ características de materiais ferroelétricos, paraelétricos e dielétricos lineares. A curva de histerese vista na figura 2.13 (a) é ampla devida à existência de grande polarização espontânea [9]. A Figura 2.13 (d) mostra a formação dos domínios, característica dos ferroelétricos. A paraeletricidade, assim como a ferroeletricidade, refere-se à capacidade dos materiais polares com dipolos permanentes de se polarizarem sob um campo elétrico; no entanto essa polarização desaparece rapidamente com a remoção do campo aplicado [79, 80]. A curva para esses materiais é mostrada na Figura 2.13 (b). Polímeros paraelétricos contêm dipolos permanentes, mas a formação de domínios apenas ocorre quando esses estão expostos a um campo elétrico adequado [9]. A Figura 2.13 (e) mostra a formação de domínios em um material paraelétrico, durante a aplicação de campo elétrico. A Figura 2.13 (c) mostra a curva para dielétricos lineares conforme exige a equação (2.7). A Figura 2.13 (f) ilustra a ausência de dipolos elétricos e de domínio ferroelétrico nos dielétricos lineares.

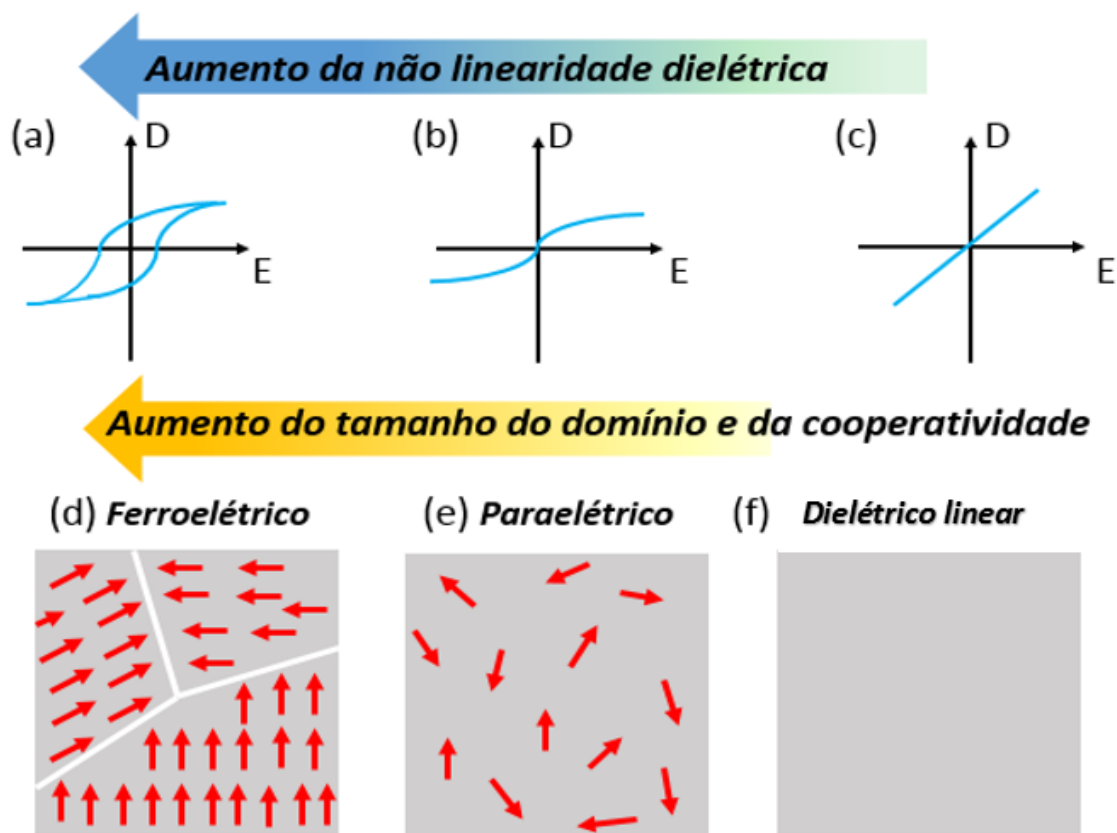


Figura 2.13: Esquemas das curvas de histerese para (a) material ferroelétrico, (b) paraelétrico e (c) dielétrico linear. De (c) a (a), a não linearidade dielétrica aumenta gradualmente. Os painéis inferiores ilustram as estruturas de domínio ferroelétrico representativas de materiais (d) ferroelétrico, (e) paraelétrico, (f) dielétrico linear. (Adaptado de [8, 9])

Ferroelétricos devem ser compreendidos como um subgrupo dos piroelétricos e os piroelétricos, como um subgrupo dos piezoelétricos [52, 81]. Em particular, os materiais ferroelétricos possuem polarização espontânea em determinada faixa de temperatura. Mas também é condição que esta polarização possa ser invertida por aplicação de um campo elétrico externo, processo conhecido por chaveamento ferroelétrico. A combinação única de propriedades dielétricas, piroelétricas, piezoelétricas e também ópticas coloca os ferroelétricos entre os grupos mais importantes de materiais eletrônicos, atraentes para uma variedade de aplicações da microeletrônica [82, 83].

2.5 CRISTALIZAÇÃO POR CONTROLE DA TEMPERATURA DE COZIMENTO E DE SECAGEM DA SOLUÇÃO

A temperatura, a umidade relativa e as composições dos solventes são críticas na determinação da morfologia final de um filme [84]. A cristalização do PVDF por solução em DMF ou em DMAc pode induzir a formação de uma mistura de todas as fases cristalinas (α , β ou γ), sendo que o controle da temperatura e do tempo de cozimento da mistura determinam o predomínio de uma delas. A fase β no PVDF a partir de solução em DMF é predominantemente obtida, a partir da fase α , mediante o cozimento sob temperaturas inferiores a 70°C; mas é importante promover a evaporação lenta do solvente [85, 86]. Aumentando-se a temperatura para valores acima de 70°C, até um limite máximo de 100°C, a formação de uma mistura de fases é induzida. Acima de 150°C, a formação de fase γ começa a se formar [87].

2.6 DEPOSIÇÃO DE FILMES POR DERRAMAMENTO DE SOLUÇÃO

A boa qualidade de um filme requer técnicas de processamento que assegurem a uniformidade de características como espessura, composição e estrutura química, dentre outras. Muitos pesquisadores tem se dedicado ao desenvolvimento de novas técnicas de fabricação ou de aperfeiçoamento das técnicas já existentes [9, 15, 48, 65, 84]. Essas técnicas se diferenciam pelo controle, custo, facilidade e pelo resultado produzido. Os métodos normalmente utilizados para deposição de soluções poliméricas são: derramamento (casting), revestimento por imersão (dip coating), centrifugação (spin coating), filmes de Langmuir-Blodgett (LB), automontagem (LBL). Destes, o método do derramamento da solução pode ser considerado

o mais rústico. Por essa técnica, a solução é derramada sobre um substrato sólido e o filme é formado após a evaporação do solvente. A espessura pode ser controlada através de ajustes de concentração do polímero na solução e da quantidade de solução derramada. Como desvantagem, obtém-se filmes da ordem de vários micrômetros de espessura, com pouco controle de uniformidade, se comparada às demais técnicas. O fato de ser muito simples e o baixo nível de desperdício da técnica justificam a sua implementação, além do fato de que, especificamente neste trabalho, busca-se obter filmes independentes do substrato.

2.7 CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E MICROESTRUTURAS DE FILMES POLIMÉRICOS

2.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com um microscópio eletrônico de varredura é possível investigar a superfície de uma amostra através da produção de imagens de alta resolução, produzida por um feixe de elétrons focalizado. Um feixe de elétrons primários é emitido por um filamento e é acelerado por alta tensão elétrica (geralmente entre 0 e 30V). Um sistema de bobinas promove a deflexão do feixe de elétrons que varre a amostra e interage com seus átomos, produzindo sinais. Os sinais, na forma de elétrons secundários, elétrons retro-espalhados ou fótons, contêm informações topográficas e são coletados por um detector. O detector, finalmente, transmite os sinais a uma tela que cria as imagens.

2.7.2 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)

A espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS ou EDX) é uma técnica analítica utilizada em análises de composição elementar de uma amostra. A identificação elementar é possível, pois, quando convenientemente excitado, cada elemento químico emite raios X característicos de sua estrutura atômica única.

2.7.3 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural que se conhece. Para que o fenômeno da difração possa ser observado, os átomos do material a ser observado precisam possuir espaçamento uniforme, ou seja, precisa apresentar estrutura cristalina. Os átomos fazem com que um feixe de raios X incidentes difrate em

várias direções. Por meio de medidas dos ângulos e das intensidades dos feixes difratados é possível determinar as posições médias dos átomos da amostra e suas respectivas ligações químicas. O esquema do fenômeno de difração é ilustrado através da Figura 2.14.

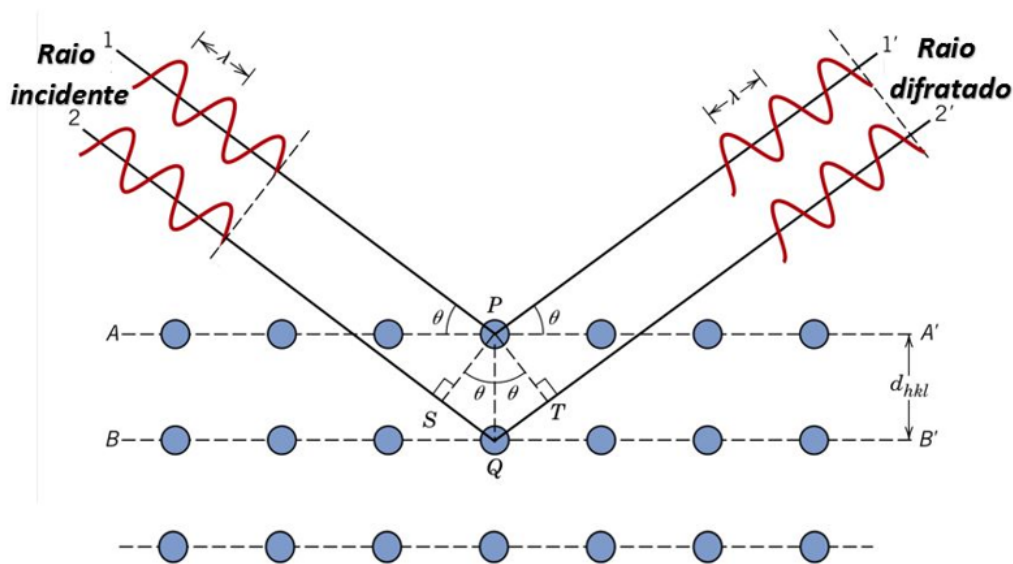


Figura 2.14: Esquema da difração de raios X em um cristal. [6]

Para ocorrência de difração é necessário que a diferença de caminho entre os raios que saem das duas fendas seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda da luz incidente. Essa condição é expressa através da equação (2.11), conhecida como Lei de Bragg[6]:

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (2.11)$$

onde, n é um número natural, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância entre os planos atômicos, θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

2.7.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica usada para obter espectros de absorção ou de transmissão, situados na região do infravermelho do espectro eletromagnético (na faixa média de 400 e 4.000 cm^{-1}), de uma amostra. Tal técnica se baseia na interação dessa radiação com os modos vibracionais das moléculas, produzindo variações no seu momento dipolar. Os modos vibracionais são frequências específicas relacionadas aos níveis de energia dessas moléculas. Assim, se não ocorrer variação do momento dipolar, a radiação não é absorvida pela molécula, não produzindo a vibração da ligação química.

Uma das grandes vantagens da espectroscopia de infravermelho é que praticamente qualquer amostra, em qualquer estado, pode ser estudada. Líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, gases e superfícies podem ser examinados com uma escolha criteriosa da técnica de amostragem. Como consequência da melhoria da instrumentação, uma variedade de novas técnicas sensíveis foi desenvolvida para examinar amostras anteriormente intratáveis [88].

Segundo a literatura [72, 89], a absorvância na banda 765 cm^{-1} , é característica de fase α enquanto a absorvância na banda 840 cm^{-1} é característica de fase β . A quantidade de fases cristalinas α e β podem ser estimadas por meio da fração de fase α em relação à fase β , F_α , e pela fração de fase β em relação à fase α , F_β , respectivamente. Para o cálculo dessas frações, adotam-se as equações (2.12) e (2.13):

$$F_\alpha = \frac{A_\alpha}{\frac{K_\alpha}{K_\beta} \cdot A_\beta + A_\alpha} \cdot 100\% \quad (2.12)$$

$$F_\beta = \frac{A_\beta}{\frac{K_\beta}{K_\alpha} \cdot A_\alpha + A_\beta} \cdot 100\% \quad (2.13)$$

onde $K_\alpha = 6,1 \times 10^4\text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ e $K_\beta = 7,7 \times 10^4\text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ são coeficientes de absorção nos comprimentos de onda 765 cm^{-1} e 840 cm^{-1} , nesta ordem. A é a absorvância máxima da banda de cada fase (α e β).

2.7.5 Análises Térmicas

Análises térmicas são comumente aplicadas em diversos estudos incluindo o desenvolvimento de ampla variedade de materiais. Pesquisas recentes indicaram que as curvas de termogravimetria podem ter características diferentes com base no estado de uma doença e, portanto, podem ser úteis como ferramenta de monitoramento e diagnóstico para algumas doenças [90]. Dentre as análises térmicas mais utilizadas encontram-se a termogravimetria (TGA), a termogravimetria derivada (DTG), a calorimetria diferencial exploratória (DSC) e a análise dinâmico-mecânica (DMA).

A TGA é importante para analisar a perda ou a agregação de massa em função da temperatura ou do tempo. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa de substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação (perda de umidade), oxidação, combustão, decomposição, etc. [46]. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é

uma das poucas técnicas que permitem a determinação direta dos valores de entalpia para reações de ligação e transições conformacionais em biomoléculas [91]. Ele fornece as informações termodinâmicas das biomoléculas que consistem em energia livre, entalpia e entropia de Gibbs de uma maneira direta que permite uma profunda compreensão da relação entre estrutura e função em biomoléculas, como o dobramento / desdobramento de proteínas e DNA e ligações de ligantes [91]. O equipamento de DSC mede a variação de energia entre a amostra e uma determinada referência em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Os eventos térmicos geram modificações nas curvas de DSC. As transições de primeira ordem apresentam variações de entalpia – endotérmica ou exotérmica – e dão origem à formação de picos. Durante uma transição de fase, a amostra absorve ou libera calor, alterando a temperatura de uma placa sob a amostra, e registrando curvas de entalpia no dispositivo. Assim, a composição de uma mistura pode ser identificada pela temperatura de transição do composto, por exemplo, através do pico endotérmico na temperatura de cristalização do material. O grau de cristalinidade em massa de uma amostra de PVDF puro pode ser determinada pela equação (2.14):

$$\Delta x_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100}} \cdot 100\% \quad (2.14)$$

onde, ΔH_f é a variação da entalpia de fusão da amostra (representada pela área sob a curva de transição de fusão); ΔH_{100} é a variação da entalpia de referência (entalpia de uma amostra hipotética, com 100% de cristalinidade).

Com base nos resultados obtidos a partir dos espectros FT-IR, podemos calcular a cristalinidade total para todas as amostras tomando $\Delta H_{100} = 93,07 \times F_\alpha + 103,40 \times F_\beta$ [16, 89], onde F_α e F_β são, respectivamente, as frações percentuais de fase α em relação à fase β e de fase β em relação à fase α ; valores estes obtidos a partir do espectro FT-IR, conforme descrito no tópico 2.7.4 deste capítulo. Para as amostras de nanocompósitos de PVDF investigadas será utilizada a relação (2.15):

$$\Delta x_c = \frac{\Delta H_f}{((1 - a) \cdot (93,07 \cdot F_\alpha + 103,40 \cdot F_\beta))} \cdot 100\% \quad (2.15)$$

onde a é a percentagem em massa do enchimento (nesse caso, de KDP) presente na matriz.

2.8 CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS

As características elétricas e dielétricas do material são importantes para conhecer os fenômenos de transporte e a dinâmica de rede no cristal. Também fornece informações sobre a natureza dos átomos, íons, ligações e o mecanismo de polarização no material [56]. As capacitâncias (C) dos capacitores de placas paralelas e as respectivas condutâncias elétricas A.C. (G) dos materiais que constituem as suas camadas ativas, podem ser determinadas a partir das equações (2.16) e (2.17), nesta ordem:

$$C = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{L} \cdot 100\% \quad (2.16)$$

$$G = \sigma \cdot \frac{A}{L} \quad (2.17)$$

onde, $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} F/m$ é permissividade do vácuo, ε_r é a permissividade relativa ou constante dielétrica, σ é a condutividade elétrica, L é a espessura do filme analisado e A é a sua correspondente área de secção transversal.

3

METODOLOGIA

Sistematicamente, o presente capítulo abordará a metodologia empregada na preparação dos filmes espessos de nanocompósitos de PVDF/KDP. Os materiais foram processados em condições de temperatura apropriadas para a obtenção da fase β . Inicialmente houve um esforço para cristalizar o material a 70°C e posteriormente, a 60°C . A escolha dos métodos de deposição e de caracterização dos materiais também estão de acordo com aqueles comumente empregados na deposição de filmes espessos de PVDF puro, como constante na literatura [8, 48, 92, 93]. Longos períodos de agitação e cozimento da mistura foram empregados, de modo que se obtivessem filmes com boas homogeneidades. Por fim, as técnicas de análises empregadas, tanto na caracterização microestrutural quanto na caracterização dielétrica, serão apresentadas.

3.1 METODOLOGIA

3.1.1 Materiais

O PVDF, *in natura* (massa molar de 10^5 g/mol), na forma de pó e o KDP (massa molar de $136,09 \text{ g/mol}$) na forma de cristais foram obtidos de Sigma Aldrich. N, N dimetilformamida (densidade de $0,944 \text{ g/ml}$) foi adquirido de Dinâmica Contemporânea. Utilizou-se água ultra-purificada em sistema *Mili - Q*, tipo 1, no preparo das soluções, das misturas e em toda a limpeza das vidrarias.

3.1.2 Preparação das amostras de filmes de compósitos de PVDF/KDP

A Figura (3.1) mostra um esquema simplificado de fabricação dos filmes de compósitos de PVDF/KDP, desde a preparação das misturas até a obtenção do filme, depois de retirado da estufa. Primeiramente foram preparadas duas espécies diferentes de amostras de controle indexadas como C1 e C2. Para o preparo dessas duas amostras, elimina-se a fase (I) da figura, correspondente à inclusão do KDP. Foram depositados, lentamente, $0,5 \text{ g}$ de PVDF em dois erlenmeyers, um contendo $6,0 \text{ mL}$ de DMF e, o outro contendo $10,0 \text{ mL}$ da solução $2/3 \text{ v/v}$ água/DMF (II). Os dois sistemas foram mantidos sob agitação magnética, à temperatura ambiente, por um período de 12 horas e depois, por mais 4 horas, à temperatura de 60°C

(III).

A seguir, foram preparadas outras seis soluções P0,5, P1, P3, P4, P5 e P7 contendo 0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 7,0 % m/m de KDP, respectivamente, em 10,0 mL da solução 2/3 v/v de água/DMF. Cada solução, contida em um erlenmeyer, foi agitada magneticamente, à temperatura ambiente por 20 minutos (I). Após esse período foi adicionado, lentamente, 0,5 g de PVDF a cada uma delas (II). Cada sistema foi novamente mantido sob agitação magnética, sob temperatura ambiente por 12 horas e depois, por mais 4 horas, a temperatura de 60°C (III).

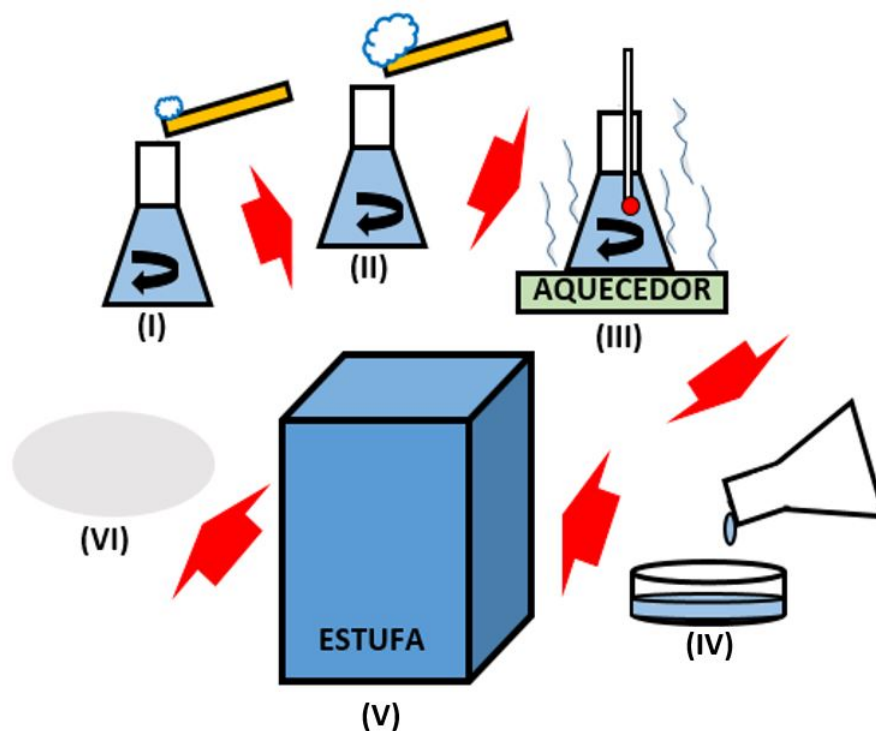


Figura 3.1: Esquema simplificado de fabricação dos filmes de PVDF/KDP envolvendo, na seqüência indicada pelas setas, a dissolução do KDP na solução de água/DMF (I), a adição do PVDF à mistura (II), o cozimento da mistura à temperatura controlada (III), a deposição por derramamento na placa de petri (IV), a secagem em estufa (V) e o aspecto final de um filme obtido mediante essa técnica (VI).

Após o período de “cozimento”, foram recolhidos 4,0 mL de cada uma das seis soluções, por meio de uma pipeta graduada, de vidro. Cada solução foi vertida em placa de petri de 100 mm de diâmetro, de vidro, e, enfim conduzida ao interior de uma estufa. A estufa foi regulada para manter a temperatura em 60°C, durante 18 horas, de modo que se promovessem a evaporação do solvente e a conseqüente cristalização do material.

As amostras na forma de filmes espessos foram retiradas da estufa e caracterizadas es-

truturalmente e eletricamente. As descrições dessas caracterizações são mostradas na seção 3.2 deste capítulo.

3.2 CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIIS

3.2.1 Medidas de Espessura das amostras

As medidas de espessura dos filmes de compósitos de PVDF/KDP foram determinadas por meio de um medidor de espessura digital, marca *Instrutherm*, modelo *ME – 240*. As especificações de fabricação apontam uma precisão de ± 1 a 3% ou $2,5 \mu m$ (o que for maior) para esse aparelho. A amostra, cuja espessura se quer medir, é colocada sobre uma base de metal que acompanha o equipamento enquanto um sensor, levemente apoiado sobre o filme, executa a sondagem. A leitura da medida é feita através de tela de display de quatro dígitos. Para cálculo da média tomaram-se 10 medidas de espessura em diferentes pontos da superfície de uma mesma amostra.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras de filmes de nanocompósitos de PVDF/KDP tiveram as suas superfícies analisadas através de microscopia eletrônica de varredura. Como as amostras são materiais dielétricos, a microscopia foi precedida pela preparação que inclui o recobrimento da amostra com uma fina camada de material condutor. Assim, pedaços ($0,5 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm}$) de cada amostra foram fixados em suportes metálicos, através de fita adesiva de carbono. Para o recobrimento com ouro (10 nm de espessura) utilizou-se um *sputter coater LEICA EM SCD 500*, sob condições de $40,0 \text{ mV}$ durante 60 s. A morfologia de superfície das amostras foram observadas com auxílio de um *SEM JEOL JSM – 7000F* pertencente ao Laboratório de Microscopia e Microanálise do Instituto de Biologia - LMM/IB da Universidade de Brasília, sob tensão de $15,0 \text{ kV}$.

3.2.3 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)

As amostras de filmes de nanocompósitos de PVDF/KDP foram caracterizadas pela técnica de EDS, com o objetivo principal de confirmar a presença dos cristais na matriz polimérica. O dispositivo utilizado nessa investigação é acoplado ao mesmo equipamento utilizado no MEV.

3.2.4 Difração de Raios X (DRX)

A caracterização por difração de raios X foi realizada nas amostras de filmes de nanocompósitos de PVDF/KDP com o intuito de, não só verificar o aparecimento e o desaparecimento de padrões de cristalinidade como também de identificar picos de fase apolar α e de fases polares β e γ . A aplicação da técnica de DRX nas amostras foi realizada no difratômetro *D8 FOCUS (Bruker)*, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília. O dispositivo foi calibrado para investigar faixas de ângulos situados entre 10° e 60° , a cada $0,02^\circ$ e velocidade de $1^\circ/\text{minuto}$. Foi utilizado anodo de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda \sim 1,5418 \text{ \AA}$) como fonte de emissão de radiação.

Os espectros de DRX foram enfim usados para estimar os tamanhos aparentes dos cristalitos (grãos) de PVDF e de KDP presentes nas amostras. Para essa estimativa foi aplicada a equação de Scherrer, sendo desprezado o alargamento instrumental e assumido uma forma esférica para as partículas ($K = 0,9$).

3.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Para registro dos espectros de transmissão por FT-IR das amostras de filmes de nanocompósitos de PVDF/KDP, foi utilizado um espectrofotômetro *Perkin Elmer UATR Two*, pertencente ao Laboratório de Química do Instituto Federal de Brasília-IFB. O instrumento foi calibrado para executar 10 varreduras por amostra. A aplicação da técnica de FT-IR objetivou a identificação de possíveis transições entre fases polimórficas α , β , e γ referentes ao PVDF e também a identificação de bandas de transmissão referentes ao KDP.

As F_α e F_β estimadas pelo método descrito também foram utilizadas para determinação do grau de cristalinidade das amostras, como descrito no tópico 2.7.

3.2.6 Análises Térmicas

3.2.6.1 Calorimetria diferencial Exploratória (DSC)

As caracterizações por DSC dos filmes de nanocompósitos de PVDF/KDP foram conduzidas por meio de calorímetro de varredura *Shimadzu* equipado com sistema de dados de análise térmica. As amostras foram analisadas no intervalo de 22°C até 200°C a uma taxa de aquecimento-resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Todos os testes foram realizados em atmosfera de hélio com vazão de $30 \text{ mL}/\text{min}$. Foram realizadas duas “corridas” de aquecimento e entre elas o resfriamento.

3.2.6.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Também foram realizadas exames de termogravimetria (TGA) nas mesmas amostras a fim de quantificar as perdas de massa, em função da temperatura de degradação. O equipamento usado foi um analisador termogravimétrico de marca *Shimadzu*, modelo *DTG60 – H*, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química-UnB. A Taxa de aquecimento usada durante as análises foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ partindo da temperatura ambiente até 900°C . Para o exame, as amostras foram depositadas em “cadinhos” de platina e sujeitas à atmosfera oxidativa ($53\text{ mL}/\text{minuto}$ de ar).

3.2.7 Caracterizações Elétricas

A caracterização dielétrica das amostras em estudo foi precedida pela preparação. Pedacos de cada amostra foram recobertas por ouro, em ambos os lados, formando capacitores de placas paralelas. A deposição do ouro foi realizada através de pulverização catódica por meio de um *Sputter Edwards Scancoat Six*, que se encontra no Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados / LDCI - Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade de Brasília. Uma vez recobertas por ouro, as amostras foram novamente recortadas na forma de retângulos formando capacitores de placas paralelas de área de $1,5\text{ cm} \times 1,5\text{ cm}$, e posteriormente conduzidas às análises de impedância. As medidas elétricas nos capacitores, foram realizadas, à temperatura ambiente, em um analisador de impedância *LCR meter 4284A (Agilent)*. Uma diferença de potencial elétrico (AC) com amplitude de 500 mV , foi aplicada à amostra. As respostas foram coletadas para frequências situadas entre $1,0\text{ KHz}$ e $1,0\text{ MHz}$. O medidor foi calibrado para fornecer respostas diretas das capacitâncias (C), das condutâncias elétricas (G) e das perdas dielétrica ($\tan \delta$) de cada material. As constantes dielétricas (ϵ_r) e as condutividades elétricas (σ) foram determinadas a partir das equações (2.16) e (2.17).

4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente, foi investigada a possibilidade de obtenção de filmes compósitos de PVDF / KDP cristalizados sob temperatura 70°C. Exames através de FT-IR confirmaram a cristalinidade dos filmes para concentrações de 4,0 % em massa de KDP enquanto, os resultados qualitativos por DRX apontaram um concentração ótima de 3,0 % em massa de KDP. Esse estudo se encontra detalhado nos apêndices A e B. Posteriormente, foram executadas tentativas para cristalizar os filmes de PVDF/KDP sob temperaturas de 50°C e de 60°C. Filmes confeccionados a 50 °C mostraram-se mecanicamente instáveis enquanto, o DRX confirmou a cristalinidade dos filmes, produzidos a 60°C, para concentrações de no máximo 5,0 % em massa de KDP. O FT-IR, por outro lado, revelou picos de cristalinidade para concentrações de 7,0 % em massa de KDP.

Neste capítulo, serão apresentados os resultados observados nas análises morfológicas, estruturais e elétricas dos filmes híbridos de PVDF/KDP confeccionados em temperatura de 60°C. Estes resultados serão discutidos levando-se em conta os efeitos produzidos pela adição de água assim como aqueles decorrentes de variações do teor de KDP às matrizes poliméricas.

4.1 MEDIDAS DE ESPESSURA DAS AMOSTRAS

Na Figura 4.1, de (a) até (g) são mostrados os filmes C1; C2; P0,5; P1; P3; P4; P5 e P7, respectivamente. Aparentemente, os filmes perdem a sua transparência gradualmente com o aumento ou redução do teor de KDP sendo possível, mesmo sem a utilização de medidas sistemáticas notar que estes se tornam menos flexíveis.

A Tabela 4.1 apresenta os valores médios das espessuras obtidas para cada amostra e os seus respectivos desvios padrões. Por essa sequência identifica-se o inchamento do filme C2, em relação ao filme C1. A espessura da amostra tende a aumentar com a concentração de KDP. O aumento dos desvios padrões das espessuras sugerem diminuição na uniformidade das matrizes.

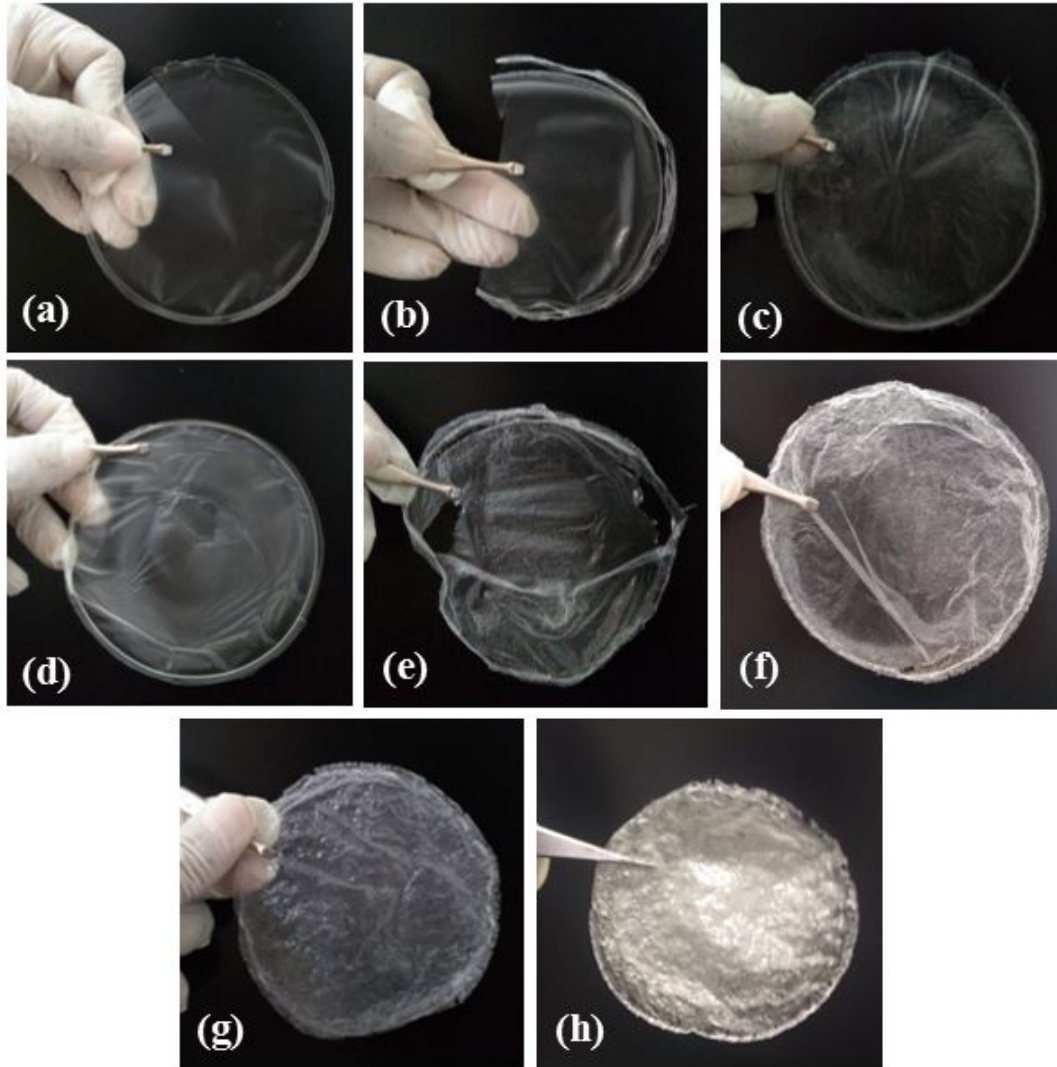


Figura 4.1: Aparência física das amostras de compósitos de PVDF/KDP: (a) C1; (b) C2, (c) P0,5, (d) P1, (e) P3, (f) P4, (g) P5 e (h) P7.

Tabela 4.1: Média das espessuras, e respectivos desvios padrões, das amostras de filmes constituídos de PVDF puro (C1) e dos compósitos de PVDF/KDP, C2, P0,5, P1, P3, P4, P5 e P7, compostos respectivamente de 0; 0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 7,0% p/p de KDP.

Amostras	C1	C2	P0,5	P1	P3	P4	P5	P7
Média das espessuras dos filmes (μm)	15,45	23,10	21,32	24,06	25,08	27,26	27,89	29,66
Desvio padrão das medidas de espessura (μm)	2,3	2,1	4,7	4,4	3,1	3,4	5,3	7,4

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 4.2 (a) a (g) mostra sequências de micrografias de superfícies dos filmes C1; C2; P0,5; P1; P3; P4; P5 e P7 ampliadas 1.600 vezes. Elas revelam que a superfície de todas amostras é microporosa. Os microporos se apresentam relativamente bem distribuídos ao longo das superfícies da região analisada, em C1; C2; P0,5; P5 e P7.

A hidrofobicidade do PVDF aumenta a possibilidade de acúmulo de água em certas regiões, evidenciando certa incompatibilidade entre PVDF e água, pois, a presença de microporos decorre da desocupação de sítios devido à perda de solvente pelo processo de evaporação. Com a adição de água, os volumes dos microporos aumentam no filme C2. Em efeito contrário à adição de água, a adição de KDP inicialmente provoca aumento do número de microporos superficiais e diminuição de suas dimensões, como se percebe na Figura 4.2 (c), referente à amostra P0,5 e na Figura 4.2 (d), referente à amostra P1. O KDP mostra-se bastante hidrofílico e absorve água do sistema. O fenômeno é fortemente influenciado pela hidrofobicidade do PVDF versus hidrofiliabilidade do KDP. Nas imagens de superfície das amostras P3, P4, P5 e P7 mostradas nas Figuras 4.2 (e) a (h), os microporos voltam a aumentar em tamanho e a diminuir em quantidade.

Todas as amostras analisadas apresentaram estrutura esponjosa e composta por glóbulos poliméricos. Lage et al. [94] atribuíram essa morfologia como sendo típica de membranas que tiveram separação de fases atrasadas. Os microporos, são mais volumosos na amostra C2 do que na amostra C1. A adição de KDP deve provocar redução da pressão de vapor da água e, por isso, a evaporação de água fica mais lenta nos compósitos em relação à amostra de referência C2.

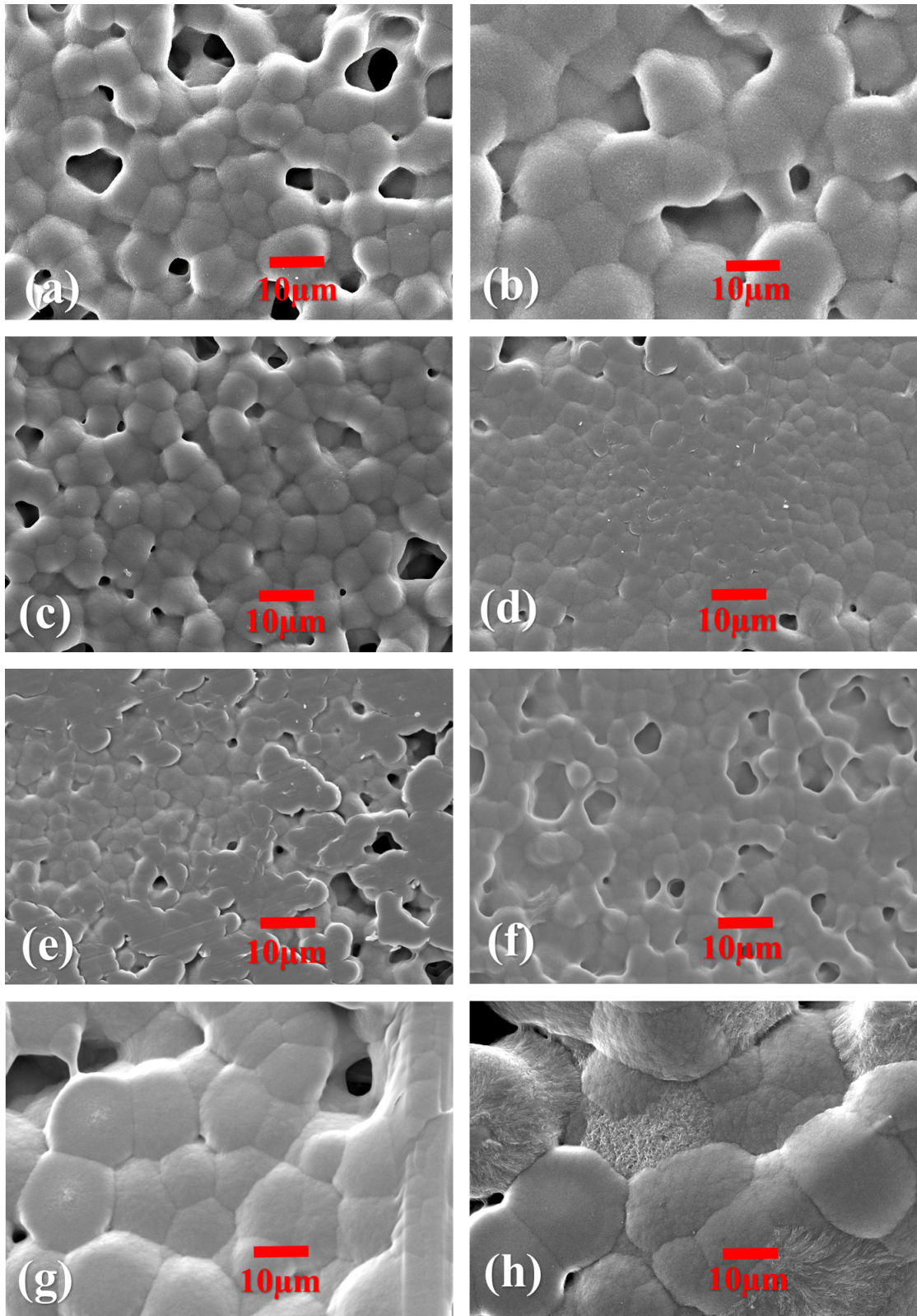


Figura 4.2: Micrografias (MEV) das amostras ampliadas 1600 x: (a) C1 (PVDF não hidratado); (b) C2 (PVDF hidratado); (c) P0,5 (PVDF + 0,5 % KDP); (d) P1 (PVDF + 1,0 % KDP), (e) P3 (PVDF + 3,0 % KDP), (f) P4 (PVDF + 4,0 % KDP), (g) P5 (PVDF + 5,0 % KDP) e (h) P7 (PVDF + 7,0 % KDP).

4.3 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

O espectro EDS mostrado na Figura 4.3 (a) pertence à amostra C1 e nele se mostram os picos relativos ao carbono (*C*) e ao flúor (*F*), constantes na molécula de PVDF. Na sequência, a Figura 4.3 (b) mostra o espectro de P3. Os espectros de P4, P5 e P7 são mostrados nas Figuras 4.4 (c), 4.4 (d) e 4.4 (e), respectivamente. Nos espectros dos compósitos P3, P4, P5 e P7 se observam, além dos picos pertencentes ao carbono (*c*) e ao flúor (*f*), picos pertencentes ao potássio (*K*), ao fósforo (*P*) e ao oxigênio (*O*). Estas informações comprovam a presença dos cristais de KDP na estrutura da matriz polimérica dos filmes de compósitos.

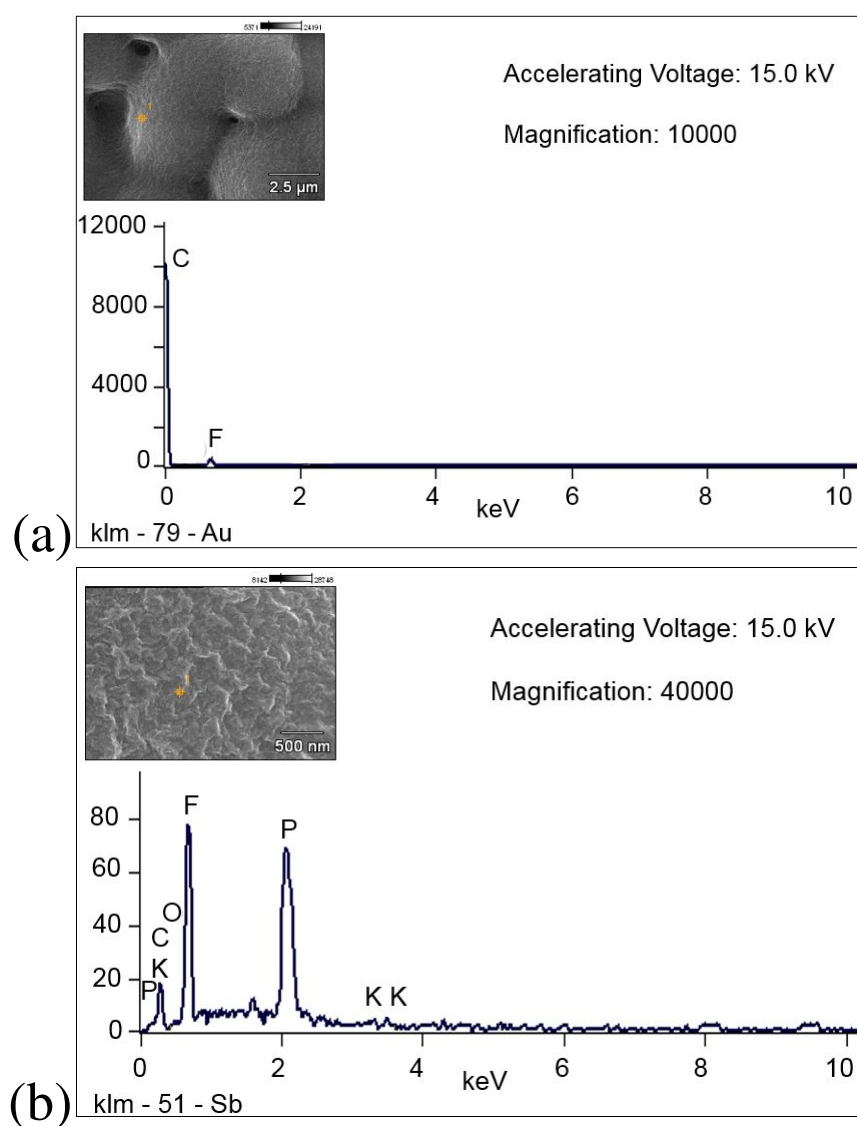


Figura 4.3: Espectro obtido por EDS das amostras: (a) PVDF puro, (b) PVDF + 3,0 % KDP.

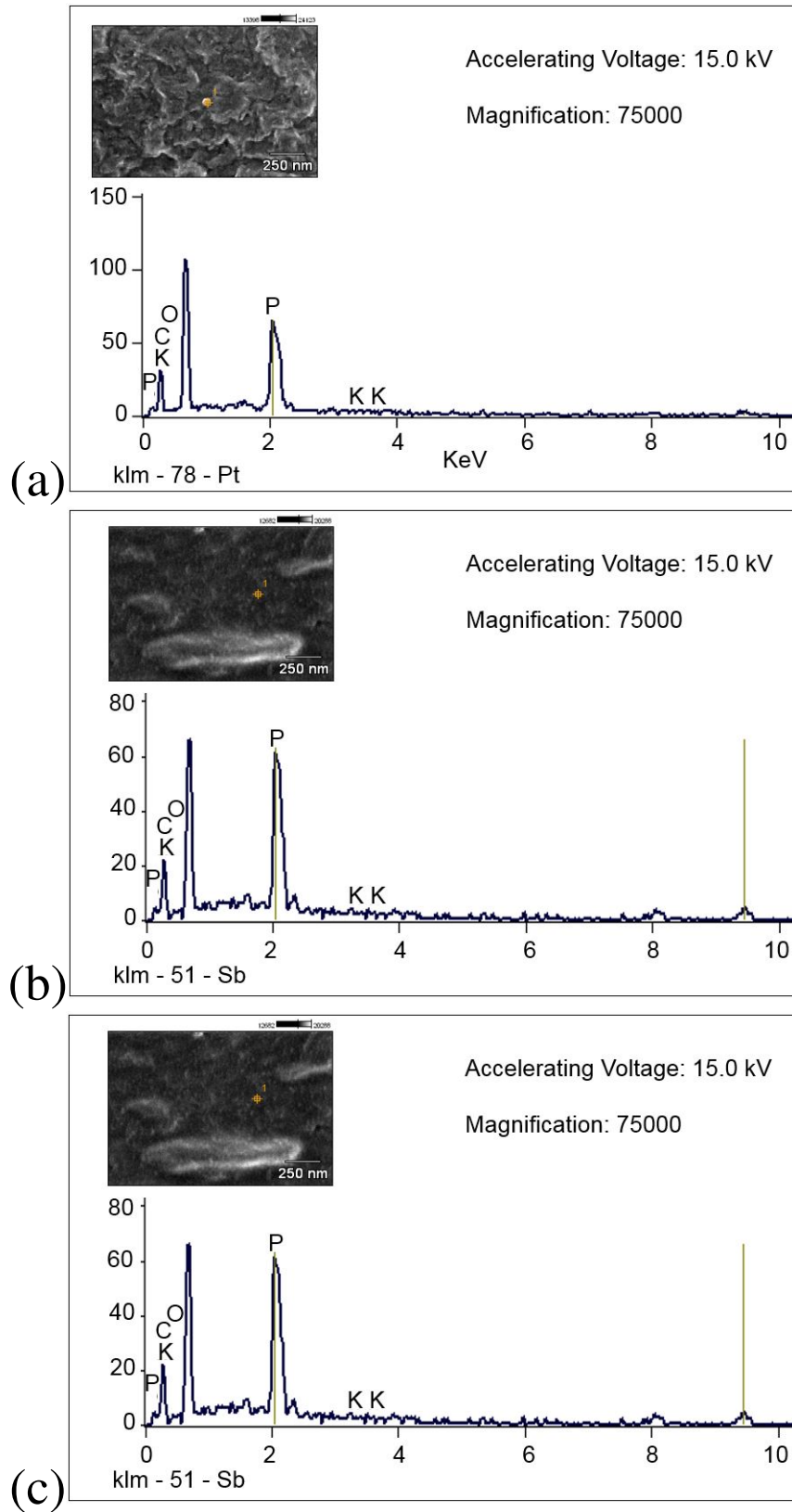


Figura 4.4: Espectro obtido por EDS das amostras: (a) PVDF + 4,0 % KDP, (b) PVDF + 5,0 % KDP, (c) PVDF + 7,0 % KDP.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

O padrão de difração dos cristais de KDP é mostrado na Figura 4.5 Ele será utilizado mais adiante, para comparação com os padrões de DRX dos compósitos. As Figuras 4.6 e 4.7, mostram os padrões de DRX das amostras de filmes de nanocompósitos de PVDF/KDP. A identificação dos picos característicos do PVDF pode ser feita com o auxílio da Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Os picos de fase α e β relativos ao PVDF são associados aos ângulos de Bragg e aos planos cristalinos.

Fase cristalina	Ângulo (°)	Plano de reflexão	Referências
α	18,2	(020)	[72, 95, 96]
	20,1	(110)	[72, 95, 97, 98]
β	20,6	(200) e (110)	[72, 95, 96]
	39,0	(111) e (201)	[99, 100]

No espectro da amostra C1, Figura 4.6 (a), nota-se a presença de picos bem definidos em 18,2° e 20,1°, referentes à fase α do PVDF. Picos de fase β também são observados em 20,6° e 39°. Disto, é possível inferir que a amostra C1, preparada pelo método de cristalização por solução, nas condições descritas, produziu uma microestrutura composta pela mistura de fases cristalinas α e β . O espectro da Figura 4.6 (b) é referente à amostra C2. O espectro é característico de material amorfo. Esse efeito já era esperado, considerando que a dissolução do polímero, nesse caso, foi feita através de solvente constituído de parcela significativamente grande de água. Analisando o fenômeno em vias da Lei de Bragg, o líquido produz o “inchamento” do material o que implica, em termos microestruturais, em aumento da distância interplanar. A deformação da microestrutura implica no deslocamento dos picos de difração para ângulos menores. Observa-se também que diminuições do ângulo de Bragg são acompanhadas do alargamento dos picos de fases. Esses fenômenos se somam de modo a dificultar uma boa identificação de picos de fase cristalina.

O espectro da Figura 4.6 (c) é representativo da amostra P0,5. A adição de 0,5 % m/m de KDP já é suficiente para influenciar o sistema original, identificado por C2, tendendo à restauração da cristalinidade do PVDF. Essa tendência de restauração dos picos cristalinos torna-se ainda mais evidente com o acréscimo de 1,0 % m/m de KDP, conforme se verifica no espectro de P1, representado na Figura 4.6 (d). No espectro das Figura 4.7 (a), referente à

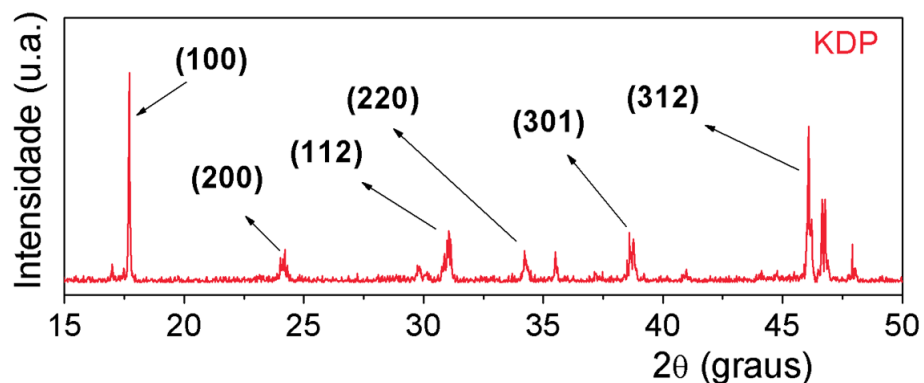


Figura 4.5: Difratograma do KDP (na forma de cristais, in natura).

amostra P3, os picos em $18,2^\circ$, $20,1^\circ$, $20,6^\circ$ e 39° reaparecem de forma nítida, com diferenças de intensidade em relação à amostra C1. Outro traço marcante nesse espectro é o aparecimento de picos referentes ao KDP. Os picos em torno de 24° , 32° , 34° e 46° correspondem aos planos cristalográficos (200), (112), (220) e (312) em cristais de KDP, como já apresentado na Figura 4.5. Esta é mais uma evidência da presença do sal na estrutura da matriz polimérica de PVDF.

Esses picos também podem ser observados em amostras contendo 4,0 e 5,0 % m/m de KDP, conforme mostrado na Figura 4.7 (b) e na Figura 4.7 (c). Observou-se que a adição KDP em concentrações acima de 5,0 % m/m de KDP, provoca a supressão dos picos cristalinos referentes tanto ao polímero quanto ao sal. O espectro observado de P7, Figura 4.7 (d), aparentemente mantém o padrão cristalino observado nas figuras anteriores mas, os picos parecem estar defasados. Foram executadas quatro tentativas de se obter padrões semelhantes ao esperado. Também foram experimentadas cristalizações do material, sob temperatura de 50°C e 70°C , não havendo condições de garantir êxito em nenhuma das amostras contendo 7,0 % m/m de KDP.

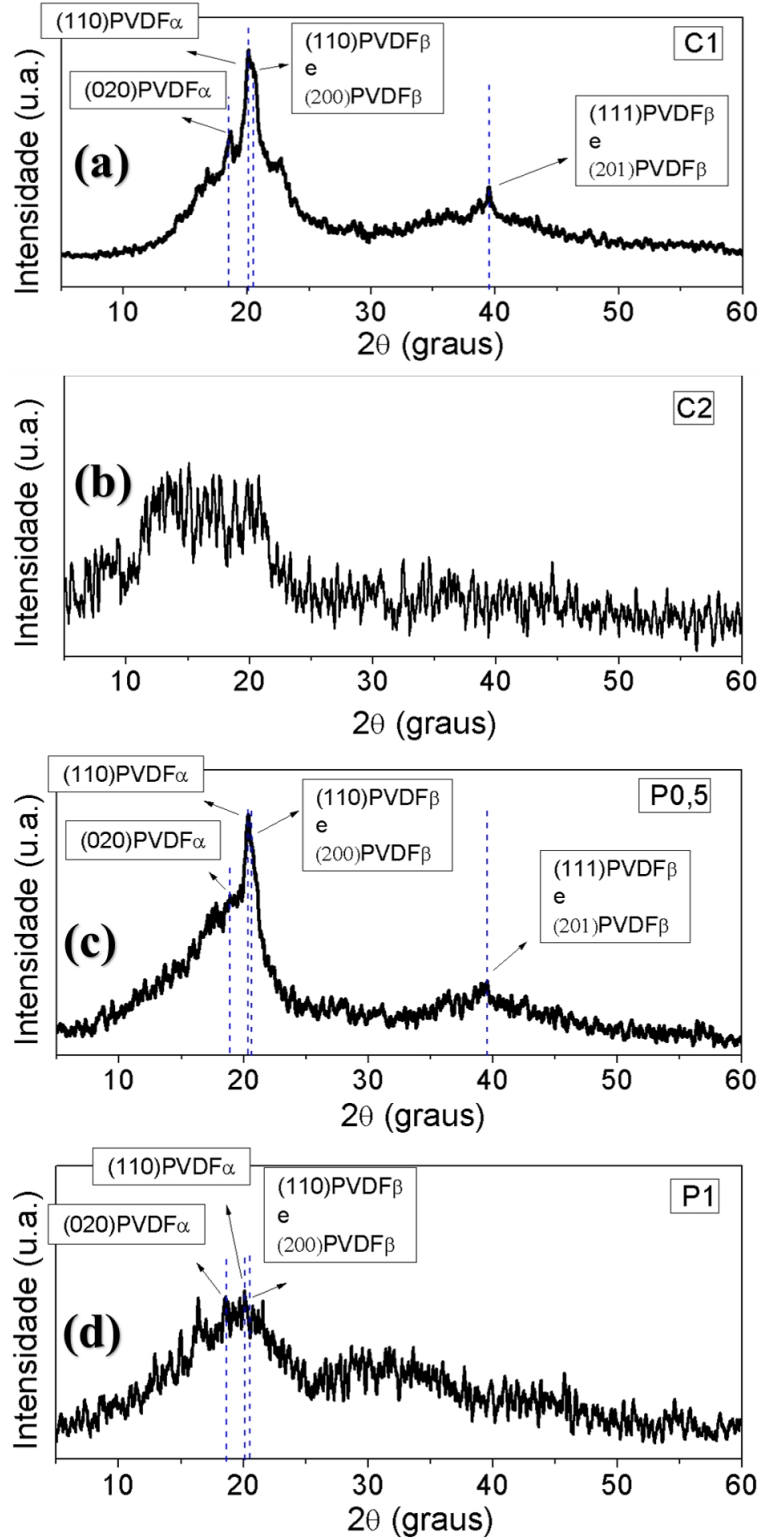


Figura 4.6: Os difratogramas do PVDF não hidratados e hidratados, ambos isentos de KDP, estão respectivamente identificados, por (a) C1 e (b) C2. Também estão representados e identificados os filmes de PVDF hidratados e compósitos com concentrações em m/m de KDP de (c) 0,5 % e (d) 1,0 %.

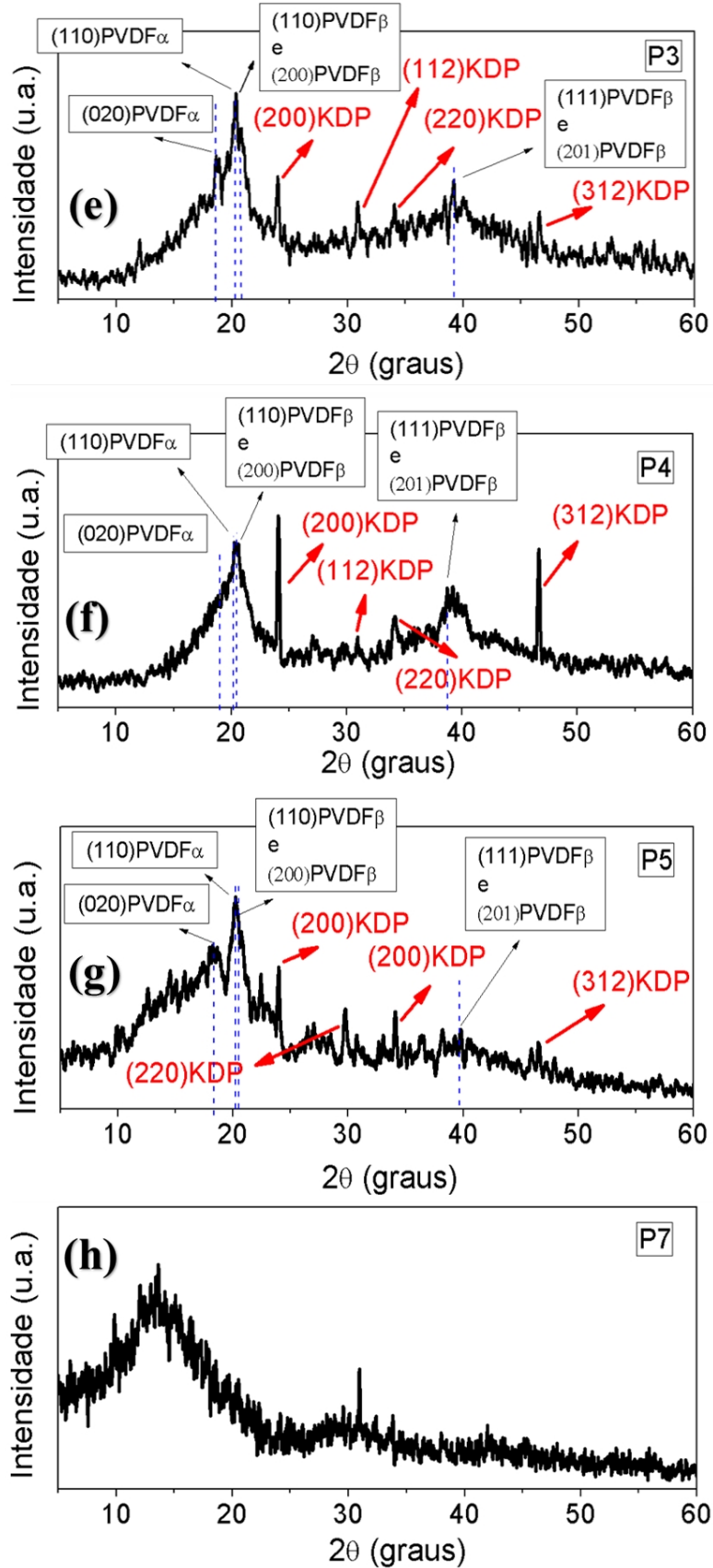


Figura 4.7: Os difratogramas dos filmes de compostos de PVD/KDP com concentrações em m/m de KDP de (c) 3,0 %, 4,0 % e (d) 5,0 %⁴⁷

4.5 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO APARENTE DOS CRISTALITOS DE KDP

O aumento do diâmetro de um cristalito pode provocar alargamentos dos picos de difração e, conseqüentemente, redução de cristalinidade do polímero. Essa assertiva poderia explicar as alterações de padrões de difração da matriz de PVDF, observadas no tópico 4.4. Para determinar o tamanho aparente médio dos grãos (cristalitos) de KDP presentes na matriz de PVDF, foi escolhido o pico próximo a $23,9^\circ$, correspondente ao plano cristalino (200), por esse explicitamente ser mais intenso. Para utilizar a equação de Scherrer é preciso antes calcular a largura de pico, à meia altura (*FWHM*). A linha de base, no espectro de cada amostra foi corrigido de modo a torná-lo simétrico à linha vertical, e então, ajustá-lo a uma curva de Gauss. Os valores dos diâmetros aparentes médios das amostras P0,5; P1; P3; P4 e P5 são apresentados na Tabela 4.3 e as curvas geradas para determinação dos valores de *FWHM* são mostrados na Figura 4.8 (a) a (e).

Tabela 4.3: Tamanho aparente dos grãos de KDP presentes nas amostras de compósitos de PVDF/KDP.

AMOSTRA	P0,5	P1	P3	P4	P5
D_{hkl} (nm)	20,45	28,12	24,54	33,75	27,55

Com excessão da amostra P1, as gaussianas apresentaram coeficientes de correlação acima de 90 %, o que garante aproximações satisfatórias. Podem-se prever diâmetros compreendidos entre 20,45 nm e 33,75 nm. A variação do tamanho aparente previsto para os grãos de KDP é não linear. Apesar da falta de padrão dos picos de difração em P7 não permitir o uso do método via equação de Scherrer, um possível aumento do diâmetro do cristalito de KDP em P7, em relação ao observado em P4, poderia ser o responsável pela diminuição da cristalinidade conforme se observará no tópico 4.8.2 desse capítulo. Neste mesmo tópico se discute a relação entre os graus de cristalinidade e o tamanho dos grãos de KDP presentes nas matrizes das demais amostras analisadas.

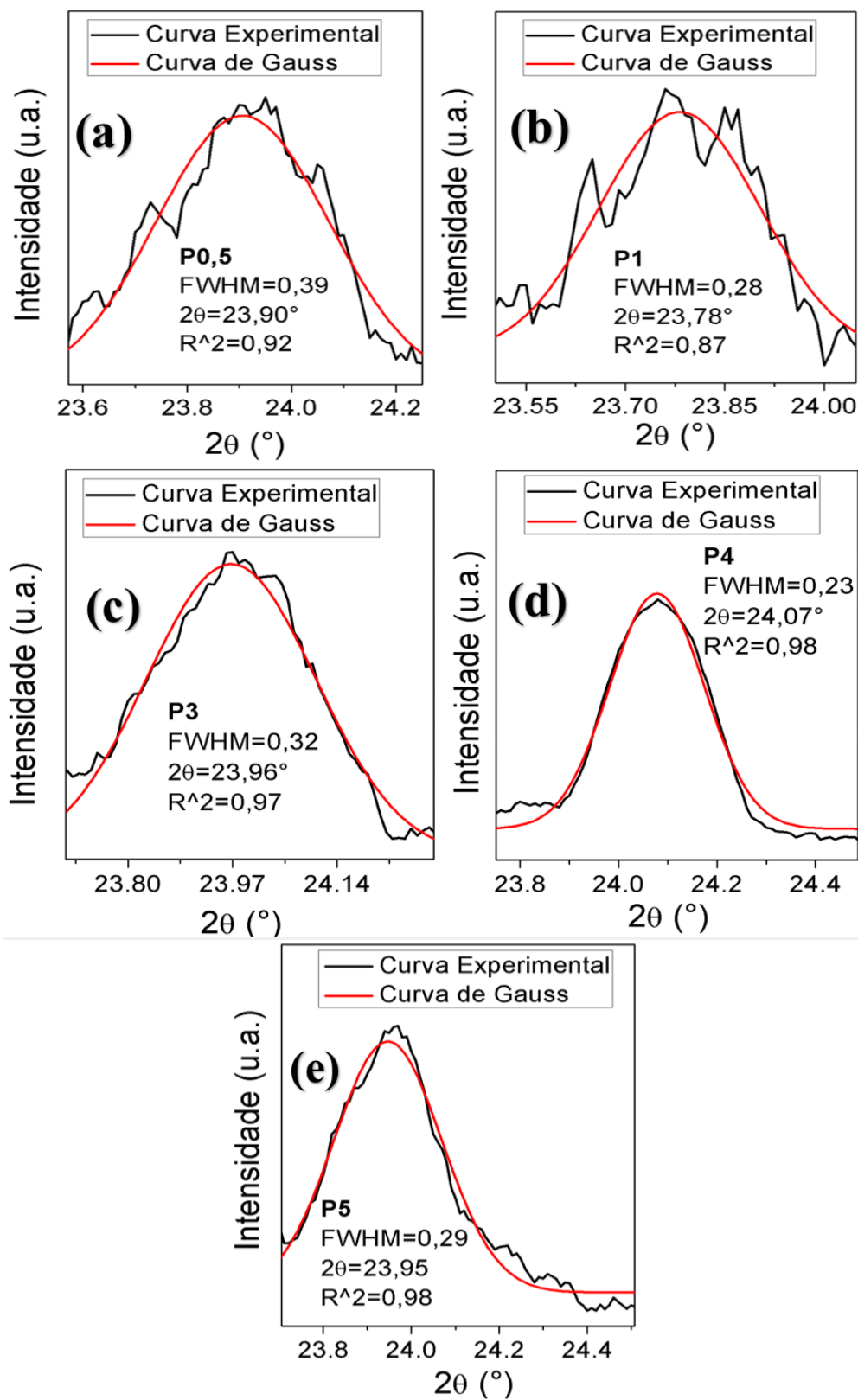


Figura 4.8: Ajustes conforme curva de Gauss geradas para simular os picos de difração a $23,9^\circ$, através das quais se obtiveram o $FWHM$. As curvas são referentes às respectivas amostras : (a) P0,5; (b) P1; (c) P3; (d) P4 e (e) P5.

4.6 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

A Figura 4.9, mostra o espectro de transmissão por FT-IR obtido para cristais de KDP. Bandas largas de energia foram observadas nas proximidades de: 529 cm^{-1} (referente à flexão do grupo $HO - P - OH$), 850 cm^{-1} (referente ao alongamento de $P - O - H$), 1.100 cm^{-1} e 1.290 cm^{-1} (ambas referentes ao alongamento de $P = O$) [101, 102].

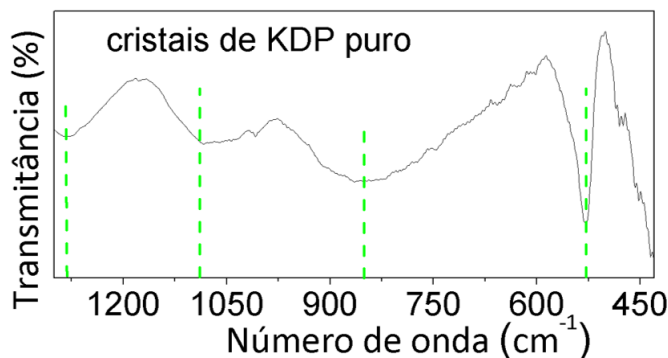


Figura 4.9: Espectro de transmissão FT-IR de cristais de KDP.

Com respeito ao PVDF, impressões fornecidas pelo DRX revelaram que os materiais produzidos continham uma mistura de fases α e β . Os espectros FT-IR das amostras de nanocompósitos analisadas não só confirmam essa condição como também mostram a presença de fase γ . As bandas em 875 cm^{-1} e 1.180 cm^{-1} estão presentes no espectro de todas as amostras e são atribuídas à porção amorfa do PVDF, sendo correspondentes aos balanços de CH_2 [48, 58]. Em cada curva plotada, as bandas de fase amorfa são explicitamente destacadas. Os modos de vibração das fases cristalinas observados podem ser identificados com o auxílio da Tabela 4.4.

A Figura 4.10 mostra os espectros de transmissão da FT-IR das amostras C1, C2, P0,5, P1, P3, P4, P5 e P7, entre o intervalo de 400 a 1.400 cm^{-1} do número de onda. A Figura 4.10 (a), referente à amostra C1, revela bandas características de fase α , β e γ . Essas mesmas bandas são observadas no espectro da amostra hidratada C2, Figura 4.10 (b). A adição de água ao material fornece uma nova banda em C2. A banda em 610 cm^{-1} é referente à fase α do PVDF e está grafada em azul na referida figura. A adição de 0,5 % m/m de KDP ao sistema provoca supressão completa da banda de fase α em 610 cm^{-1} , como se vê na Figura 4.10 (c). Qualitativamente, essa configuração se mantém na Figura 4.10 (d) e Figura 4.10 (e) que representam a amostra, P1 e P3 (com 1,0 e 3,0 % m/m de KDP, respectivamente).

O aumento da concentração para 4,0 % m/m de KDP, Figura 4.10 (f), induz a formação

Tabela 4.4: Modos vibracionais das fases cristalinas do PVDF no infravermelho e suas assinaturas.

Fase	Número de onda da banda de absorção IR (cm^{-1})	Assinaturas	Referências
α	530	Torção de CF_2	[48, 95]
	610	Torção de CF_2 e do esqueleto de $C(F) - C(H) - C(F)$	[103, 104, 105]
	765	Torção de CF_2 e do esqueleto de $C(F) - C(H) - C(F)$	[103, 104, 105]
	1064	Alongamento de CF_2	[103, 104, 105]
β	440	Torção de CF_2	[106, 107, 108]
	480	Torção de CF_2	[30, 109, 110, 111]
	510	Torção e sacudida de CF_2	[72, 111, 112]
	600	Torção de CF_2 e vibração do esqueleto de $C(F) - C(H) - C(F)$	[113]
	745	Torção ou balanço no plano de CH_2, CF_2	[113]
γ	840	Balanço e alongamento assimétrico de CH_2, CF_2	[48, 111, 114]
	840	Balanço e alongamento assimétrico de CH_2, CF_2	[115]
	1.234	Alongamento de CH_2	[115]

da banda em 530 cm^{-1} . Destaca-se que o PVDF possui uma banda de fase β em 530 cm^{-1} , porém há razões para que se atribua o aparecimento dessa banda, à presença do KDP na matriz. Como discutido, a banda em 530 cm^{-1} já havia sido encontrada no espectro de KDP. Ademais, o aumento da concentração para 5,0 % p/p de KDP, Figura 4.10 (g), e para 7,0 % p/p de KDP, Figura 4.10 (h) produz aumento da intensidade da banda em 530 cm^{-1} .

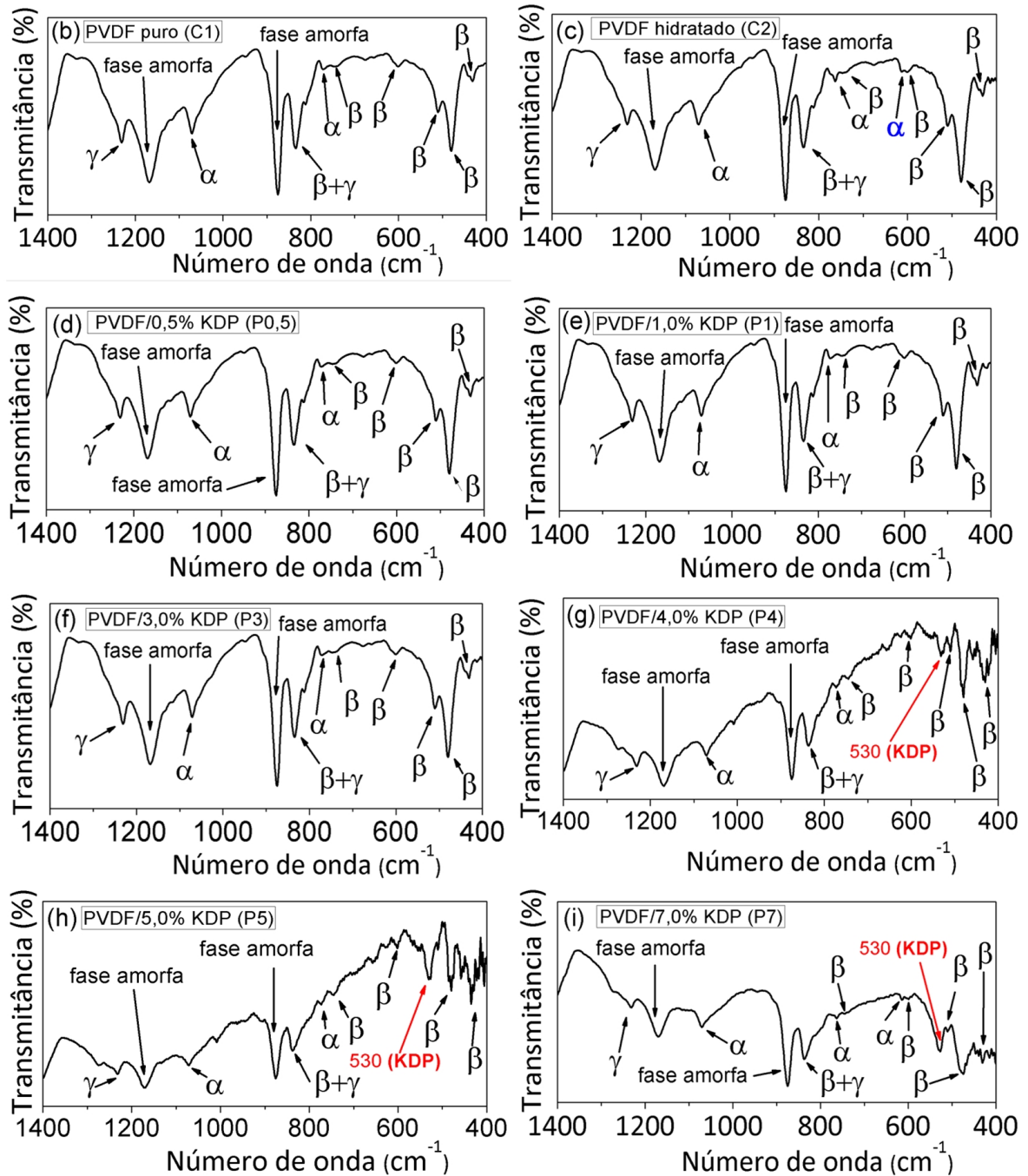


Figura 4.10: Espectro de transmissão FT-IR das amostras de (a) C1- PVDF puro; (b) C2- PVDF hidratado, (c) P0,5- 0,5 % p/p de KDP, (d) P1-1,0 % p/p de KDP, (e) P3-3,0 % p/p de KDP, (f) P4-4,0 % p/p de KDP, (g) P5-5,0 % p/p KDP, e (h) P7-7,0 % p/p de KDP. No detalhe, as bandas, referentes ao KDP, são identificadas, em cor vermelha.

4.7 DETERMINAÇÕES DAS FRAÇÕES DE FASES POLIMÓRFICAS

A partir dos espectros de transmissão foram obtidos os espectros de absorção dos filmes de compósitos de PVDF/KDP. Os gráficos apresentados nas Figuras 4.11 (a) a (h) relacionam a absorbância com o número de onda e são equivalentes aos espectros de transmissão da Figura 4.11 (a) a (h), a menos que estes foram ajustados a uma linha de base.

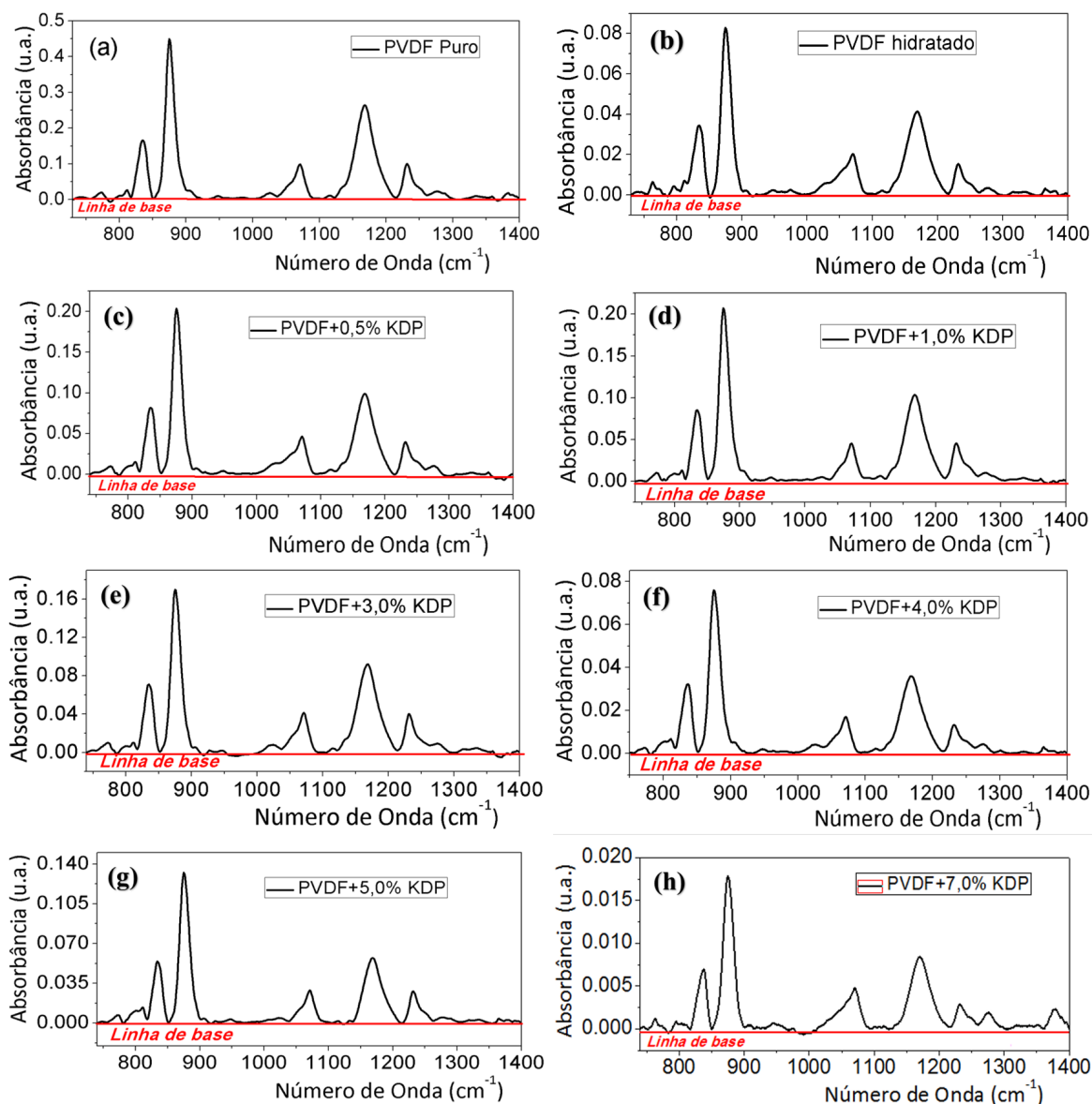


Figura 4.11: Espectro de Absorção das amostras de filmes compósitos de PVDF/KDP correspondentes às amostras (a) C1, (b) C2, (c) P0,5; (d) P1; (e) P3; (f) P4; (g) P5 e (h) P7.

A fração de fase alfa em relação à fase beta, F_{α} , e a fração de fase beta em relação à fase alfa, F_{β} , para cada amostra, foram determinadas a partir das equações (2.12) e (2.13).

Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 4.5. Eles evidenciam frações de fase β em relação à fase α dos nanocompósitos de PVDF/KDP maiores do que o observado na amostra de PVDF padrão C1.

Tabela 4.5: Frações de fases cristalinas alfa e beta presentes nas amostras de compósitos de PVDF/KDP.

	Fração de Fase Polimórfica							
	C1	C2	P0,5	P1	P3	P4	P5	P7
F_{α}	12,5	23,00	19,71	12,00	1,75	10,71	14,10	18,80
F_{β}	85,03	69,12	74,50	90,00	97,80	91,6	87,55	81,38

4.8 ANÁLISES TÉRMICAS

4.8.1 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As curvas originadas a partir do DSC, no intervalo de 140°C a 200°C, são mostrados na Figura 4.12 e são respectivas às amostras de PVDF puro e daquelas constituídas de 0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 7,0 % em massa de KDP. A alta definição de um pico (menor largura da endoterma) indica a presença de cristais mais homogêneos enquanto o aumento no valor da temperatura de fusão sugere a presença de lamelas mais espessas. Esferulitos formados por lamelas mais espessas tendem a fundir em temperaturas maiores. A linha pontilhada corta o eixo das temperaturas em 158°C (temperatura de fusão do filme C1). A incorporação de KDP deslocou a temperatura de fusão para valores mais altos, próximos a 160°C. Portanto, aumento da temperatura de fusão que se verifica para as amostras P1, P3, P4 e P5 pode ser indício de aumento da taxa de cristalização de PVDF na presença de cristais de KDP.

A fim de melhor verificar essa possibilidade, são calculados os graus de cristalinidade χ_c das amostras. A Tabela 4.6 reúne informações sobre a temperatura de fusão e a variação de entalpia das amostras estudadas, referentes ao segundo aquecimento.

4.8.2 Determinação do grau de Cristalinidade

O grau de cristalinidade das amostras de filmes compósitos de PVDF/KDP foram estimados por meio da equação (2.15), em que se utilizam dados obtidos do espectro de absorção

Tabela 4.6: Valores da temperatura de fusão (T_m) e das variações de entalpia ΔH_m observadas para as amostras de filmes C1, C2, P0,5, P1, P3, P4, P5 e P7.

AMOSTRAS	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)
C1	158,01	56,94
C2	158,01	47,94
P0,5	158,41	65,28
P1	159,56	49,47
P3	159,65	54,40
P4	159,43	46,78
P5	159,11	45,73
P7	158,51	44,60

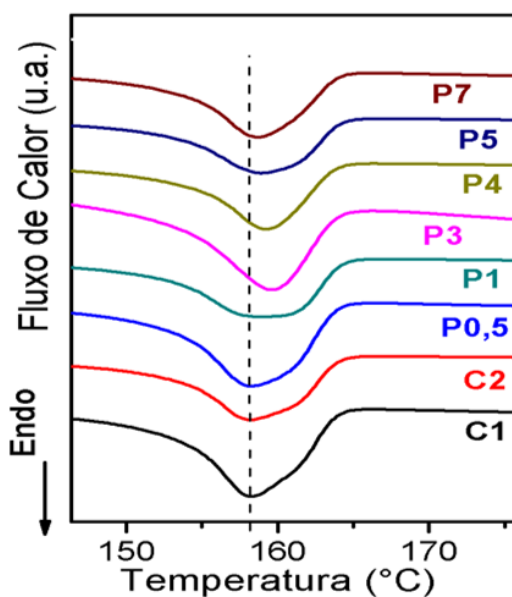


Figura 4.12: Curvas DSC dos filmes de PVDF, C1 e C2, e dos compósitos P0,5; P1; P3; P4; P5 e P7.

do FT-IR e da entalpia de fusão obtidos através do DSC. Os resultados dessas análises podem ser conferidos no gráfico da Figura 4.13 (a) e (b).

A informação contida na Figura 4.13 (a) sugere a conversão de fase α em fase β no intervalo em que o teor de KDP aumenta de 0,0 % em massa, na amostra C2, para 3,0 %

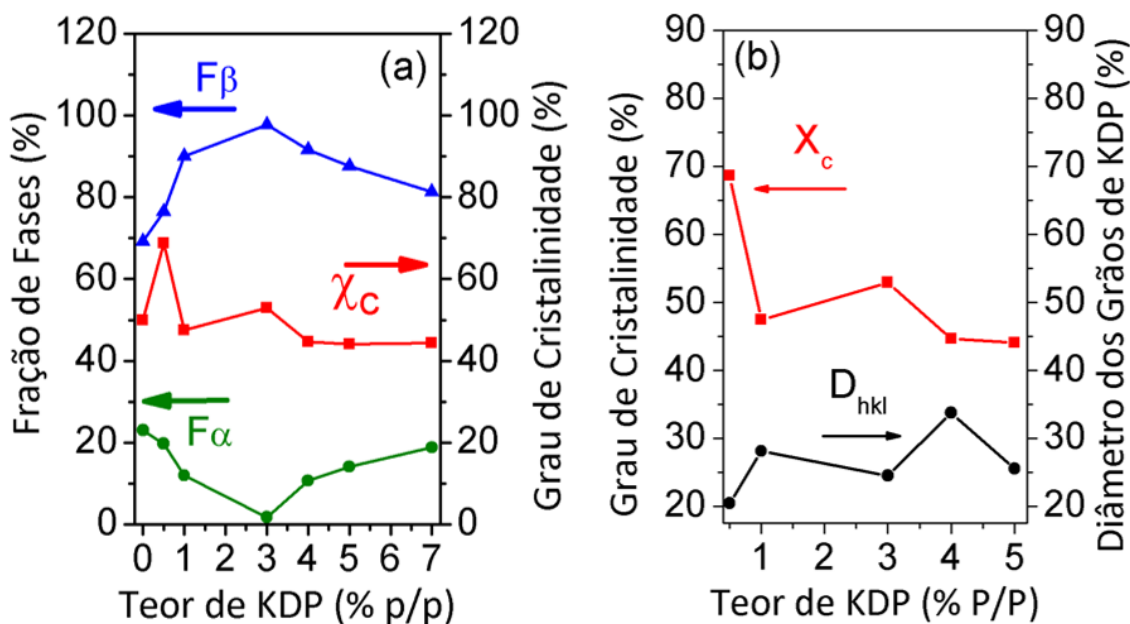


Figura 4.13: (a) A linha em verde, em azul e em vermelho representam, respectivamente, a variação percentual da fração de α em relação à fase β , da fração de fase β em relação à fase α ; e do grau de cristalinidade das amostras de compósitos de PVDF/KDP, em função do teor de KDP. (b) A linha em vermelho representa o grau de cristalinidade do PVDF e a linha em preto representa a evolução do tamanho dos cristalitos de KDP contido no polímero.

em massa, na amostra P3. No intervalo entre 3,0 % e 5,0 % em massa de KDP, ocorreria conversão de fase β em fase α . Quanto ao grau de cristalinidade, os resultados sugerem pouca influência, relativamente, da presença de KDP na conversão de fase amorfa em fase cristalina, exceto quando o percentual em massa de KDP é de 0,5 %. Esse resultado indica melhoria da cristalinidade para concentrações de KDP relativamente baixas. É relevante a leitura correta da informação contida no gráfico: apesar da fração de F_α diminuir no intervalo entre 0,0 % e 0,5 %, não é necessariamente verdade que a quantidade de fase α tenha diminuído. Tanto a quantidade de fase α quanto a quantidade de fase β poderiam aumentar, desde que a primeira aumentasse menos (pois a quantidade fase β foi medida em relação à quantidade de fase α , e vice-versa). De fato, essa versão concordaria com o significativo aumento de cristalinidade observado nesse intervalo. Em amostras com concentrações de KDP acima de 3,0 %, os dados atestam diminuição da cristalinidade em relação à amostra padrão C2, apesar do aumento relativo de fase polar β , em relação à mesma. Jana et al. [95] fez observações semelhantes ao estudar a influência da adição de sal de $MgCl_2$ hidratado ao PVDF, concluindo que a adição de $MgCl_2$ reduz de um modo geral a cristalinidade, ao passo que aumenta consideravelmente a fração de fase β na matriz.

A Figura 4.13 (b) fornece uma relação entre os valores dos graus de cristalinidade das

amostras P0,5; P1; P3; P4 e P5, e os tamanhos dos cristaliticos de KDP presentes nas respectivas amostras. Como esperado, o grau de cristalinidade é maior em amostras que contém cristaliticos menores.

4.8.3 Termogravimetria (TGA)

A fim de verificar a presença de água residual nos filmes de PVDF/KDP bem como de avaliar a perda de massa percentual do compósito durante a degradação, foram realizados exames termogravimétricos de amostras C1, C2, P0,5, P1, P3 e P4, no domínio da temperatura. Os resultados estão representados na Figura 4.14.

Em todos os casos, as degradações ocorrem em duas etapas. A massa residual observada no final do primeiro evento, é resultante da transformação do polímero ou do compósito em material carbonáceo. Na segunda etapa é observada a transformação do material carbonáceo em dióxido de carbono. Os compósitos de PVDF/KDP iniciam as suas degradações em temperaturas (Tonset) superiores e apresentam quantidades de resíduos superiores ao do PVDF puro (amostra C1). Tais informações evidenciam a maior estabilidade dos compósitos de PVDF/KDP em relação ao PVDF puro. Outros pesquisadores já haviam descoberto que a adição de sais inorgânicos ao PVDF aumenta a temperatura de degradação térmica [57, 116].

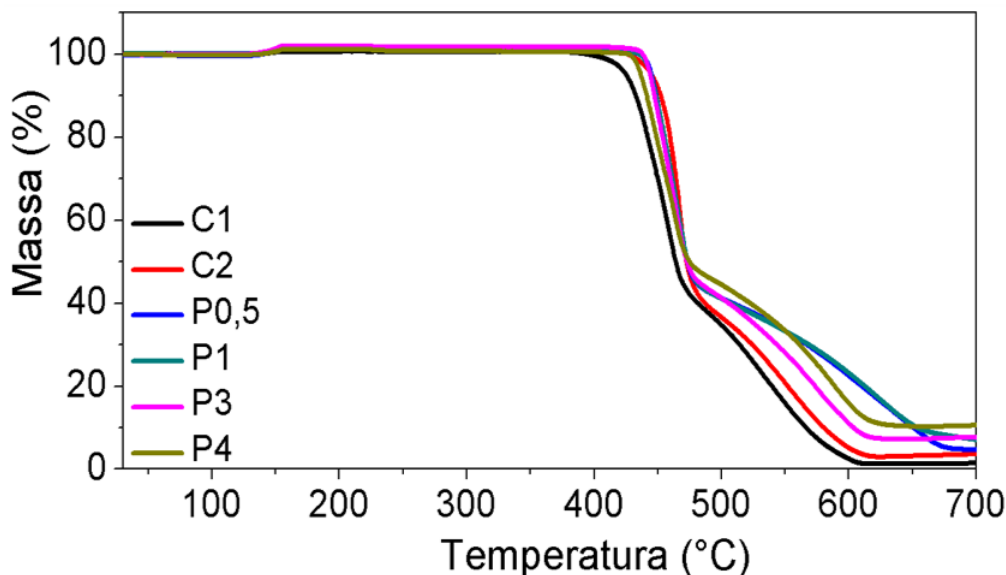


Figura 4.14: Curvas termogravimétricas para os filmes de PVDF puro, amostras C1 e C2, e para os filmes de compósitos de PVDF/KDP, P0,5; P1; P3 e P4.

Outros pesquisadores [95, 117] também já haviam estudado a influência de água na composição do PVDF e verificaram que apenas em quantidades percentuais relativamente baixas,

a água é capaz de aumentar a cristalinidade β do PVDF. No entanto, como essa água residual nos filmes evapora, mesmo à temperatura ambiente, a característica observada desaparece. A curva de vaporização da água não aparece nas curvas termogravimétricas dos compósitos de PVDF/KDP (não se verifica perda de massa próximo a 100°C) de modo que se deve descartar a presença de água residual. Assim, os aumentos de estabilidades observadas no TGA e as variações de cristalinidade observadas no tópico 4.8.2 devem ser atribuídas à presença de KDP na matriz. Com base no exposto, verifica-se uma melhoria da qualidade dos filmes de compósitos de PVDF/KDP, em relação ao PVDF puro. Em outras pesquisas, como relatado em [72] e em [89], foram encontrados valores para o grau de cristalinidade do PVDF hidratado (e sem enchimentos) inferiores aos dos compósitos de PVDF/KDP descritos neste trabalho.

4.9 MEDIDAS ELÉTRICAS

Cada amostra de filme de compósito de PVDF/KDP foi recortada na forma de um retângulo conforme discutido no item 3.2.7 do capítulo 3 e então transformado em um capacitor de placas paralelas de ouro. A Figura 4.15 (a) mostra um capacitor produzido a partir da amostra P3 sendo flexionado entre os dedos. A flexibilidade do dispositivo é uma interessante vantagem em relação a um capacitor tradicional feito de cerâmica. A Figura 4.15 (b) ilustra o esquema de montagem utilizado nos ensaios de obtenção de sinais elétricos.

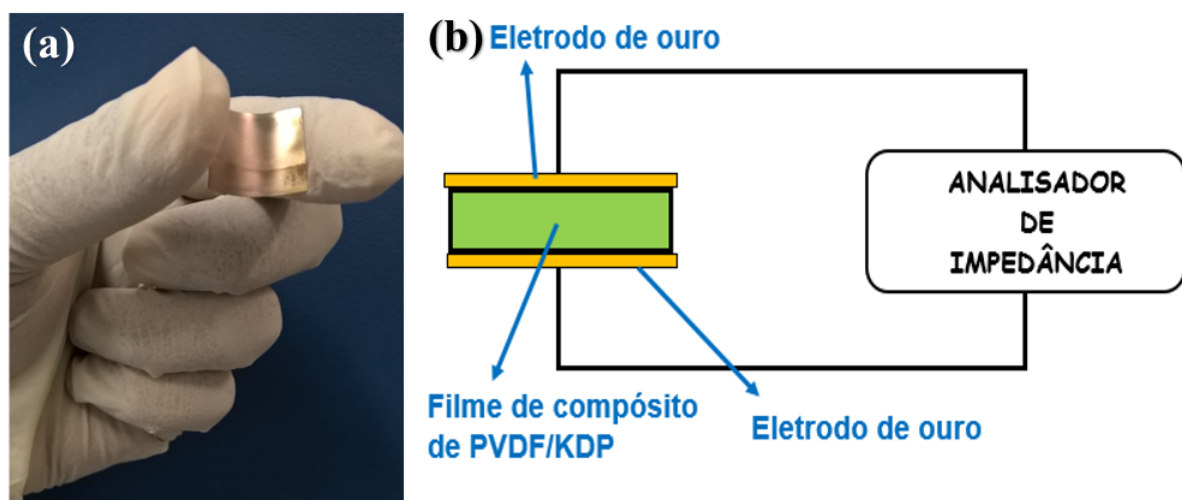


Figura 4.15: (a) Capacitor de placas paralelas constituído de PVDF/KDP como camada ativa. (b) Esquema da montagem usada para obtenção das medidas elétricas.

4.9.1 Condutividade Elétrica AC (σ_{AC})

Os valores relativamente baixos de condutividade AC encontrados e as suas dependências em relação à frequência são típicos de polímeros dielétricos. A Figura 4.16 (a) mostra as curvas plotadas para as condutividades AC das amostras de compósitos de PVDF/KDP, no domínio de 1,0 KHz a 1,0 MHz .

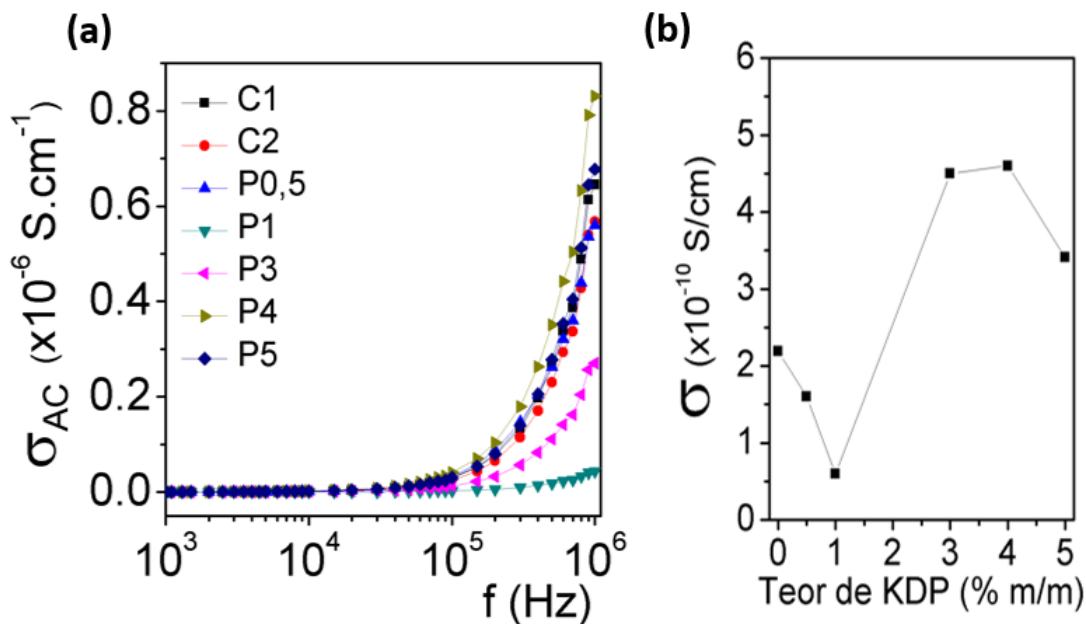


Figura 4.16: Para as amostras de PVDF puro - C1 e hidratado-C2, e de compósitos de PVDF/KDP (P0,5; P1; P3; P4 e P5) constituídas, respectivamente, de 0,5; 1,0; 3,0; 4,0 e 5,0, em % p/p de KDP, são mostradas as curvas (a) da condutividade AC versus frequência (1,0 KHz a 1,0 MHz); (b) as condutividades AC das amostras à temperatura ambiente e à frequência de 1,0 KHz versus teor de KDP nas mesmas amostras.

Há indícios de que a incorporação de 0,5 a 1,0 % p/p de KDP à matriz produz quedas das condutividades dos sistemas. As amostras P0,5 e P1 apresentaram condutividades inferiores à amostra de referência C1, em toda as faixas de frequências. Isso pode ser compreendido em termos de mecanismo de percolação. A condutividade de P0,5, no entanto aumenta em relação às demais quando aplicadas frequências acima de $10^5 Hz$. É possível que agregados do sal bloqueiem a interconexão entre as cadeias do polímero até uma concentração crítica ao redor de 1,0 % p/p de KDP. Acima dessa concentração crítica, o aumento da concentração do sal forma caminhos condutivos capazes de melhorar o transporte de carga. O aumento da concentração para 3,0 % p/p de KDP, em P3, provoca aumento da condutividade em relação àquela observada na amostra P1. As amostras P4 e P5 apresentaram aumento de condutividades superiores à amostra de referência C1, em todas as faixas de frequências investigadas. Por essa técnica, não houve êxito na obtenção de sinal da amostra P7. É possível que a adição

do sal, nessa concentração de 7,0 %, tenha produzido suficiente aumento de porosidade não permitindo o transporte de portadores de cargas. De fato, a queda de condutividade já era percebida na amostra P5. Essa relação entre as condutividades das amostras e a concentração de KDP pode ser melhor visualizada através da Figura 4.16 (b).

4.9.2 Constante Dielétrica (ϵ_r)

A Figura 4.17 (a) mostra o gráfico da constante dielétrica das amostras C1, C2, P0,5, P3, P4 e P5, no intervalo de frequências de 1,0KHz a 1,0MHz. Não se obteve sinal da amostra P7. Os valores das constantes dielétricas, de todos os materiais avaliados, decrescem com a frequência, como é comum em dielétricos. O PVDF na forma β é um polímero polar e, à baixa frequência, seus dipolos se alinham alternadamente com o campo elétrico aplicado. Em altas frequências, os dipolos não têm tempo suficiente para alinhar, antes do campo alterar a direção [95]. O alto valor da constante dielétrica em baixa frequência pode ser devido à presença de todas as polarizações (carga espacial, polarização orientacional, eletrônica e iônica) e seu baixo valor em altas frequências pode ser devido à perda significativa de todas as polarizações gradualmente [118].

Fixada a frequência, nota-se significativo decréscimo dos valores das constantes dielétricas das amostras P0,5; P1 e P3, em relação à amostra de referência C1. Esses resultados concordam com o exposto acerca da variação de condutividade em função do teor de KDP nas amostras. Há uma nítida relação entre as curvas das Figuras 4.16 e 4.17 com os espectros FT-IR mostrados sequencialmente na Figura 4.10. Pelo FT-IR a adição de KDP em concentrações acima de 0,5 % em massa provoca supressão da banda de fase α em 610cm^{-1} . Houve aumento da fração de fase polar β em relação à fase α no PVDF, decorrente da diminuição do teor de água. Mas o sal também gravou a sua impressão através da formação da banda em 530cm^{-1} , no FTIR das amostras P4 (4,0 % p/p de KDP), P5 (5,0 % P/p de KDP) e P7 (7,0 % P/P de KDP). Houve indício de aumento de polaridade decorrente da adição de KDP. Por isso, os valores das constantes dielétricas são maiores exatamente em P4 e P5. A observação da Figura 4.17 (b) revela uma sequência interessante para a variação da constante dielétrica das amostras de PVDF/KDP, em função do teor de KDP. Através do gráfico pode-se inferir que a adição de KDP até uma concentração crítica próxima a 1,0 % p/p de KDP produz diminuição da permissividade do material. As permissividades nas amostras aumentaram com a adição de 3,0, 4,0 e 5,0 , em % p/p de KDP. Os resultados sugerem que interações através de ligação de H entre o KDP e os grupos CF_2 de PVDF podem desempenhar papéis significativos na melhoria da constante dielétrica do polímero quando a este é incorporado o sal na concentração adequada.

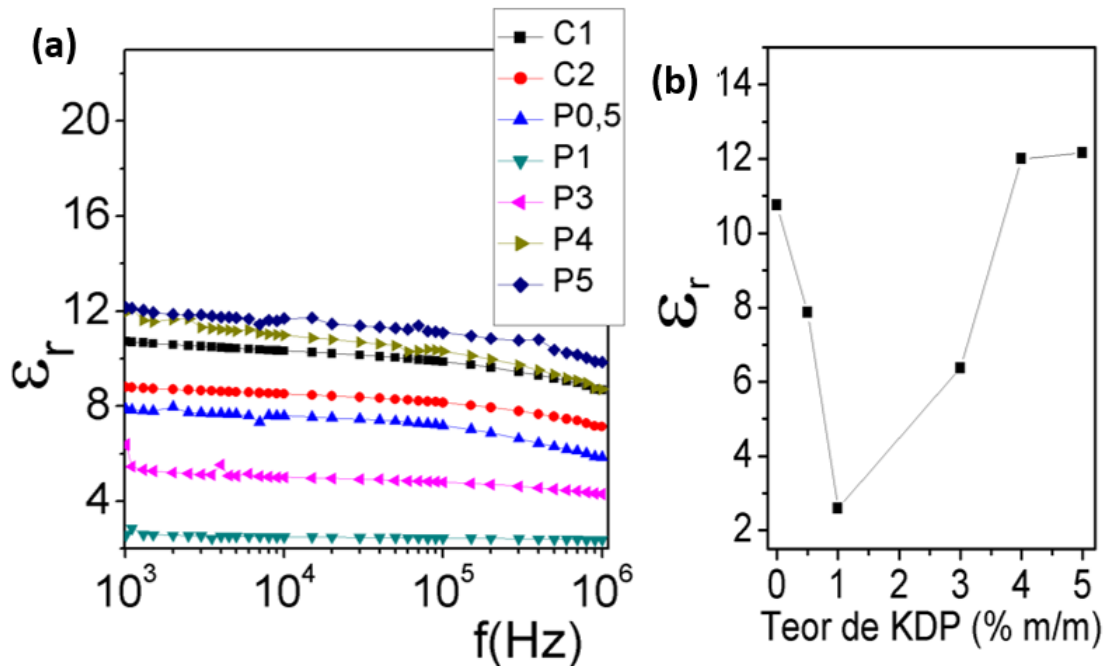


Figura 4.17: (a) Constante dielétrica ϵ versus frequência f em amostras de PVDF puro (C1) e de compósitos de PVDF hidratados e acrescidos de: 0,0 % p/p de KDP (C2); 0,5 % p/p de KDP (P0,5), 1,0 % p/p de KDP (P1); 3,0 % p/p de KDP (P3), 4,0 % p/p de KDP (P4) e 0,0 % p/p de KDP (P5). (b) Relação entre a constante dielétrica e o teor de KDP, à temperatura ambiente e frequência de 1,0 kHz , nas amostras de compósitos de PVDF/KDP.

Numa mesma frequência, foram observadas variações relativamente baixas dos valores das constantes dielétricas dos compósitos (mesmo em P4 e P5), em relação ao do PVDF puro. O cristal de KDP possui duas constantes dielétricas. Mason et al. [49] determinaram experimentalmente valores próximos a 20 para a constante dielétrica do KDP, à temperatura ambiente e frequência de 1,0 KHz . Parikh et al [117, 119] encontraram valores próximos a 30 enquanto Ungine et al. [56] e Baig et al. [120] determinaram valores próximos a 10. Considerando que o valor da constante dielétrica do PVDF, nas mesmas condições de temperatura e frequência, é próximo de 10, a constante dielétrica do compósito poderia ter atingido valores significativamente maiores. No entanto, as medidas das constantes dielétricas são funções da orientação dos cristais de KDP na matriz. A porosidade dos filmes também impacta sobre as respostas elétricas de um modo geral.

4.9.3 Fator de Perda ($\tan \delta$)

O fator de perda dielétrica dos compósitos permaneceu relativamente baixo, como se vê na Figura 4.18. Todos os materiais apresentaram perdas dielétricas abaixo de 0,12, na

frequência de $1,0 \text{ kHz}$; e abaixo de $0,18$, na frequência de $1,0 \text{ MHz}$.

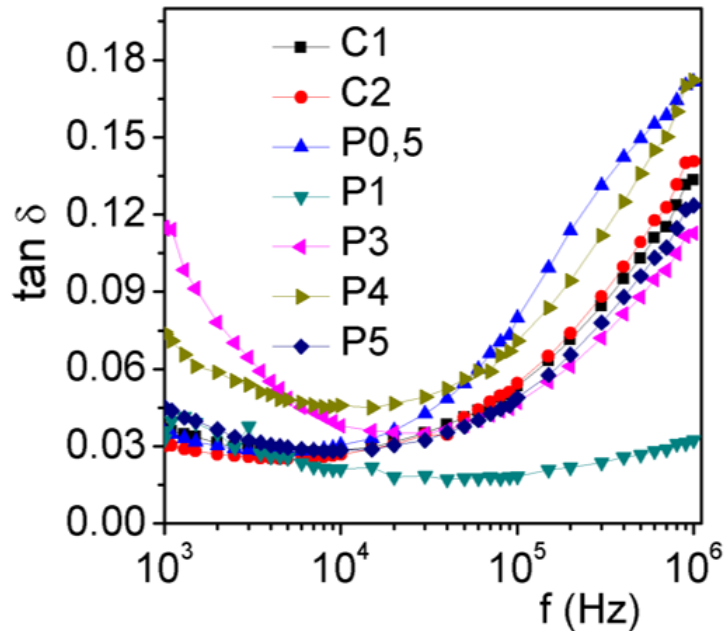


Figura 4.18: Fator de perda dielétrica das amostras de PVDF puro (C1) e de compósitos hidratados de PVDF/KDP compostos de 0,0 % p/p de KDP (C2), 0,5 % p/p de KDP (P0,5), 1,0 % p/p de KDP (P1), 3,0 % p/p de KDP (P3), 4,0 % p/p de KDP (P4) e 5,0 % p/p de KDP (P5).

Consultando a literatura, percebe-se que as variações de perdas apresentadas na figura abaixo são coerentes com aquelas observadas em outros trabalhos com compósitos e blendas de PVDF, sendo inclusive inferiores as descritas em [36, 37, 121]. As curvas plotadas para a perda dielétrica das amostras de PVDF/KDP mostram que essa propriedade depende fortemente da frequência do campo aplicado, sendo necessário lembrar que perda dielétrica baixa é um requisito a ser considerado desde que levado em conta a frequência de utilização do dispositivo.

5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram avaliados os efeitos da incorporação de KDP à uma matriz de PVDF. Como solvente foi utilizado uma mistura de água e DMF na proporção volumétrica de 2/3. Atenção foi dada às características estruturais e morfológicas dos filmes de PVDF modificados mas também às alterações de mudança das fases amorfa e cristalina apolar para a fase cristalina polar, objetivando avaliar melhorias da qualidade de propriedades dielétricas. Destacam-se que:

- (a) As imagens fornecidas das superfícies, por MEV, dos filmes de PVDF puro e dos compósitos de PVDF/KDP mostram filmes porosos e constituídos por glóbulos poliméricos. Essa morfologia é consequência da forma de processamento dos filmes.
- (b) Análises composicionais das amostras por EDS comprovaram a presença do KDP na matriz do polímero, enquanto os picos de difração de raios X trouxeram a evidência de que o KDP se encontra na forma de cristais. O objetivo de encapsular cristais de KDP numa matriz de PVDF foi atingido.
- (c) O DRX da amostra de PVDF puro mostrou que o filme preparado nas condições apresentadas é constituído de fases α e β , com predomínio da segunda. Por outro lado, os exames por FT-IR não apenas confirmaram a presença de fases α e β , como também demonstraram que as frações de fase polar β sofreram, em todas as circunstâncias, aumento considerável em relação ao filme de PVDF puro, C2. O objetivo de aumentar a fração de fase polar β também foi alcançado. A medida de cristalinidade dos filmes através da equação (2.15) no entanto só confirmaram aumento de cristalinidade nas amostras de compósitos de PVDF/KDP compostas de 0,5 % e 3,0 % em massa de KDP.
- (d) Estimativas baseadas na difração de raios X e na equação de Scherrer mostraram que os cristalitos de KDP presentes na amostra possuem dimensões nanométricas. O tamanho desses cristalitos podem, em teoria, estar influenciando os padrões de cristalinidade observados. As amostras compostas de 0,5 e 3,0 % em massa de KDP são constituídas dos menores cristalitos de KDP dentre os observados, e conseqüentemente, são mais cristalinas.

- (e) Exames da termogravimetria comprovaram a ausência de água residual nas amostras de compósitos, de modo que os aumentos de fase polar β observados nos compósitos, em relação ao PVDF puro, devem ser atribuídos exclusivamente a presença de cristais piezoelétricos de KDP na matriz. Os filmes compósitos também se mostram mais termodinamicamente estáveis do que o filme de PVDF puro.
- (f) Os resultados das caracterizações dielétricas dos compósitos sugerem que as interações de ligação H entre o sal piezoelétrico de KDP e os grupos CF_2 do PVDF devem desempenhar um papel significativo na melhoria da constante dielétrica do PVDF. De acordo com análises das medidas de propriedades dielétricas, na frequência de $1,0\text{ KHz}$, os filmes de PVDF compostos de $4,0\%$ p/p de KDP possuem condutividade AC $2,5$ vezes maior que os filmes de PVDF padrão. As variações da constante dielétrica foram menos apreciáveis. A constante dielétrica ($1,0\text{ KHz}$) no filme de $5,0\%$ p/p de KDP, atinge um máximo de $1,5$ vezes do valor encontrado para o PVDF puro. No entanto os resultados elétricos obtidos também foram influenciados negativamente pelas suas morfologias porosas e notadamente pelas irregularidades de suas superfícies.
- (g) Os resultados apresentados neste trabalho sugerem que incorporar KDP ao PVDF, nas condições adequadas, pode funcionar como modo de ajuste de fase polar na matriz de modo a influenciar positivamente o seu comportamento dielétrico. Portanto, nanocompósito de PVDF/KDP, se apresenta como uma promissora alternativa à substituição do PVDF comum, podendo ser utilizado como camada ativa de dispositivos piezoelétricos como atuadores e sensores.

5.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A pesquisa envolvendo compósitos de PVDF/ KDP pode ser aprimorada por meio de implementação de outras técnicas:

1. Aumento de fase β através de estiramento mecânico dos filmes.
2. Compressão dos filmes por meio de prensa hidráulica, sob temperatura adequada, para redução da porosidade e irregularidades superficiais, de modo a melhorar a qualidade das respostas elétricas.
3. Outros estudos poderiam apontar alternativas de tratamento térmico durante a confecção dos filmes e como isto poderia favorecer a orientação adequada dos cristais de

KDP, na matriz.

4. Execução de medidas da ferroeletricidade dos filmes de PVDF/KDP, por meio da determinação de suas respectivas histereses.
5. Observação sistemática dos efeitos piezoelétricos direto e indireto nas amostras, de modo a avaliar as respostas como função das modificações ocorridas em relação ao filme padrão.

Referências Bibliográficas

- 1 WANG, T. T.; HERBERT, J. M.; GLASS, A. M. *The Applications of ferroelectric polymers*. [S.l.]: Blackie, 1988.
- 2 van KREVELEN, D. W. *Properties of Polymers*. New York: Elsevier Science Publishers, 1990.
- 3 BROADHURST, M. G. et al. Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride - a model. *Journal of Applied Physics*, v. 49, n. 10, p. 4992–4997, 1978.
- 4 DOLZHENKOVA, E. et al. Effect of doping of KDP crystal with amino acid L-arginine on the strength properties and character of laser damage. *Journal of Crystal Growth*, v. 478, p. 111 – 116, 2017.
- 5 LEE, S. et al. Multiple pathways of crystal nucleation in an extremely supersaturated aqueous potassium dihydrogen phosphate (KDP) solution droplet. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 113, n. 48, p. 13618–13623, 2016.
- 6 CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering : an introduction*. Hoboken: John Wiley and Sons, 2014.
- 7 WANG, Z. L.; SONG, J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, v. 312, n. 5771, p. 242–246, 2006.
- 8 PRATEEK; THAKUR, V. K.; GUPTA, R. K. Recent progress on ferroelectric polymer-based nanocomposites for high energy density capacitors: Synthesis, dielectric properties, and future aspects. *Chemical Reviews*, v. 116, n. 7, p. 4260–4317, 2016.
- 9 YANG, L. et al. Effect of temperature on the crystalline phase and dielectric and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride) film. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, v. 25, n. 7, p. 858–864, 2014.
- 10 KROTO, H. W. et al. Long carbon chain molecules in circumstellar shells. *The Astrophysical Journal*, v. 314, p. 352–355, 1987.
- 11 SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, p. 578–580, 1977.
- 12 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, v. 6, p. 183–191, 2007.
- 13 ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 798–806, 2004.

- 14 CHOI, W.; LEE, J. won. *Graphene: Synthesis and Applications*. [S.l.]: CRC Press, 2011.
- 15 LI, Y. et al. Ligand engineering of polymer nanocomposites: From the simple to the complex. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 6, n. 9, p. 6005–6021, 2014.
- 16 Wang, Y. et al. Recent development of high energy density polymers for dielectric capacitors. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 17, n. 4, p. 1036–1042, 2010.
- 17 RUAN, L. et al. Properties and applications of the β phase poly(vinylidene fluoride). *Polymers*, v. 10, n. 3, 2018.
- 18 AN, N. et al. Preparation and properties of β -phase graphene oxide/pvdf composite films. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 10, 2015.
- 19 DEVI, P. I.; SIVABHARATHY, M.; RAMACHANDRAN, K. Enhancement of dielectric constant in pvdf polymer using dendrite-shaped pbs nanostructures. *Optik*, v. 124, n. 19, p. 3872 – 3875, 2013.
- 20 MA, D. Z. The polymer structure and performance. *Science Press: Beijing*, 1995.
- 21 AMEDURI, B. From vinylidene fluoride (vdf) to the applications of vdf-containing polymers and copolymers: Recent developments and future trends. *Chemical Reviews*, v. 109, n. 12, p. 6632–6686, 2009.
- 22 LI, Z.; WANG, Y.; CHENG, Z.-Y. Electromechanical properties of poly(vinylidene-fluoride-chlorotrifluoroethylene) copolymer. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 6, p. 062904, 2006.
- 23 ZHANG, J. et al. Synergetic effects of oxidized carbon nanotubes and graphene oxide on fouling control and anti-fouling mechanism of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 448, p. 81 – 92, 2013.
- 24 TIAN, M. et al. Thermally expanded graphene nanoplates/polydimethylsiloxane composites with high dielectric constant, low dielectric loss and improved actuated strain. *Composites Science and Technology*, v. 99, p. 37–44, 2014.
- 25 SENCADAS, V.; FILHO, R. G.; LANCEROS-MENDEZ, S. Processing and characterization of a novel nonporous poly(vinylidene fluoride) films in the β phase. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, n. 21, p. 2226 – 2229, 2006.
- 26 ANDREW, J. S.; CLARKE, D. R. Effect of electrospinning on the ferroelectric phase content of polyvinylidene difluoride fibers. *Langmuir*, v. 24, n. 3, p. 670–672, 2008.
- 27 ARUMUGAM, R. et al. β -pvdf based electrospun nanofibers - a promising material for developing cardiac patches. *Medical Hypotheses*, v. 122, p. 31 – 34, 2019.

- 28 LI, M.; ZHANG, P.; ZHANG, D. PvdF piezoelectric neural conduit incorporated pre-differentiated adipose-derived stem cells may accelerate the repair of peripheral nerve injury. *Medical Hypotheses*, v. 114, p. 55 – 57, 2018.
- 29 LINS, L. C. et al. Effect of polyvinylidene fluoride electrospun fiber orientation on neural stem cell differentiation. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, v. 105, n. 8, p. 2376–2393, 2017.
- 30 WANG, W. et al. Gold-nanoparticle- and gold-nanoshell-induced polymorphism in poly(vinylidene fluoride). *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 296, n. 2, p. 178–184, 2011.
- 31 XIE, L. et al. Core-satellite Ag@BaTiO₃ nanoassemblies for fabrication of polymer nanocomposites with high discharged energy density, high breakdown strength and low dielectric loss. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, p. 17560–17569, 2013.
- 32 HOSHINA, T. Size effect of barium titanate: fine particles and ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 121, n. 1410, p. 156–161, 2013.
- 33 PADALIA, D. et al. Fabrication and characterization of cerium doped barium titanate/PMMA nanocomposites. *Solid State Sciences*, v. 19, p. 122 – 129, 2013.
- 34 ZHANG, Y. et al. PVDF-PZT nanocomposite film based self-charging power cell. *Nanotechnology*, v. 25, n. 10, p. 105401, 2014.
- 35 PONELYTÈ, S. et al. Intelligent piezoelectric polymers PVDF-PZT for biosensing applications. *JOURNAL OF VIBROENGINEERING*, v. 14, n. 1, p. 236–243, 2012.
- 36 WANG, J. et al. Dielectric and energy storage performances of PVDF-based composites with colossal permittivity Nd-doped BaTiO₃ nanoparticles as the filler. *AIP Advances*, v. 7, n. 12, p. 125104, 2017.
- 37 HOQUE, N. A. et al. Tunable photoluminescence emissions and large dielectric constant of the electroactive poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) thin films modified with SnO₂ nanoparticles. *RSC Advances*, v. 6, p. 29931–29943, 2016.
- 38 WIEBECK, H.; HARADA, J. *Plásticos de Engenharia - Tecnologia e Aplicações*. São Paulo: Artliber, 2005.
- 39 LIU, F. et al. Progress in the production and modification of pvdF membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 375, n. 1, p. 1 – 27, 2011.
- 40 POULSEN, M.; DUCHARME, S. Why ferroelectric polyvinylidene fluoride is special. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 17, n. 4, p. 1028–1035, 2010.
- 41 MARTINS, P.; LOPES, A.; LANCEROS-MENDEZ, S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Progress in Polymer Science*, v. 39, n. 4, p. 683 – 706, 2014.

- 42 RIBEIRO, C. et al. Piezoelectric polymers as biomaterials for tissue engineering applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 136, p. 46 – 55, 2015.
- 43 RIBEIRO, P. M. A. *Influência da umidade nas propriedades elétricas do Fluoreto de Polivinilideno*. Lisboa: Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia, 1994.
- 44 ZUCOLOTTI, V. et al. Influência de negro de fumo modificado com polianilina na estrutura de compósitos com poli(fluoreto de vinilideno). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, n. 3, p. 213–219, 2002.
- 45 HARTLEY, G. S. *Aqueous solutions of paraffin-chain salts; A study in micelle formation*. [S.l.]: Hermann & cie, 1936.
- 46 CANEVAROLO, S. a. V. J. *Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2nd. ed. São Paulo: Artliber, 2002.
- 47 LOVINGER, A. J. *Poly(vinylidene fluoride) In.: Developments in Crystalline Polymers, D. C. Bassett Ed*. London: Applied Science Publisher, 1982.
- 48 GREESHMA, T.; BALAJI, R.; JAYAKUMAR, S. PvdF phase formation and its influence on electrical and structural properties of pzt-pvdf composites. *Ferroelectrics Letters Section*, v. 40, n. 1-3, p. 41–55, 2013.
- 49 MARK, H. F.; KROSCWITZ, J. I. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. [S.l.]: Wiley, 1986.
- 50 YU, Y.-J.; MCGAUGHEY, A. J. H. Energy barriers for dipole moment flipping in pvdf-related ferroelectric polymers. *The Journal of Chemical Physics*, v. 144, n. 1, p. 014901, 2016.
- 51 ADIREDDY, S. et al. PVDF-BaSrTiO₃ nanocomposites for flexible electrical energy storage devices. *Emerging Materials Research*, v. 3, n. EMR6, p. 265–270, 2014.
- 52 NALWA, H. S. *Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications*. New York: Marcel Dekker, 1995.
- 53 WANG, H. et al. Preparation of gamma-PVDF with controlled orientation and insight into phase transformation. *Polymer*, v. 123, p. 282 – 289, 2017.
- 54 WEINHOLD, S.; LITT, M. H.; LANDO, J. B. The crystal structure of the γ phase of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*, v. 13, n. 5, p. 1178–1183, 1980.
- 55 MIYAZAKI, T. et al. Preparation of isothermally crystallized γ -form poly(vinylidene fluoride) films by adding a KBr powder as a nucleating agent. *Macromolecules*, v. 41, n. 7, p. 2749–2753, 2008.
- 56 PRINCE, M. U.; THERESE, P. S.; PERUMAL, S. Growth, structural, optical, electrical and SHG studies of N-N' allylthiourea doped KDP single crystals. *Int. Journal of Engineering Research and Applications*, v. 5, n. 4, p. 07–14, 2015.

- 57 PARIKH, K. D.; PAREKH, B. B.; JOSHI, M. J. Structural, SHG and dielectric study of L-tryptophan doped KDP crystals. *International Journal of ChemTech Research*, v. 6, n. 3, p. 1559–1562, 2014.
- 58 BAIG, M. I.; ANIS, M.; MULEY, G. G. Influence of tartaric acid on linear-nonlinear optical and electrical properties of KH_2PO_4 crystal. *Optical Materials*, v. 72, p. 1 – 7, 2017.
- 59 CHANDRAN, S.; PAULRAJ, R.; RAMASAMY, P. Influence of amaranth dye on the growth and properties of KDP single crystal. *Materials Research Bulletin*, v. 68, p. 210 – 215, 2015.
- 60 ROSS, N. *Hydroponics: The Complete Guide To Hydroponics For Beginners*. [S.l.]: CreateSpace Independent Publishing Platform, 2016.
- 61 WELLER, T. *The Best of The Growing Edge Int., 2000-2005: Select cream-of-the-crop articles for soilless growers*. USA: New Moon Publishing, 2005.
- 62 SANGAWAR, V. S. et al. The effect of polymer on structural and dielectric properties of KDP. *Bionano Frontier*, v. 3, n. 2, p. 164–166, 2010.
- 63 LINES, M. E.; GLASS, A. M. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford: Clarendon Press, 1977.
- 64 WEST, J. A quantitative x-ray analysis of the structure of potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4). *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, v. 74, n. 1-6, p. 306–332, 1930.
- 65 MOREIRA, S. G. C. et al. Phase transitions in KDP induced by uniaxial pressure. *Ferroelectrics*, v. 160, n. 1, p. 47–54, 1994.
- 66 BACON, G. E.; PEASE, R. S. A neutron-diffraction study of the ferroelectric transition of potassium dihydrogen phosphate. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 230, n. 1182, p. 359–381, 1955.
- 67 MASON, W. P. The elastic, piezoelectric, and dielectric constants of potassium dihydrogen phosphate and ammonium dihydrogen phosphate. *Physical Review*, v. 69, p. 173–194, 1946.
- 68 BUSCH, G. Neue seignette-elektrika. *Helvetica Physica Acta*, v. 11, p. 269–298, 1938.
- 69 ENNACEUR, N. et al. Phase transitions, ferroelectric behavior and second-order nonlinear optics of a new mixed sodium dihydrogen phosphate-arsenate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 73, n. 3, p. 418 – 422, 2012.
- 70 WANG, D. et al. Effect of Fe^{3+} on third-order optical nonlinearity of KDP single crystals. *CrystEngComm*, v. 18, p. 9292–9298, 2016.
- 71 RASHKOVICH, L. N. *KDP-Family Single Crystals*. Bristol: Adam Hilger, 1991.

- 72 JANA, S. et al. The influence of hydrogen bonding on the dielectric constant and the piezoelectric energy harvesting performance of hydrated metal salt mediated PVDF films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, p. 17429–17436, 2015.
- 73 RAJU, G. G. *Dielectrics in Electric Fields*. New York: Marcel Dekker Inc., 2003.
- 74 BAYRAMOL, D. V. et al. *Preparation and Characterization of PVDF-Based Nanocomposites In: Synthesis Techniques for Polymer Nanocomposites, V. Mittal Ed.* Weinheim: Wiley-VCH, 2015.
- 75 DUCROT, P.-H.; DUFOUR, I.; AYELA, C. Optimization of PVDF-TrFE processing conditions for the fabrication of organic MEMS resonators. *Scientific Reports*, v. 6, n. 19426, 2016.
- 76 GUPTA, M. N.; SUMAN; YADAV, S. K. Electricity generation due to vibration of moving vehicles using piezoelectric effect. *Advance in Electronic and Electric Engineering*, v. 4, n. 3, p. 313–318, 2014.
- 77 ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. *The Science and Engineering of Materials*. 6th. ed. USA: CENGAGE Learning, 2010. 719-765 p.
- 78 ZHU, L. Exploring strategies for high dielectric constant and low loss polymer dielectrics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 5, n. 21, p. 3677–3687, 2014.
- 79 ZHU, L.; WANG, Q. Novel ferroelectric polymers for high energy density and low loss dielectrics. *Macromolecules*, v. 45, n. 7, p. 2937–2954, 2012.
- 80 CHIANG, Y.-M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- 81 SESSLER, G. M. *Electrets*. 2nd. ed. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1987.
- 82 SCOTT, J. F. Applications of modern ferroelectrics. *Science*, v. 315, n. 5814, p. 954–959, 2007.
- 83 AUCIELLO, O.; SCOTT, J. F.; RAMESH, R. The physics of ferroelectric memories. *Physics Today*, v. 51, n. 7, p. 22–27, 1998.
- 84 CHEN, D. et al. Liquid-phase tuning of porous PVDF-TrFE film on flexible substrate for energy harvesting. *Applied Physics Letters*, v. 110, n. 15, p. 153902, 2017.
- 85 GREGORIO JR., R.; CESTARI, M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 32, n. 5, p. 859–870, 1994.
- 86 GREGORIO JR., R.; BORGES, D. S. Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride). *Polymer*, v. 49, n. 18, p. 4009 – 4016, 2008.

- 87 GREGORIO JR., R.; A., M. J. *Influência da Temperatura e da Razão de Estiramento no Processo de Obtenção de Filmes Orientados de PVDF- β* In: *2º Congresso Brasileiro de Polímeros*. São Paulo: Anais, 1993. 535-538 p.
- 88 STUART, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.
- 89 SONG, R. et al. Modification of polymorphisms in polyvinylidene fluoride thin films via water and hydrated salt. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 401, p. 50 – 57, 2013.
- 90 KENDRICK, S. K. et al. Application and interpretation of functional data analysis techniques to differential scanning calorimetry data from lupus patients. *PLOS ONE*, v. 12, n. 11, p. 1–21, 2017.
- 91 YU, S. et al. Review of MEMS differential scanning calorimetry for biomolecular study. *Frontiers of Mechanical Engineering*, v. 12, n. 4, p. 526–538, 2017.
- 92 SEEMA, A.; DAYAS, K. R.; VARGHESE, J. M. PVDF-PZT-5H composites prepared by hot press and tape casting techniques. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 106, n. 1, p. 146–151, 2007.
- 93 BENZ, M.; EULER, W. B.; GREGORY, O. J. The role of solution phase water on the deposition of thin films of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*, v. 35, n. 7, p. 2682–2688, 2002.
- 94 LAGE, L. E. C.; HABERT, A. C.; NOBREGA, R. *Fibras ocas de pol. para ultraf. In: 2º Congresso Brasileiro de Polímeros*. São Paulo: Anais, 1993. 461-466 p.
- 95 CHANG, W.-Y.; HSU, C.-H. Electromechanical characteristics of polyvinylidene fluoride for flexible electronics. *Transactions of the Canadian Society for Mechanical Engineering*, v. 37, n. 3, p. 325–333, 2013.
- 96 CHENG, L.-P. Effect of temperature on the formation of microporous PVDF membranes by precipitation from 1-octanol/DMF/PVDF and water/DMF/PVDF systems. *Macromolecules*, v. 32, n. 20, p. 6668–6674, 1999.
- 97 LI, Y.; KAITO, A. Crystallization and orientation behaviors of poly(vinylidene fluoride) in the oriented blend with nylon 11. *Polymer*, v. 44, n. 26, p. 8167 – 8176, 2003.
- 98 MENG, Q. et al. Effect of poly(methyl methacrylate) addition on the dielectric and energy storage properties of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 116, n. 5, p. 2674–2684, 2010.
- 99 TAO, M. mi et al. Effect of solvent power on PVDF membrane polymorphism during phase inversion. *Desalination*, v. 316, p. 137 – 145, 2013.
- 100 RAVI, S.; CHENTHAMARAI, S.; JAYAVEL, R. FTIR, electrical and SHG studies of single crystals of KDP doped with phenylalanine. *IOSR Journal of Applied Physics*, v. 7, n. 2, p. 39–44, 2015.

- 101 GHANE, A.; DIZAJI, H. R. Growth and characterization of a unidirectional <001> EDTA added KDP single crystal by the S-R method. *Chinese Journal of Physics*, v. 50, n. 4, p. 652–658, 2012.
- 102 SHARMA, M.; MADRAS, G.; BOSE, S. Process induced electroactive β -polymorph in PVDF: effect on dielectric and ferroelectric properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, p. 14792–14799, 2014.
- 103 GAUR, M. S. et al. Influence of SiO₂ nanoparticles on morphological, thermal, and dielectric properties of PVDF. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 122, n. 3, p. 1403–1416, 2015.
- 104 SHARMA, M.; MADRAS, G.; BOSE, S. Size dependent structural relaxations and dielectric properties induced by surface functionalized MWNTs in poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blends. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, p. 2693–2704, 2014.
- 105 ACHABY, M. E. et al. Nanocomposite films of poly(vinylidene fluoride) filled with polyvinylpyrrolidone-coated multiwalled carbon nanotubes: Enhancement of β -polymorph formation and tensile properties. *Polymer Engineering & Science*, v. 53, n. 1, p. 34–43, 2013.
- 106 ACHABY, M. E. et al. Piezoelectric β -polymorph formation and properties enhancement in graphene oxide - PVDF nanocomposite films. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 19, p. 7668 – 7677, 2012.
- 107 PATRO, T. U. et al. Studies on poly(vinylidene fluoride)-clay nanocomposites: Effect of different clay modifiers. *Polymer*, v. 49, n. 16, p. 3486 – 3499, 2008.
- 108 TASHIRO, K.; KOBAYASHI, M. Structural phase transition in ferroelectric fluorine polymers: X-ray diffraction and infrared/raman spectroscopic study. *Phase Transitions*, v. 18, n. 3-4, p. 213–246, 1989.
- 109 BUONOMENNA, M. et al. Poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion: the role the casting and coagulation conditions play in their morphology, crystalline structure and properties. *European Polymer Journal*, v. 43, n. 4, p. 1557 – 1572, 2007.
- 110 GOMES, J. et al. Influence of the β -phase content and degree of crystallinity on the piezo- and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride). *Smart Materials and Structures*, v. 19, n. 6, p. 065010, 2010.
- 111 KOBAYASHI, M.; TASHIRO, K.; TADOKORO, H. Molecular vibrations of three crystal forms of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*, v. 8, n. 2, p. 158–171, 1975.
- 112 SALIMI, A.; YOUSEFI, A. Analysis method: FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films. *Polymer Testing*, v. 22, n. 6, p. 699 – 704, 2003.
- 113 BORMASHENKO, Y. et al. Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation. *Polymer Testing*, v. 23, n. 7, p. 791 – 796, 2004.

- 114 GREGORIO, R.; aO, R. C. C. Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly(vinylidene fluoride). *Journal of Materials Science*, v. 35, n. 2, p. 299–306, 2000.
- 115 JIA, N. et al. Enhanced electroactive and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride) by controlling crystallization and interfacial interactions with low loading polydopamine coated BaTiO₃. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 453, p. 169 – 176, 2015.
- 116 LIAO, C. et al. Synthesis and characterization of SBA-15/poly (vinylidene fluoride) (PVDF) hybrid membrane. *Desalination*, v. 260, n. 1, p. 147 – 152, 2010.
- 117 PARIKH, K. D. et al. Growth and characterization of L-alanine doped KDP crystals. *Crystal Research and Technology*, v. 45, n. 6, p. 603–610, 2010.
- 118 SMYTH, C. P. *Dielectric Behaviour and Structure*. New York: McGraw-Hill, 1965.
- 119 PARIKH, K. D.; PAREKH, B. B.; JOSHI, M. J. Structural, SHG and dielectric study of L-tryptophan doped KDP crystals. *International Journal of ChemTech Research*, v. 6, n. 3, p. 1559–1562, 2014.
- 120 BAIG, M. I.; ANIS, M.; MULEY, G. G. Influence of tartaric acid on linear-nonlinear optical and electrical properties of KH₂PO₄ crystal. *Optical Materials*, v. 72, p. 1 – 7, 2017.
- 121 PARANGUSAN, H.; PONNAMMA, D.; AL-MAADEED, M. A. A. Stretchable electrospun PVDF-HFP/Co-ZnO nanofibers as piezoelectric nanogenerators. *Scientific Reports*, v. 8, n. 754, 2018.

APÊNDICE

A ARTIGO PUBLICADO

Artigo publicado em 19 de junho de 2019 no periódico Científico bimestral *Bulletin of Materials Science*.



Inclusion of water and KDP as a mechanism for controlling structural and dielectric parameters in PVDF films

C A O ROCHA^{1,2}, L G PATERNO³ and A M CESCHIN^{1,*} 

¹Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, 70.019-970 Brasília, Brazil

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Norte de Minas Gerais, 38.680-000 Montes Claros, Brazil

³Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70.019-970 Brasília, Brazil

*Author for correspondence (artemis@pgea.unb.br)

MS received 14 January 2019; accepted 24 March 2019

Abstract. In this work, the possibility of improving the microstructural and dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) by the addition of potassium dihydrogen phosphate (KDP) to the polymer matrix is speculated. Both PVDF and KDP are ferroelectric and piezoelectric materials, so the combination may result in a synergistic interaction. PVDF and KDP were dissolved in water/dimethylformamide at 70°C. The solutions were deposited by casting to obtain films. The samples were characterized by energy-dispersive X-ray spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. XRD tests of the samples showed that hydrated PVDF films resume crystallinity up to a maximum content of 3.0% by weight of KDP. FTIR confirmed the possibility of adjusting the intensity of the alpha (α)- and beta (β)-phase peaks in the polymer through water and KDP contents. Finally, the dielectric constant and the dielectric loss factor of the new materials at room temperature were determined.

Keywords. KDP; PVDF; ferroelectric; piezoelectric; sensor; actuator.

B RESUMO ESTENDIDO

Resumo Estendido publicado nos anais do **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMat**, ocorrido entre 04 e 08 de novembro de 2018, em Foz do Iguaçu-PR-Brasil.

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE FILMES DE NANOCOMPÓSITOS DE PVDF/KDP HIDRATADOS

C. A. O. Rocha^{1,2*}, L. G. Paterno¹, A. M. Ceschin¹

Universidade de Brasília¹, Instituto Federal do Norte de Minas gerais²

*Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Brasília-DF, CEP 70904 -970.

Email: charles.rocha@ifnmg.edu.br

RESUMO

No presente estudo, avaliou-se o efeito da incorporação de cristais de dihidrogenofosfato de potássio (KDP) em matrizes de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF), ambos ferroelétricos. Misturas precursoras envolvendo água e dimetilformamida (DMF) foram usadas para dissolver o KDP no PVDF. As superfícies dos filmes obtidos a partir das misturas foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) enquanto suas composições foram confirmadas por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDX) e por Difração de Raios X (DRX). As transições entre fases polimórficas alfa e beta foram analisadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). Como resultado, verificou-se que a adição de KDP ao PVDF pode ser um interessante recurso de conversão de fase amorfa em fase cristalina podendo haver, em algumas circunstâncias, aumento da percentagem de fase polar beta.

Palavras-Chave: PVDF, KDP, nanocompósitos, piezoelétricos

INTRODUÇÃO

O PVDF é um polímero semicristalino frequentemente usado em dispositivos que exploram as suas propriedades ferroelétrica, piroelétrica e piezoelétrica, como transdutores, atuadores e capacitores^(1, 2). O homopolímero fluoreto de vinilideno (VDF) contém 59,4% em peso de flúor e 3% em peso de átomos de hidrogênio, com 50 a 70% de cristalinidade⁽³⁾. As suas propriedades dielétricas e a sua insolubilidade decorrem da diferença de polaridade entre os grupos que se alternam na cadeia do polímero. Apesar de possuir um desempenho eletromecânico ainda inferior ao das mais importantes cerâmicas, o PVDF apresenta as vantagens de ser flexível, possuir

excelente estabilidade química⁽⁴⁾ e possibilitar a sua moldagem na forma de filmes finos. O seu alto potencial hidrofóbico confere às membranas constituídas desse material uma interessante atividade seletiva. Esses são alguns dos motivos pelos quais membranas de PVDF têm sido extensivamente aplicadas à pesquisa científica e ao processo industrial⁽⁵⁾.

Uma maneira de melhorar o desempenho piezoelétrico de filmes de PVDF é aumentar a sua fração percentual de fase cristalina polar. Isso é possível pois o PVDF é polimorfo⁽⁶⁾. A fase alfa é a fase apolar do PVDF, sendo termodinamicamente mais estável. A fase beta é a mais polar dentre as fases⁽⁶⁾ e portanto, a mais requisitada. As fases gama e delta também são polares. Um método bastante empregado no controle do percentual de fase beta é o controle da temperatura de cozimento e recozimento dos filmes. Outra forma de melhorar as características do PVDF é misturá-lo com um de seus copolímeros. O trifluoretileno (TRFE) e o hexafluoropropileno (HFP) destacam-se como os copolímeros do PVDF mais usados na constituição de blendas. Muitos trabalhos também relatam a mistura de PVDF com óxido de grafeno (GO) com o mesmo objetivo de induzir a formação de fase beta no material. A incorporação de partículas, em uma matriz de PVDF objetiva o aprimoramento desse e de outros parâmetros de interesse. O aumento da permissividade elétrica em relação ao PVDF puro é um desses focos. A maioria dos estudos realizados utiliza nanopartículas cerâmicas com alta constante dielétrica, por exemplo, BaTiO₃ e Pb (Zr, Ti) O₃, como enchimentos para a matriz hospedeira de PVDF⁽⁴⁾.

À propósito, não se encontram na literatura relatos de pesquisas sobre misturas entre PVDF e KDP. O KDP é um sal piezoelétrico à temperatura ambiente e possui fórmula KH₂PO₄. Esse sal já foi bastante estudado por aqueles que se interessaram pelas suas fascinantes propriedades anisotrópicas. Monocristais de KDP também podem sofrer polimorfismo. Abaixo de 122 K, os cristais de KDP possuem geometria ortorrômbica e são ferroelétricos⁽⁷⁾. Aquecendo o KDP a temperaturas acima de 122 K, ponto de Curie, os cristais assumem geometria tetragonal e sofrem transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica^(7, 8).

Nesse trabalho, descrevemos um processo para produção de compósito envolvendo a mistura PVDF/KDP a partir da dissolução de ambos em uma mistura de água e N, N dimetilformamida (DMF). A partir das misturas, obtiveram-se filmes

hidratados. Os cristais de KDP funcionarão como enchimentos da matriz flexível e piezoelétrica de PVDF. Avalia-se não apenas a possibilidade dessa interação induzir a formação de fase beta polar na matriz polimérica como também a possibilidade de alterações de sua cristalinidade e de aspectos superficiais como porosidade e hidrofobicidade. Também se investiga a ação do KDP sobre a água presente nos filmes de PVDF. Técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à Espectroscopia de Raio X por dispersão em Energia (EDX), difração de raios X e Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram utilizadas para caracterizar os filmes não polarizados por campo externo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

O DMF (densidade de 0,94 g/ml) foi obtido de Dinâmica - Química Contemporânea. O PVDF (massa molar de 534.000,00 por GPC) na forma de pó e KDP (massa molar de 136,09 g/mol) na forma de cristais foram obtidos de Sigma Aldrich. Também usou-se água ultra-purificada em sistema Mili-Q, tipo 1, no preparo das misturas.

Experimental

A Figura 1 ilustra o esquema de fabricação das membranas de compósitos de PVDF/KDP. Primeiramente, prepararam-se soluções de KDP em 4 ml de água, em diferentes concentrações. O sistema foi colocado sob agitação magnética, à temperatura ambiente, por 10 minutos. Após esse tempo, e ainda sob agitação magnética, o DMF é adicionado lentamente através de sistema de gotejamento. Neste caso, foi necessário utilizar uma pipeta. Foram adicionados 6 ml em todas as soluções de modo que a razão entre os volumes de água e KDP é de 2/3. Durante 20 minutos o sistema é mantido sob agitação e, após isso, 0,50 g de PVDF foi acrescentado lentamente. A mistura foi magneticamente agitada durante 18 horas, à temperatura de 70 °C. Foram ao todo preparadas cinco misturas. Na primeira delas, denominada A, a massa de KDP e o volume de água são nulos, ou seja, preparou-se uma mistura de PVDF não hidratada e isenta de KDP. As demais

misturas, B, C, D e E, são hidratadas e respectivamente compostas de 0,0% wt de KDP, 0,5% wt de KDP, 1,0% wt de KDP e 3,0% wt de KDP.

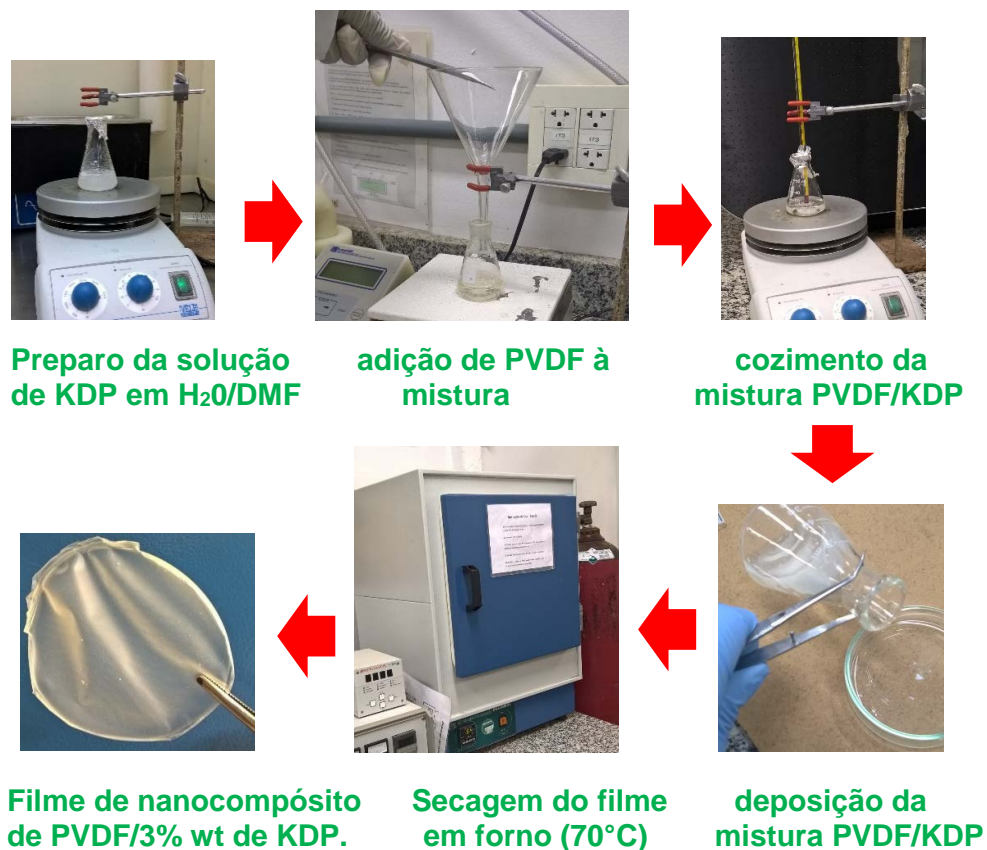


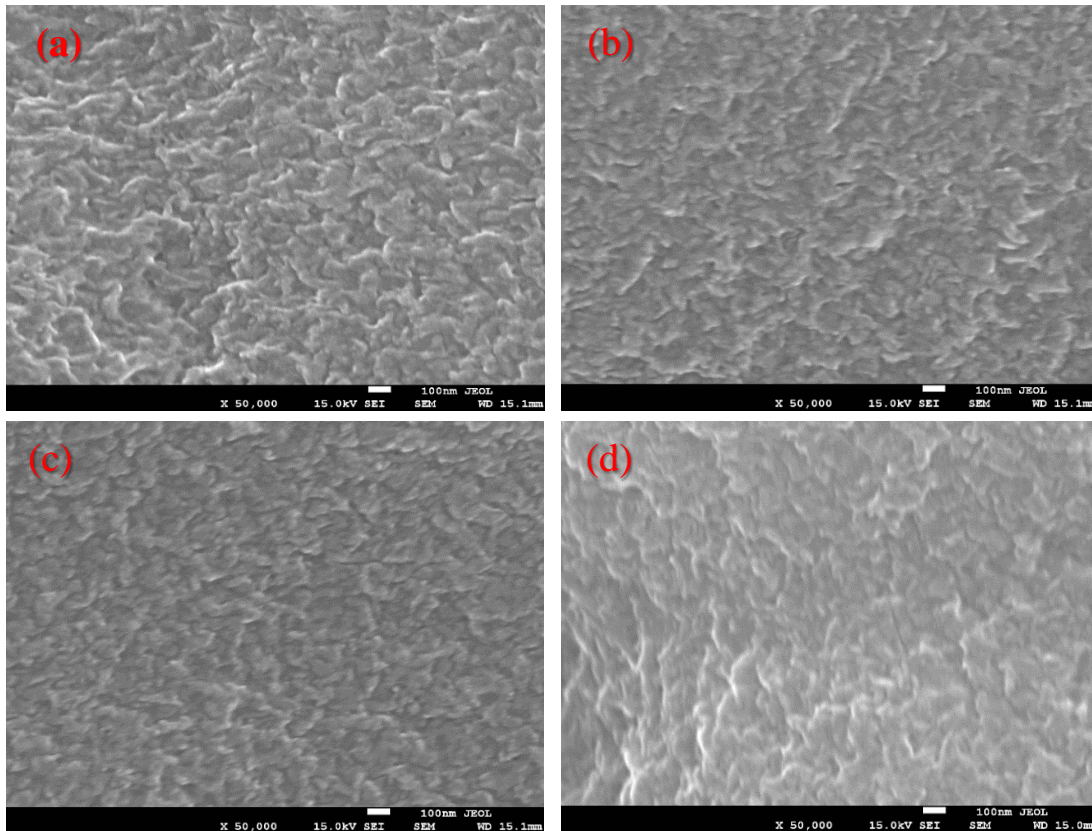
Figura 1: Esquema de fabricação dos filmes de nanocompósitos de PVDF/KDP envolvendo, na sequência indicada pelas setas, a dissolução do KDP na solução de água/DMF, a adição do PVDF à mistura, o cozimento da mistura, a deposição por derramamento, a secagem em forno e o aspecto final de um filme composto 3% wt de KDP obtido por essa técnica.

Essas percentagens de KDP são relativas à massa de PVDF presente na mistura. Feito isso, 7 ml de cada mistura foi derramada sobre uma placa de petri de vidro e colocada em estufa para posterior secagem e cristalização. O processo de secagem ocorreu à temperatura de 70 °C por 18 horas.

CARACTERIZAÇÕES MICROESTRUTURAIS

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDX)

As imagens eletrônicas das superfícies das amostras foram geradas através de um microscópio MEV da marca Jeol JSM-7000F pertencente ao LMM/IB da Universidade de Brasília. As imagens obtidas trazem informações acerca das topografias das amostras. O contraste na superfície do PVDF puro, mostrado na Figura 2(a) é mais intenso do que aquele mostrado na Figura 2(b) que representa a superfície do PVDF hidratado e isento de KDP. A ação da água residual presente no material, numa primeira análise, parece ter tornado a superfície homogeneamente mais lisa.



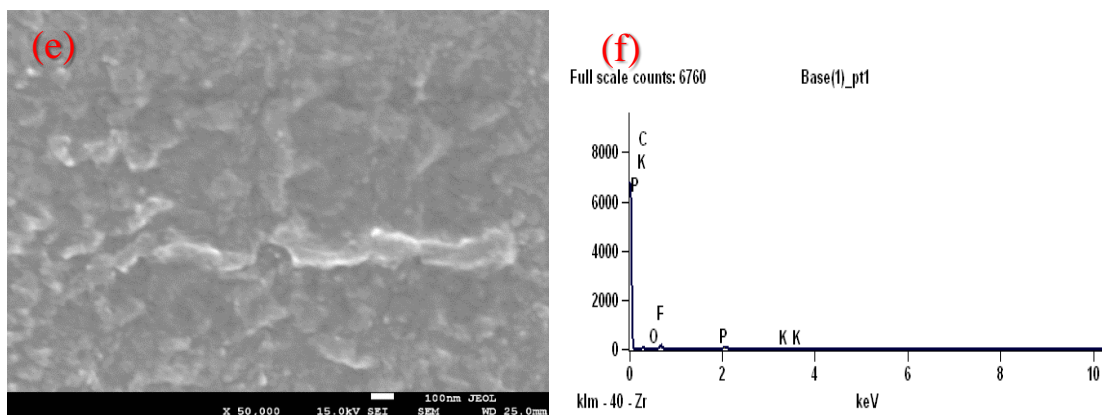


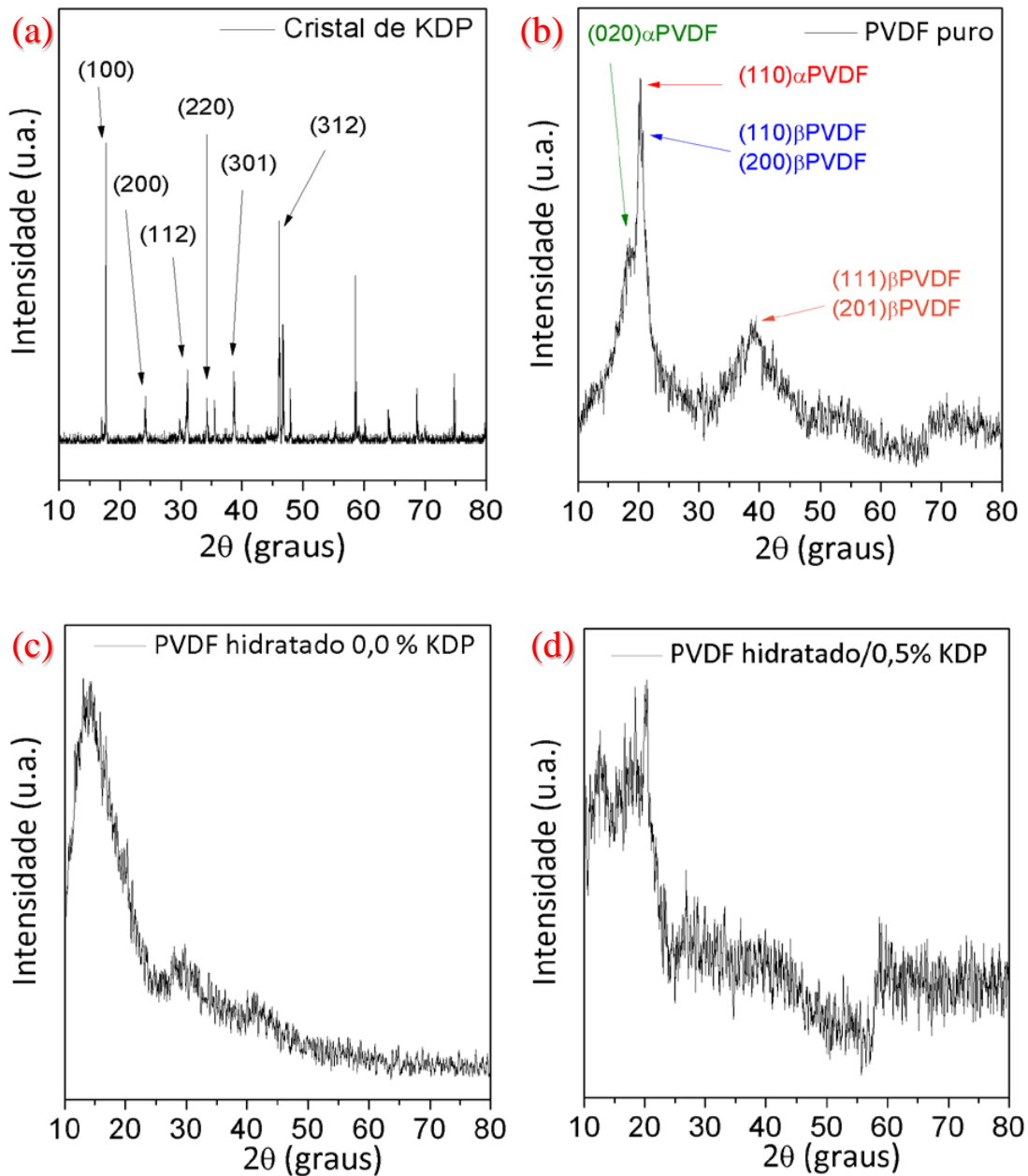
Figura 2: Imagens obtidas do MEV das amostras de (a) PVDF puro, (b) PVDF hidratado isento de KDP, (c) PVDF hidratado + 0,5% wt de KDP, (d) PVDF hidratado + 1,0% wt de KDP, (e) PVDF hidratado + 3,0% wt de KDP. Em (f) é mostrado o espectro obtido por EDX da amostra de PVDF contendo 1,0% wt de KDP.

As figuras que se seguem, 2(c), 2(d) e 2(e), mostram aumento de contrastes como função do teor de KDP presente nas amostras e, seguindo a mesma linha, julga-se que a superfície se torna mais rugosa com o percentual de KDP presente. Há uma relação entre o fenômeno apresentado, o fato de o KDP ser hidrofílico e o fato de o PVDF ser hidrofóbico. Possivelmente, o KDP deve estar retirando água da matriz polimérica. Assim, tornam-se vagos os sítios outrora ocupados por água. A Figura 2(f) mostra o resultado da análise de composição química por EDX. O espectro apresenta picos de energia referentes aos elementos carbono (C), oxigênio (O), flúor (F) e potássio (K). A presença de K e de P no espectro é evidência de que a matriz apresenta cristais de KDP distribuídos ao longo de sua estrutura.

Difração de Raios X (DRX)

As amostras de filmes de nanocompósitos PVDF/KDP tiveram as suas estruturas também investigadas por difração de raios X. Para aplicação da técnica, utilizou-se um difratômetro de marca Bruker, modelo D8 FOCUS, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília. O aparelho investigou a faixa de ângulos situados entre 10° e 80°, a cada 0,02° e velocidade de 1°/minuto.

A Figura 3(a) mostra o espectro de difração obtido para os cristais de KDP *in natura*. A Figura 3(b) mostra o espectro para o filme A, constituído por PVDF puro. Neste último pode-se perceber a presença de picos de difração correspondentes às fases alfa e beta do PVDF. O pico em 18,6° é característico de fase alfa e corresponde ao plano cristalográfico (020)^(9, 10). O pico próximo a 20,1° também é característico da fase alfa do PVDF e corresponde ao plano (110)^(4, 11). Em 20,6° encontra-se um único pico que corresponde aos planos (110) e (200) e que é relatado como característico de fase polar beta^(4, 11).



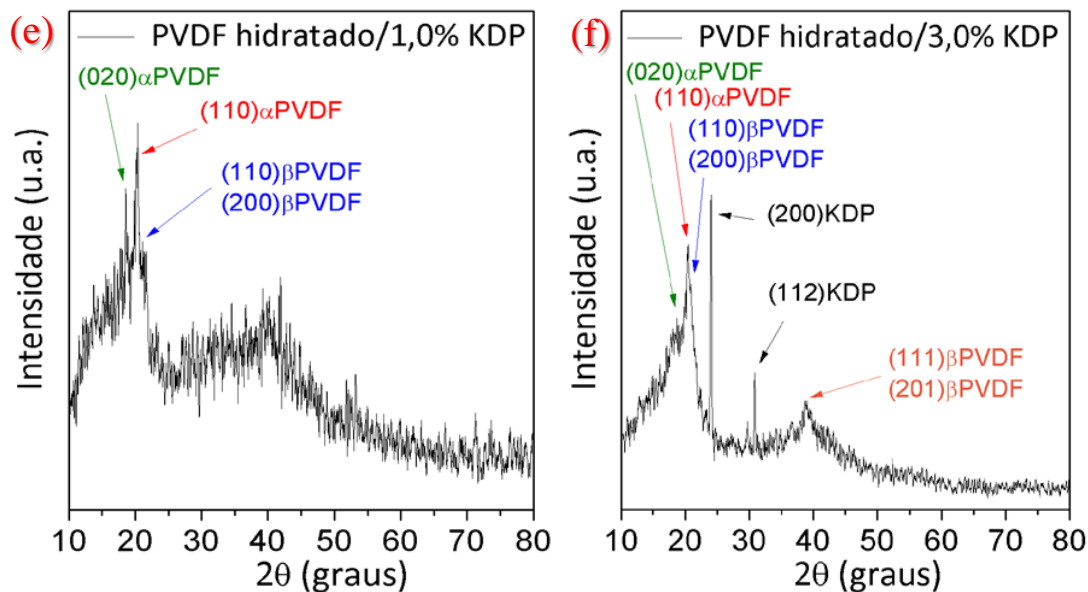


Figura 3: Difratoograma (a) do KDP in natura, (b) PVDF puro, (c) PVDF hidratado e isento de KDP, (d) PVDF hidratado + 0,5% wt de KDP, (e) PVDF hidratado + 1,0 % wt de KDP e (f) PVDF hidratado + 3,0 % wt de KDP.

Um outro pico relativo à fase beta pode ser identificado por volta de 39° mas, nesse caso, correspondente ao plano (111) e (201)^(10, 12). Na Figura 3(c), o espectro obtido para a amostra B constituída de PVDF hidratado e isento de KDP, possui padrão de material amorfo. Isso é decorrente do volume de água retido na matriz.

A Figura 3(d) por sua vez, mostra que o KDP presente na amostra de PVDF hidratado e acrescido de 0,5% wt de KDP produz uma perturbação no sistema hidratado. A água residual ainda presente no material não permite que se identifiquem os picos encontrados no PVDF original. Isso ocorre porque a água produz deformação da microestrutura de PVDF e conseqüentemente aumenta a distância interplanar. A consequência imediata é a diminuição dos ângulos de difração, conforme prevê a Lei de Bragg. O KDP é altamente hidrofílico, em contraste com o PVDF. Do efeito produzido pelo KDP sobre a água retida na matriz, se tem mais clareza ao se observar a Figura 3(e), que mostra o difratograma da amostra de PVDF hidratado acrescido de 1,0% wt de KDP. O padrão cristalino encontrado no difratograma do PVDF original foi restaurado, podendo-se inclusive identificar os picos em $18,6^\circ$, $20,1^\circ$, $20,6^\circ$ e 39° . Esses picos são mais evidentes quando o teor de KDP na matriz é de 3,0% wt de KDP, como mostrado no difratograma da Figura 3(f).

Além disso, podem ser observados os ângulos de difração em 24° e 32° , referentes aos planos cristalográficos (200) e (112) do KDP.

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Por fim, as amostras de nanocompósitos de PVDF/KDP hidratados foram caracterizados pela técnica de espectroscopia de infravermelho. Para registro dos espectros de transmissão foi utilizado um espectrofotômetro do tipo PerkinElmer UATR Two, pertencente ao Instituto Federal de Brasília - IFB. O instrumento foi calibrado para executar 10 varreduras por amostra.

A Figura 4 mostra o espectro de transmissão no domínio do número de onda obtidos para os filmes. Os resultados, na região entre 400 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , mostram que a amostra de PVDF puro (linha de cor rosa) é constituída exclusivamente de fase beta. As bandas em 600 cm^{-1} e em 840 cm^{-1} , devidas ao balanço de CF_2 e ao alongamento assimétrico de CH_2 , são relativas à fase beta^(13, 14). Em 511 cm^{-1} , 480 cm^{-1} e 440 cm^{-1} também se identificam as assinaturas de fase beta sendo estas correspondentes a uma torção de CF_2 ^(13, 15 - 17). A banda em 875 cm^{-1} é relatada como decorrente de parcela amorfa⁽¹⁸⁾. A linha em preto representa o espectro da amostra B ou, do PVDF hidratado e isento de KDP. Apesar de não haver o desaparecimento das bandas originais, percebe o surgimento de duas novas bandas. As bandas vibracionais que agora aparecem em 610 cm^{-1} e 765 cm^{-1} são características da fase alfa do PVDF e, em ambos os casos, correspondentes à torções do CF_2 e do esqueleto de C(F)-C(H)-C(F) ^(9, 19). Também se percebem o súbito aumento dos picos de bandas, tanto daquelas correspondentes à fase beta quanto daquela que corresponde à fase amorfa. As linhas nas cores vermelho, azul e verde que se seguem são referentes aos espectros do PVDF hidratado e acrescido de 0,5% wt, 1,0% wt e 3,0% wt de KDP, respectivamente. Nota-se que a partir da adição de KDP, ocorre uma progressiva restauração do padrão original, incluindo diminuição da intensidade de picos assim como o desaparecimento dos picos em 610 cm^{-1} e 765 cm^{-1} . Essa é mais uma evidência de que a solução de água/DMF permite a mistura entre o polímero e o sal, ao mesmo tempo em que o KDP, por absorção, reduz o teor de água residual na matriz. Isso faz com que haja diminuição de parcela amorfa na matriz de PVDF.

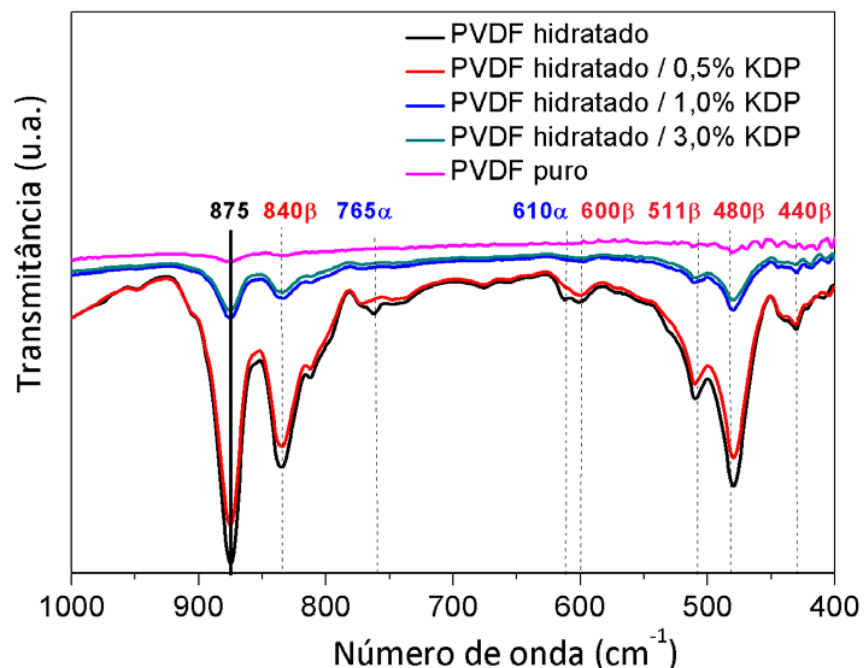


Figura 4: Imagens obtidas por FT-IR das amostras de PVDF puro (cor rosa), de PVDF hidratado e isento de KDP (cor preta), PVDF hidratado + 0,5% wt de KDP (cor vermelha), PVDF hidratado + 1,0% wt de KDP (cor azul) e PVDF hidratado + 3,0% wt de KDP (verde).

CONCLUSÃO

Neste trabalho, fabricaram-se filmes de nanocompósitos de PVDF/KDP. Para tornar viável a mistura, foi necessário preparar outra mistura de água e DMF a ser usada como solvente. A presença do sal como constituinte da matriz foi confirmada por EDX, enquanto a técnica de DRX mostrou que o KDP favorece a cristalização do PVDF hidratado. No entanto, as microscopias dos filmes mostraram que as suas superfícies tornaram-se mais irregulares com o aumento do teor de KDP. A espectroscopia FT-IR indicou que os filmes de PVDF puros, investigados na faixa de 400 cm⁻¹ a 1000 cm⁻¹ do número de onda, possuíam predominantemente fase beta. Filmes de PVDF hidratados, fabricados nas mesmas condições, eram no entanto constituídos de fases alfa e beta. Também através do FT-IR observou-se que o KDP produzia a restauração da situação original do PVDF, em que a quantidade de fase beta polar era majoritária.

AGRADECIMENTOS: Ao CNPQ, à FAP/DF e ao IFNMG pelo apoio financeiro, e à professora Nizamara S. Pereira pelas medidas obtidas por FT-IR.

Referências

1. FUKADA, E. IEEE Trans. Ultrason F. Freq. Contr. 47, 1277 – 1290, 2000.
2. TASHIRO, K. et al. Polymer. 22, 1312 – 1314, 1981.
3. PRATEEK et al. R. Progress on F. Pol.-Based Nanocomp. for H. En. Density Capacitors: Synt., Diel. Prop. and F. Aspects. Chem. Rev. 116, 4260 – 4317, 2016.
4. JANA, S. et al. The influence of hyd. bonding on the diel. constant and the piezoelectric energy harvesting performance of hyd. metal salt mediated PVDF films, Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 17429 – 17436, 2015.
5. KANG, Cao. Appl. and mod. of poly (vinylidene fluoride) (PVDF). Memb. - A review, J. of Membrane Science. 463, 145 -165, 2014.
6. BENZ, M. et al. The Role of Solution Phase Water on the Deposition of Thin Films of Poly (vinylidene fluoride), Macromolecules. 35, 2682 -2688, 2002.
7. Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 17429 – 17436, 2015.
8. TOM, Z. et al. J. Phys. C21, 245, 1988.
9. SHARMA, M. et al. Process ind. electr. β -polymorph in PVDF: effect on dielectric and ferroelectric properties, Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 14792 – 14799, 2014.
10. MENG, Q. et al. E. of poly (methyl methacrylate) add. on the diel. and en. S. prop. of poly (vinylidene fluoride), J. Appl. Polym. Sci. 116, 2674 – 2684, 2010.
11. WANG, Y. et al. IEEE Trans. Diel. Electr. Insul. 17, 1036-1040, 2010.
12. TAO, M. et al. Effect of solvent power on PVDF membrane polymorphism during phase inversion, Desalination. 316, 137-145, 2013.
13. GOMES, J. et al. Smart Mater. Struct.19, 065010, 2010.
14. SALIMI, A. et al. Polym. Test., 22, 699 – 704, 2003.
15. ACHABY, M. et al. Polym. Eng. Sci. 53, 34 – 43, 2013.
16. CORTILI, G. et al. Spectrochim. Acta, Part A. 23, 216 – 2218, 1967.
17. KOBAYASHI, M. et al. Macromolecules, 8, 158-171, 1975.
18. ATAOLLAHI, N. Ataollahi et al. Preparation and Charact. of PVDF-HFP/MG49 Based Polymer Blend Electrolyte, Int. J. Electrochem. Sci. 7, 6693 – 6703, 2012.

19. GAUR, M. et al. Influence of SiO₂ nanoparticles on morph., thermal, and dielectric prop. of PVDF, J. Therm. Anal. Calorim. 122, 1403 -1416, 2015.

FABRICATION AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF HYDRATED PVDF/KDP NANOCOMPOSITES FILMS

ABSTRACT

In the present study, the effect of incorporating potassium dihydrogenphosphate crystals (KDP) in a Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) matrix, both ferroelectric, was evaluated. Precursor mixtures involving water and dimethylformamide (DMF) were used to dissolve KDP in PVDF. The surfaces of the mixed nanocomposites films were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM) while their compositions were confirmed by Energy Scattering X-ray Spectroscopy (EDX) and X-Ray Diffraction (XRD). Transitions between alpha and beta polymorphic phases were analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). As a result, the addition of KDP to PVDF can be a technique to convert an amorphous to a crystalline ferroelectric film and to increase, in some cases, the percentage of the polar beta phase.

Keywords: PVDF, KDP, nanocomposites, piezoelectric