UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ENGENHARIA CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Produção de filmes de PMMA dopados com Yb_2O_3 e Er_2O_3 e determinação do índice de refração linear

Eduardo Aparecido Barbosa

Ilha Solteira/ SP – Março de 2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ENGENHARIA CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Produção de filmes de PMMA dopados com Yb_2O_3 e Er_2O_3 e determinação do índice de refração linear

Eduardo Aparecido Barbosa

Orientador: Prof. Dr. Keizo Yukimitu

Defesa apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de conhecimento: Ciência e Engenharia de Materiais.

Ilha Solteira/ SP – Março de 2019

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

B238p

Barbosa, Eduardo Aparecido.
Produção de filmes de PMMA dopados com Yb203 e Er203 e determinação do índice de refração linear / Eduardo Aparecido Barbosa. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2019
77 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciências dos Materiais, 2019

Orientador: Keizo Yukimitu
Inclui bibliografia

1. Poli(metil-metacrilato). 2. Terras raras. 3. Índice de refração.

João Josué Barbosa
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação
Diretor Técnico
CRB 8-5642

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Produção de filmes com Yb_2O_3 e Er_2O_3 e determinação do seu índice de refração(n)

AUTOR: EDUARDO APARECIDO BARBOSA
ORIENTADOR: KEIZO YUKIMITU

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Ciência e Engenharia dos Materiais pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Departamento de Física e Química / UNESP/Câmpus de Ilha Solteira

Profa. Dra. MARCIA REGINA DE MOURA AOUADA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. SANDRO MÁRCIO LIMA
Departamento de Física / Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

Ilha Solteira, 01 de março de 2019

Agradecimentos

Agradeço a Deus e minha família primeiramente, meus pais, meus filhos e minha esposa, por todos os momentos de incentivo, pelos conselhos, pela ajuda, dedicação, carinho, amor e paciência.

Ao meu orientador Professor Dr. KeizoYukimitu, pela oportunidade e realização deste trabalho, pelo incentivo, inspiração, conselhos, confiança, ensinamentos e pela paciência.

A todos do Grupo Vidros e Cerâmicas que tem como líderes Professor Dr. Keizo Yukimitu e o Professor Dr. João Carlos Silos Moraes, pelo companheirismo, amizade, inspiração, incentivo, ajuda, conselhos e ensinamentos, em especial aos membros Beatriz Calazans Perussi Suzuki, Tamires Perego Mendonça, Murilo Dobri Bataliotti e Silvana Castro Leandro.

Ao Professor Dr. Eudes Borges de Araújo pela utilização do laboratório para análise de difração de raios-X (DRX).

A Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP), Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS), Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), pela oportunidade.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física e Química (DFQ) da Faculdade de engenharia de Ilha solteira (FEIS).

Ao Coordenador de Ferramentaria da Metalfrio Solutions Gilberto Alves Lima pela ajuda com protótipos e ideias para início do projeto.

Aos alunos Carlos Ferreira Junior, Fabricio Tanaka e Uilian Gabaldi Yonezawa por toda ajuda com caracterizações, estudos, ensinamentos, etc...

Ao Mario Pinto Carneiro Júnior pela ajuda no manuseio e medidas de índice de refração utilizando o Interferômetro de Michelson.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Lista de Figuras

Figura 1: Ilustração de exemplos de polímeros.....15
Figura 2: Estrutura do PMMA.....18
Figura 3: Tabela Periódica.....20
Figura 4: Centros ativos na molécula do iniciador.....24
Figura 5: Transferência do centro ativo do iniciador para a molécula do monômero.....25
Figura 6: Transferência do centro ativo do monômero para outra molécula do monômero....25
Figura 7: Desaparecimento do centro ativo e formação de cadeia polimérica.....26
Figura 8: Temperatura da solução.....30
Figura 9: Esquema das etapas de síntese dos filmes de PMMA/TR utilizados para as diferentes dopagens.....31
Figura 10: 1ª amostra de PMMA.....35
Figura 11: 2ª amostra de PMMA.....35
Figura 12: Amostra com bolhas.....36
Figura 13: Amostra com superfície irregular.....36
Figura 14: Amostra com bolhas grandes.....36
Figura 15: Dispositivo de pastilhar.....37
Figura 16: 1ª amostra do dispositivo.....37
Figura 17: Amostra com boa espessura 38
Figura 18: Amostra com dispositivo pré aquecido.....38
Figura 19: Amostra com aquecimento de 70ºC.....39
Figura 20: Primeira tratamento térmico da amostras.....39
Figura 21: Amostra com 1 grama de PMMA e 30 mL de solvente.....40
Figura 22: Amostra com 2 gramas de PMMA e 30 mL de solvente.....40
Figura 23: Amostra com 3 gramas de PMMA e 30 mL de solvente.....40
Figura 24: Influência do tempo de agitação magnética.....41
Figura 25: 2ª tentativa de tratamento térmico.....41
Figura 26: 3ª tentativa de tratamento térmico.....42
Figura 27: Amostra com maior tempo de agitação.....42
Figura 28: Amostra com menor tempo de agitação.....43
Figura 29: Amostra com 40 mL de solvente.....43
Figura 30: Amostra com 50 mL de solvente.....43
Figura 31: Amostra não transparente.....44
Figura 32: Amostra com 3 gramas de PMMA e 50 mL de solvente.....44
Figura 33: Impactos na transparência.....44
Figura 34: Fatores do ambiente afetam a amostra.....45
Figura 35: Amostra em boas condições.....45
Figura 36: Ponto ideal de produção é encontrado.....45
Figura 37: Repetibilidade de amostras boas 46
Figura 38: Amostra ideal (a) 46
Figura 39: Amostra ideal (b) 46
Figura 40: Espectro PMMA/TR Er (III).....51
Figura 41: Espectro PMMA/TR Yb (III).....52
Figura 42: Difratogramas dos compósitos de PMMA dopados por Er (III.....53
Figura 43: Difratogramas dos compósitos de PMMA dopados por Yb (III). 54
Figura 44: Micrografia da face matriz..... 55

Figura 45: Micrografia da face da amostra com 5% de Er_2O_3 55
Figura 46: Micrografia da face da amostra com 10% de Er_2O_3 56
Figura 47: Micrografia da face da amostra com 15% de Er_2O_3 56
Figura 48: Micrografia da face da amostra com 20% de Er_2O_3 56
Figura 49: Micrografia da face da amostra com 5% de Yb_2O_3 57
Figura 50: Micrografia da face da amostra com 10% de Yb_2O_3 57
Figura 51: Micrografia da face da amostra com 15% de Yb_2O_3 57
Figura 52: Micrografia da face da amostra com 20% de Yb_2O_3 58
Figura 53: Micrografia da espessura da matriz 58
Figura 54: Micrografia da espessura da amostra com 5% de Er_2O_3 58
Figura 55: Micrografia da espessura da amostra com 10% de Er_2O_3 59
Figura 56: Micrografia da espessura da amostra com 15% de Er_2O_3 59
Figura 57: Micrografia da espessura da amostra com 20% de Er_2O_3 59
Figura 58: Micrografia da espessura da amostra com 5% de Yb_2O_3 60
Figura 59: Micrografia da espessura da amostra com 10% de Yb_2O_3 60
Figura 60: Micrografia da espessura da amostra com 15% de Yb_2O_3 60
Figura 61: Micrografia da espessura da amostra com 20% de Yb_2O_3 61
Figura 62: Esquema do interferômetro de Michelson 62
Figura 63: Interferômetro de Michelson U10350.....62
Figura 64: Comparativo do índice de refração com a amostra de Érbio (III) 63
Figura 65: Comparativo do índice de refração com a amostra de Itérbio (III) 63
Figura 66: Comparativo do índice de refração em relação ao comprimento de onda.....66

Lista de Tabelas

Tabela 1: Configuração eletrônica dos Lantanídeos.....21

Tabela 2: Lista de materiais utilizados nas sínteses dos filmes poliméricos de PMMA/TR.. 32

Tabela 3: Composições das amostras dos filmes de PMMA/TR 32

Tabela 4: Desenvolvimento de amostras.....35

Tabela 5: Comprarativo de não conformidades e de Plano de ação.....48

Tabela 6: Fatores do ambiente.....49

Tabela 7: Espectros PMMA 50

Tabela 8: Espectros Er (III) 51

Tabela 9: Espectros Yb (III) 52

Tabela 10: Micrografia das faces das amostras.....55

Tabela 11: Micrografia das espessuras das amostras 58

Tabela 12: Comparativo das amostras em relação as suas espessuras 61

Tabela 13: Índice de refração com a utilização do Laser He-Ne 64

Tabela 14: Índice de refração com a utilização do Laser Diodo 65

Lista de Abreviações

DFQ	Departamento de Física e Química
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
Er	Érbio
Er (III)	Óxido de Érbio
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
n	Índice de refração
KBr	Brometo de potássio
PMMA	Polimetilmetacrilato
TG	Análise termogravimétrica
DTG	Análise termogravimétrica diferencial
Yb	Itérbio
Yb (III)	Óxido de Itérbio
Φ	Ângulo medido pelo Interferômetro
m	Números de anéis ou franjas
λ	Comprimento de onda do laser utilizado
t	Espessura do filme de PMMA
TR	Terras raras
Å	Ångström

Resumo

Com a crescente populacional a demanda pelos polímeros aumentou significativamente, levando assim a pesquisas cientificas visando adequar materiais as nossas necessidades. O PMMA ou acrílico é muito utilizado em nosso cotidiano, sendo um material muito versátil com aplicabilidade em diversos setores. O intuito deste trabalho foi realizar a produção de um filme de acrílico [Poli(metil-metacrilato)] isento de bolhas e transparente, a qual tivesse uma repetibilidade. Foi realizada a dopagem com terras raras, sendo o Óxido de Érbio e o Óxido de Itérbio escolhidos como dopantes em diferentes concentrações de gramas/mol por gramas/mol (0 % referência, 5 %, 10%, 15% e 20 %). Logo após foi feita a caracterização dos filmes, determinando o índice de refração das amostras utilizando o Interferomêtro de Michelson com laser He-Ne (vermelho) de comprimento de onda de 632,8 nm. Notamos que o índice de refração do PMMA na amostra de referência aumentou gradativamente com as dopagens, o laser diodo na cor verde de comprimento de onda de 532 nm também foi utilizado e os resultados demostraram comportamentos similares. A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada, observando o aparecimento de picos característicos dos elementos dopantes nas amostras e que esses picos aumentavam conforme a concentração de dopagem aumentava. A Difração de Raios-X (DRX) nos mostrou a incidência picos de cristalinidade referentes aos elementos dopantes em contraste com o espectro normal do PMMA demonstrando a inserção das terras raras na estrutura da matriz.

Palavras-Chave: Poli(metil-metacrilato); Terras raras; Índice de Refração.

Abstract

With the growing population demand for polymers has increased significantly, leading to scientific research aimed at adapting materials to our needs. PMMA or acrylic is widely used in our daily lives, being a very versatile material with applicability in several sectors. The purpose of this work was to produce an acrylic film [Poly (methyl-methacrylate)] which had a repeatability. Rare earth doping was performed, with Erbium Oxide and Ytterbium Oxide chosen as dopants in different concentrations of grams / mole per gram / mole (0% reference, 5%, 10%, 15% and 20%). After the characterization of the films, determining the refractive index of the samples using the Michelson Interferometer with He-Ne (red) laser of wavelength of 632.8 nm, we noticed that the refractive index of the PMMA in the sample of reference period increased gradually with doping, the green diode laser wavelength of 532 nm was also used and the results demonstrated similar behaviors. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was performed, observing the appearance of characteristic peaks of the dopant elements in the samples and that these peaks increased as the doping concentration increased. X-ray Diffraction (XRD) showed us the incidence of crystallinity peaks relative to the dopant elements in contrast to the normal PMMA spectrum demonstrating the insertion of the rare earths into the matrix structure.

Keywords: Poly (methyl-methacrylate); Rare Earths; Refractive index.

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....13

1.1 Polímeros.....14

1.2 Poli(metilmetacrilado) (PMMA).....18

1.3 Terras raras.....19

1.4 Polimerização em cadeia via radical livre.....24

1.5 Método de Casting.....26

2 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO.....27

3 OBJETIVOS.....28

3.1 Objetivo Geral.....28

3.2 Objetivos Específicos.....28

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....29

4.1 Síntese dos compósitos constituídos de PMMA/TR.....29

5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PMMA/TR..... 33

5.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....33

5.2 Difração de raios-x (DRX)..... 33

5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....34

5.4 Índice de refração..... 34

6 DESAFIOS ENCONTRADOS DURANTE O PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....35

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....50

7.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)..... 50

7.2 Difração de raios-x (DRX).....52

7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... 55

7.4 Índice de refração.....61

8 CONCLUSÃO 67
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 68
ANEXO I 72

1 INTRODUÇÃO

A pesquisa científica em um todo tem contribuído em larga escala para o surgimento de novos materiais que beneficiam a sociedade em vários aspectos, trazendo melhoria de vida e colaborando para o bem-estar da população.

Os materiais poliméricos têm utilização avantajada nos dias de hoje, a todo momento nos deparamos com eles em nosso cotidiano, seja utilizando um notebook, manuseando um HD externo, escrevendo com uma caneta e em praticamente tudo que fazemos algum material polimérico está presente.

O acrílico (PMMA) é um polímero transparente que é largamente utilizado nas indústrias e comércios em geral, podemos citar alguns como o setor calçadista, automobilístico, arquitetura, óticos, construção civil, restaurantes e hotelaria.

Por poder ser moldado a quando aquecido a certa temperatura (termoplástico) o PMMA pode ser encontrado em diversos formatos através de processos variados de termoformagem, dobra, colagem e injeção.

Podemos encontrar o PMMA no mercado em chapas de diversas espessuras e comprimentos e além de ter superfícies tratadas que nos oferecem opções de poder ser lisas ou com texturas conforme a nossa necessidade, além de ser encontrado em diversas cores.

Devido essa infinidade de aplicações o PMMA tem uma importância significativa no meio acadêmico e cientifico, pois a todo momento encontramos novas aplicações para o mesmo dentro de nosso cotidiano.

O estudo da interação do PMMA com outros elementos químicos é importante para verificar o comportamento de suas propriedades e analisar possíveis aplicabilidades nos dias atuais, isso nos leva a melhora de tecnologias, utilização de materiais que sejam de menor custo e com rendimento melhor do que os convencionais.

Neste trabalho buscamos realizar a produção de filmes de PMMA com nível de transparência aceitável e espessura uniforme e posteriormente a dopagem destes filmes com os Terras Raras visando o estudo de seu índice de refração mediante a quantidade de dopagem pelos Terras Raras, essa dopagem nos levou a observar um aumento do índice de refração (n) a medida que as dopagens aumentavam e consequentemente buscamos entender o porque

deste comportamento e sua importância para estudos futuros.

1.1 POLÍMEROS

Durante o século XVI, a partir da colonização portuguesa e espanhola no Continente americano, surge um polímero natural advindo do látex, através da coagulação e secagem do mesmo. O látex tem sua origem a partir de uma árvore cujo nome científico é *"Havea Brasiliensis",* conhecida com Seringueira no Brasil, e originária deste continente. (IAPAR, 2004)

De acordo com CRIPA (2016) no continente europeu, o látex tornou-se conhecido como borracha, devido sua particularidade de apagar marcas de lápis. Todavia fora no ano de 1840, que Charles Goodyear desvendou a técnica de vulcanização da borracha, de modo geral, acarretada a partir do uso de enxofre que gerava a este elemento (a borracha) características como elasticidade, resistência, com diversas utilizações aplicadas até os dias atuais.

Surgiram também materiais poliméricos como a nitrocelulose, que foi o primeiro polímero semissintético, criado pelo químico alemão Christian Schónbien no ano de 1846 e o baquelite, descoberto por Leo Baekeland no ano de 1912, este foi o primeiro polímero sintético por meio da reação entre fenol e formaldeído.

Por volta do ano de 1929, o químico norte americano Walllace H. Carothers desenvolveu reações de condensação que acarretaram no surgimento dos poliésteres e poliamidas dando origem ao Náilon, bem como o Teflon que teve seu surgimento no ano 1938, por Roy Plunkett que fora utilizado como antiaderente somente no ano de 1960.

Com a Segunda Guerra Mundial o estudo acerca da descoberta, aprimoramento e produção de novos materiais poliméricos se intensificaram, resultando inclusive em prêmios Nobel de química, como por exemplo, o conceito de macromolécula desenvolvido na década de 20 pelo químico alemão Hermann Staudinger, que no ano de 1953 lhe rendeu tal prêmio (MANO E MENDES, 2004).

De acordo com as concepções dispostas por CANEVAROLO (2006), no ano de 1963, o alemão Karl Ziegler e o italiano Giuglio Natta, ambos auferiram o prêmio Nobel de química resultante de sua pesquisa acerco do desenvolvimento de catalisadores organometálicos aplicados na produção de polímeros estereoespecíficos, acarretando no surgimento do

polipropileno isotático. Já no ano de 2000 o prêmio Nobel de química foi consagrado a três pesquisadores, Alan Heeger, Alan Mac Diarmid e Hideki Shirakawa por sua contribuição no desenvolvimento dos polímeros condutores.

Para MANO E MENDES (2004) a palavra polímero origina-se do grego, significando poli (muitos) e mero (unidades de repetição), deste modo os polímeros podem ser considerados como macromoléculas compostas por milhares de unidades de repetição, os meros, que são unidas por ligações intramoleculares ou primárias, chamadas ligações covalentes. As ligações secundárias ou intermoleculares são responsáveis por manter a interação entre as cadeias poliméricas. A quantidade de meros de uma cadeia polimérica é denominada grau de polimerização representado pela letra n ou por DP *(degree of polymerization).*

A figura 1.1.1, ilustra vários tipos de polímeros utilizados em nossa sociedade, em geral eles tem alto peso molecular e são aplicados as mais diversas áreas de conhecimento.

Figura 1: Ilustração de exemplos de polímeros

Fonte: www.ima.ufrj.br

Três grandes classes subdividem os polímeros, estas são:

- Plásticos - que têm elevada massa molar e podem ser empregados nas mais diversas áreas como alimentícias, automobilística, etc;

- Borrachas – que se tratam de elastômeros, podendo ser moldados diversas vezes e voltarem a sua forma original, esta classe de polímeros é amplamente utilizada na fabricação de pneus.

- Fibras - possuem uma categoria geométrica de que o comprimento deve ser no mínimo 100 vezes o tamanho do seu diâmetro, os polímeros pertencentes a esta classe são principalmente empregados na fabricação de tecidos.

De acordo com CANEVAROLO (2006), os polímeros na maior parte das vezes podem exibir três temperaturas de transição térmica proeminentes:

Temperatura de transição vítrea (*Tg*): trata-se da transição reversível de materiais amorfos seu estado sólido para um estado macio na qual as cadeias da parte amorfa do polímero adquirem mobilidade. Abaixo dessa temperatura o polímero continua em um estado denominado de vítreo, similar ao vidro, rígido, duro e quebradiço.

Temperatura de fusão cristalina (*Tm*): trata-se da temperatura que da início a fusão da parte cristalina do polímero adquirindo fluidez, com peculiaridades de um líquido.

Temperatura de cristalização (*Tc*): trata-se de uma temperatura baixa o bastante para que durante o resfriamento de um polímero semicristalino, que esteja em uma temperatura acima da Tm, cadeias poliméricas presentes na massa polimérica fundida iniciam o processo de organização espacial ajustada.

Os polímeros podem ser dispostos conforme a quantidade de monômeros existentes em suas cadeias, portanto pode-se qualificá-los como:

- Homopolímero: que se trata dos polímeros constituídos de apenas de um tipo de monômero;

- Copolímeros: denominação dada a polímeros constituídos por dois tipos de monômeros;

- Terpolímeros: polímeros formados por três tipos de monômeros.

A gênese de um polímero só é possível por meio de um monômero, no qual necessita apresentar uma particularidade denominada bifuncionalidade, que se trata da funcionalidade igual a 2 no mínimo, que possibilita a molécula do monômero se ligar com outras duas moléculas, que do mesmo modo apresenta bifuncionalidade. Nesta perspectiva se estabelece a constituição de polímeros com altas massas molares.

Conforme salientado por CANEVAROLO (2006), a partir do momento em que a funcionalidade é similar ou maior que 3 são produzidos polímeros que compõem uma rede tridimensional acarretando em uma maior rigidez da cadeia polimérica (termorrígido), ainda pode-se controlar os valores de suas massas obtendo propriedades físicas e especificidades distintas.

Sendo a origem bifuncional do monômeros oriunda de grupos funcionais reativos presentes na molécula (diácidos e glicóis) ou de ligações duplas de moléculas como o propeno, butadieno e etileno.

A polimerização é o conjunto de reações de síntese de um polímero e pode sofrer influência de variáveis como o inibidor, tempo, temperatura, catalisador, concentração de reagentes, etc..

A classificação das reações da polimerização pode ser de acordo com a reação química utilizada, sendo as mais importantes: (CANEVAROLO, 2006).

- esterificação (produção do poliéster);
- etênica (produção do polietileno);
- acetilação (produção do acetato de celulose);

- amidação (produção poliamida).

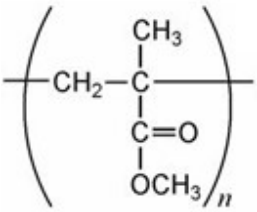
Também podem ser classificadas de acordo com o arranjo físico: (CANEVAROLO, 2006).

- homogêneo (em massa e em solução);
- heterogêneo (suspensão e emulsão).

1.2 PMMA – POLI(METILMETACRILATO)

Segundo CHANG (2006) o poli-(metilmetacrilato) conhecido também como "vidro acrílico" é um polímero, sendo um termoplástico rígido e transparente. Sendo derivado do ácido acrílico $CH_2{=}CH{-}CO{-}OH$ e do metacrílico $CH_2{=}C(CH_3){-}CO{-}OH$ o PMMA é classificado como um polímero acrílico.

Figura 2: Estrutura PMMA



Fonte: Adaptado (CHANG, 2006)

A empresa alemã Rohm and Haas iniciou sua produção em 1933 comercializando o PMMA, uma vez que seu desenvolvimento em laboratório ocorreu em 1928 (MODERN, 1994).

Economicamente falando, o PMMA se popularizou devido ser um termoplástico polimérico de alta viabilidade em termos de reciclagem, pois diferentemente dos materiais

poliméricos é de moldagem fácil, de ser uma material de alta resistência, além de ser extremamente leve o deixam no status de material moderno de alta qualidade. Podemos relatar suas principais propriedades (CANEVAROLO, 2002):

- **Resistência ao intemperismo:** ao ser inserido no ambiente externo suas mudanças de cor são mínimas, podendo ser classificadas como insignificantes, assim como demonstra boa resistência aos raios ultravioletas, podendo ser expostos a alta radiação;
- **Propriedades ópticas:** Sua transparência a luz visível é de 92%, e seu índice de refração tem valor de 1,49.

Em relação ao poliestireno (PS) o PMMA apresenta ponto de amolecimento maior, com melhores performances a resistências a intempéries e resistência ao impacto. Sua utilização em processos de fabricação se restringe a perfilados e extrusão de chapas, ambos sendo realizados por injeção. (CANEVAROLO, 2002).

1.3 TERRAS RARAS

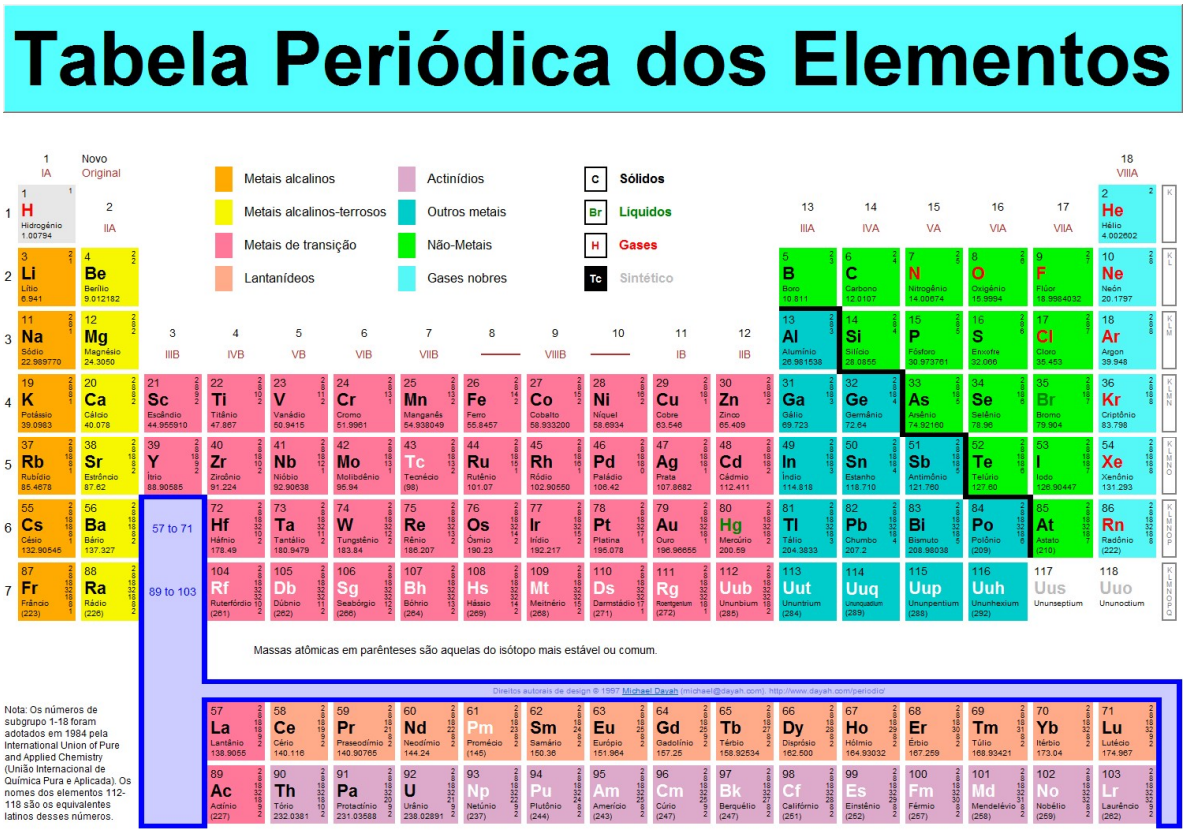
Com números atômicos que vão do 57 (Lantânio) ao 71 (Lutécio) os Lantanídeos também são chamados de "Terras Raras". Comumente todos estes elementos possuem dois elétrons em sua última camada, sendo configurados como $6s^2$.

Esta série de elementos estão classificados juntos na tabela, isto se deve ao fato de que aumentando um próton no núcleo dos mesmos, aumenta-se também um elétron no orbital 4f, justificando assim que os Lantanídeos juntamente com os Actinídeos fazem parte do bloco "f" da tabela.

As energias relativas dos orbitais nd e (n-1)f são bastante próximas e sensíveis à ocupação destes orbitais. Os átomos neutros apresentam algumas irregularidades nas suas configurações eletrônicas, destacando-se a excepcional estabilidade das configurações f^7 dos elementos Európio e Gadolínio. Os cátions com carga +3 apresentam configurações estritamente

$4f^n\ 5d^0 6s^0$.

Figura 3: Tabela periódica.



Fonte: www.ima.ufrj.br

A configuração eletrônica dos elementos está apresentada abaixo na tabela 1:

Tabela 1: Configuração eletrônica dos lantanídeos.

Z	Nome	Símbolo	Configuração
57	Lantânio	La	[Xe] $5d^1$ $6s^2$
58	Cério	Ce	[Xe] $4f^1$ $5d^1$ $6s^2$
59	Praseodímio	Pr	[Xe] $4f^3$ $6s^2$
60	Neodímio	Nd	[Xe] $4f^4$ $6s^2$
61	Promécio	Pm	[Xe] $4f^5$ $6s^2$
62	Samário	Sm	[Xe] $4f^6$ $6s^2$
63	Európio	Eu	[Xe] $4f^7$ $6s^2$
64	Gadolínio	Gd	[Xe] $4f^7$ $5d^1$ $6s^2$
65	Térbio	Tb	[Xe] $4f^9$ $6s^2$
66	Disprósio	Dy	[Xe] $4f^{10}$ $6s^2$
67	Hôlmio	Ho	[Xe] $4f^{11}$ $6s^2$
68	Érbio	Er	[Xe] $4f^{12}$ $6s^2$
69	Túlio	Tm	[Xe] $4f^{13}$ $6s^2$
70	Ytérbio	Yb	[Xe] $4f^{14}$ $6s^2$
71	Lutécio	Lu	[Xe] $4f^{14}$ $5d^1$ $6s^2$

Fonte: KAI (2009)

O único elemento que é classificado como lantanídeo, mas não tem eletron na camada 4f é o Lantânio, porem ele possui comportamento químico semelhante, assim também se sucede com elementos como o Escândio (Sc) e o Ítrio (Y). Terras Raras foi o nome dado a todos estes elementos que compõe a família dos Lantanídeos.

De acordo com MAESTRO (1997), o termo empregado aos elementos da família dos lantanídeos, Terras Raras, não está associado a escassez destes elementos em nosso planeta, podemos perceber em relação ao Túlio, que é o mais escasso comparado com os outros Terras Raras e é tão abundante quanto a Prata. Mais de 250 minerais catalogados contém Terras Raras, sendo a xenotímia, a monazita e a bastnazita os mais explorados a nível industrial.

O nome Terra Rara surgiu na Suécia ao fim do século XVIII e foi atribuído devido a ser um mineral novo e de difícil separação.

Somente 100 anos após a descoberta dos Terras Raras que se iniciaram as primeiras aplicações destes elementos, isto ocorreu em torno do ano 1800, os primeiros Terras Raras descobertas foram o Cério e o Ítrio. Em escala industrial as Terras Raras foram utilizadas na produção das camisas dos lampiões de gás, o responsável por esse desenvolvimento foi Carl Auer von Welsbach e seu experimento conseguiu melhorar a iluminação artificial. Welsbach após testar várias misturas de óxidos, chegou a conclusão de que uma mistura de 99% de óxido de Tório com 1% de óxido de Cério tinham uma melhor performance, pois ao ser aquecida essa mistura incandescia, tendo suas ideias patenteadas em 1891 (ZINNER, 1982), (KILBOURN, 1993), (VICENTI, 1980).

Segundo NIINISTO (1987), a catalise era uma das maiores aplicações das Terras Raras sendo utilizadas na forma de óxidos até os anos 80. Sua função co-catalizadora esta sendo estudada de forma intensa para aplicações industriais e comerciais, pois melhora a estabilidade térmica, a seletividade e a atividade quando adicionada a materiais catalíticos. Atualmente é largamente usada em processos de craqueamento de petróleo, tratamento de rejeitos líquidos e emissões automotivas (TROVARELLI, 1999), (MAETRO, 1995), (WISNIEWSKI, 2000), (BAUGIS, 2001), (PUCHE, 1998).

Nas emissões automotivas o óxido de Cério tem função de destaque devido suas propriedades de estabilização, de oxi-redução e alta mobilidade de oxigênio, além de ser um sólido não estequiométrico de duas fases, composto de óxido de Ce^{3+} e Ce^{4+} (TROVARELLI, 1999), (MAETRO, 1995), (PUCHE, 1998).

Sendo um aluminossilicato cristalino com estrutura tridimensional a Zeólita é formada pela associação de tetraedros de silício (SiO_4) e alumínio (AlO_4) ligados uns aos outros pelos átomos de oxigênio. Dentro da indústria petroquímica a zeólita é considerada um importante catalisador, pois além de ser um sólido poroso, apresenta sistemas de canais e cavidades específicas e área superficial elevada. A troca de ions e pré-tratamento, calcinação e ativação, garantem a estabilidade química e térmica.

Estas condições podem ser controladas visando a obtenção de catalisadores ativos e seletivos para reações que necessitam de acidez elevada para se processarem (por exemplo, isomerização, alquilação e craqueamento de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos). As terras raras na forma de óxidos ou cloretos são adicionadas a zeólitas para melhorar sua estabilidade térmica e hidrotérmica. Os íons Ln3+ atuam como contra-íons, compensando a carga eletrônica e proporcionando estabilidade estrutural à zéolita. Além disso, incrementam a acidez no sistema, através da dissociação protônica das moléculas de água coordenadas ao íon no interior das cavidades zeolíticas, evitando assim a desaluminação da zeólita e, conseqüentemente, aumentando a atividade catalítica. Zeólitas Y contendo terras são conhecidas como componentes de catalisadores FCC ("fluid catalytic cracking") para o craqueamento de frações do petróleo (BAUGIS, 2001), (PUCHE, 1998).

Na indústria de vidro as terras raras são também muito utilizadas e o cério é um dos elementos mais empregados. O primeiro estudo de cério em vidro foi feito por Schott em 1880; este é usado na forma de óxido nos materiais de polimento de vidro e também na descoloração do mesmo. Como todos os vidros, com exceção daqueles de alta qualidade óptica, contém ferro e este absorve luz dando uma coloração verde intensa ao vidro, então, adiciona-se óxido de cério com a finalidade de oxidar Fe(II) a Fe(III); assim, o vidro que inicialmente tinha coloração verde passa a ter uma coloração amarela azulada. Para neutralizar este tom resultante utiliza-se um corante de cor complementar como, por exemplo, o óxido de neodímio. Na coloração de vidro, a mistura Ce/Ti é utilizada para dar a coloração amarela, Nd/Se ou Er para coloração rósea, Nd a coloração azul-violeta e Pr a cor verde (VICENTI, 1980), (PUCHE, 1998), (MAESTRO, 1995), (SMEKTALA, 1998).

A aplicação de terras raras como imãs permanentes vem crescendo bastante nos últimos anos e isto pode ser verificado pelo número de patentes de novas formulações. Os ímãs permanentes comerciais mais comuns são SmCo5 e Nd2Fe14B, sendo o último destes o ímã

permanente com maior campo magnético específico que se conhece. Esses ímãs são utilizados em motores, relógios, tubos de microondas, transporte e memória de computadores, sensores, geradores, microfones, raios X, imagem de ressonância magnética (IRM), separação magnética, etc (VICENTI, 1980), (ABRÃO, 1994), (COEY, 2002).

1.4 POLIMERIZAÇÃO EM CADEIA POR RADICAL LIVRE

Os polímeros são formados através de polimerização em cadeia, isto ocorre pela instabilização das ligações duplas, já que nessa reação temos monômeros envolvidos, sendo assim há a necessidade de existir ao menos uma ligação dupla reativa na molécula do monômero. Podendo assim formar um polímero de cadeia carbônica devido a ligação C=C que possui o monômero, ou ainda caso existam ligações duplas reativas compostas por átomos diferentes como a C=O pode se formar um polímero de cadeia heterogênea.

Ocorrendo em três etapas podemos ter a poliadição:

- Iniciação: que é o aparecimento do centro ativo da molécula;
- Propagação: na qual ocorre o crescimento da cadeia com a transferência do centro ativo da molécula;
- Término: em que ocorre o desaparecimento do centro ativo, completando a reação de polimerização.

A utilização de iniciadores termicamente instáveis nos possibilita a polimerização via radical livre, os iniciadores são moléculas simétricas, gerando dois centros ativos que tem iguais níveis de energia, podemos exemplificar na figura 4 abaixo: (VIEIRA, 2006), (PAOLI, 2008)

Figura 4: Centros ativos na molécula do iniciador.

$$I—I \longrightarrow I^* + I^*$$

Fonte: Adaptado (PAOLI, 2008).

Com o então surgimento do centro ativo na molécula do iniciador a ligação dupla do monômero (M) é atacada pelo radical onde se encontra o centro ativo. Assim o centro ativo é

transferido para a molécula do monômero dando início a polimerização, podemos observar essa polimerização na figura 5.

Figura 5: Transferência do centro ativo do iniciador para a molécula do monômero.

Fonte: Adaptado (PAOLI, 2008).

A segunda etapa é a da propagação, aonde as moléculas dos monômeros seguintes recebem por transferência os centros ativos, essa etapa é repetida continuamente. Desta forma a cadeia polimérica é formada e pode ser composta por milhares unidades de repetição. Essa situação é demonstrada na figura a seguir:

Figura 6: Transferência do centro ativo de monômero para outra molécula de monômero.

Fonte: Adaptado (PAOLI, 2008).

Encerrando surge a etapa da terminação, nela os centros ativos desaparecem completando e finalizando as cadeias poliméricas, esta por sua vez sofre influência direta pela característica do monômero envolvido e pelas condições da reação de polimerização. Existem algumas formas de ocorrer a terminação:

- Combinação de dois macroradicais: é o encontro de duas cadeias em crescimento com pontas ativas;
- Desproporcionamento: é a transferência do hidrogênio do carbono que se situa na cauda da ponta de uma cadeia ativa para o carbono que se situa na cabeça da ponta de outra cadeia ativa;

- Transferência de cadeia: no qual durante o crescimento de uma cadeia o centro ativo pode desaparecer pela a reação com um hidrogênio (próton) de outra cadeia

polimérica interrompendo o crescimento desta e gerando a possibilidade de ramificações na cadeia que perdeu o próton;

- Transferência para o solvente: existindo solvente na reação pode ocorrer a transferência de átomos para o centro ativo parando o crescimento da cadeia polimérica.

O processo de término é ilustrado de maneira bem simples pela Figura 7.

Figura 7: Desaparecimento do centro ativo e formação da cadeia polimérica.

Fonte: Adaptado (PAOLI, 2008).

1.5 MÉTODO DE CASTING

De acordo com MOURA (2008), o método de Casting se baseia em despejar o material trabalhado, neste caso um compósito de PMMA/TR, em uma placa para que ocorra a solidificação completa do mesmo.

SOBRAL (1999), relata a dificuldade de controle de espessura pela utilização do método de casting em soluções viscosas, enquanto que SILVA (2011) enfatiza que o controle de espessura é totalmente possível utilizando o método de casting.

2 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

Após a revolução industrial a pesquisa cientifica cresceu abundantemente e as descobertas cientificas tem como objetivos a criação de novos materiais com o intuito de atender a crescente populacional dos séculos XX e XXI. As novas tecnologias têm ajudado a otimizar recursos naturais cada vez mais escassos em nosso planeta.

Em nosso cotidiano nos deparamos com vários materiais compostos por PMMA, desde a decoração, construção civil, na tecnologia e em outras tantas áreas diferentes. O intuito de adicionar terras raras foi de verificar o comportamento do índice de refração (n) em relação a amostras padrões e identificar os motivos que ocasionaram essa mudança do mesmo.

A motivação desse trabalho é realizar o desenvolvimento de um material com base acrílica (PMMA) mas dopado com terras raras com intuito de analisar o comportamento do índice de refração. Dessa maneira, este estudo servirá como base para futuros trabalhos relacionados a aplicação do acrílico na substituição do vidro em áreas que exigem uma propriedade óptica similar, barateando assim o custo e facilitando seu processo produtivo.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Como objetivo geral, o presente trabalho visou sintetizar filmes compósitos constituídos de uma matriz de PMMA dopada com terras raras, sendo utilizados o Óxido de Érbio Er (III) e o Óxido de Itérbio Yb (III) como dopantes. Posteriormente foi realizada a caracterização desses filmes com diferentes teores de terras raras utilizando diferentes técnicas. O índice de refração foi medido com o laser de He-Ne na cor vermelha com 632,8 nm de comprimento de onda e com laser diodo na cor verde com comprimento de onda de 532 nm para observar o seu comportamento mediante as diferentes dopagens propostas.

3.2 Objetivos específicos

- Desenvolver filmes de PMMA dopados com terras raras de forma repetitiva, uniforme, isentas de bolhas e transparente;
- Medir o índice de refração dos filmes de PMMA antes e após a dopagem por terras raras usando o Interferômetro de Michelson;
- Investigar através da técnica de Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR) a formação dos filmes de PMMA e a interação das terras raras com a matriz polimérica;
- Analisar a alteração na estrutura do PMMA após a dopagem com terras raras por meio da técnica de difração de raios-X;
- Verificar através do MEV as características das faces das amostras e comprovar as espessuras das mesmas.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntese dos compósitos constituídos de PMMA/TR

Os filmes constituídos de PMMA e dopados com óxidos de terras raras, sendo Érbio (III) e Itérbio (III) foram sintetizados inicialmente através da diluição do PMMA em pó com acetona e posteriormente a adição de Érbio e Itérbio. O teor de dopagem foi determinado baseado em outras pesquisas cientificas semelhantes e pelo conhecimento adquirido durante todo processo de desenvolvimento das amostras, além de contar com o apoio de nosso grupo de pesquisa Grupo Vidros e Cerâmicas (GVC).

Os filmes foram sintetizados utilizando 6% massa/volume de PMMA, sendo 3 gramas de PMMA dissolvidos em 50 mL de acetona. As concentrações de TR (Érbio (III) e Itérbio (III)) foram variadas nas mesmas proporções para se obter uma melhor comparação do efeito de cada uma sobre o índice de refração, sendo estas concentrações dopagens de 5%, 10%, 15% e 20% em g/mol para cada umas das TR's.

Inicialmente o PMMA foi pesado em uma balança, logo após com o uso de uma pipeta foi medido 50 mL de acetona, a mesma após medida é colocada em um Becker de 250 mL e levada a agitação magnética.

A agitação magnética é realizada através de um equipamento da marca Fisatom, modelo 752A, previamente configurado em 70ºC.

Após o agitador magnético estar aquecido (configurado em 70ºC) é colocado sobre sua placa de alumínio o Becker contendo os 50 mL de acetona, é introduzido dentro do becker uma barra magnética para iniciar a agitação. Em seguida é acionada a agitação, é aguardado um tempo para que a acetona fique pré aquecida ante de introduzir o PMMA em pó para ser dissolvido na acetona, estando a acetona aquecida é colocado dentro do Becker os 3 gramas de PMMA, são aguardados aproximadamente 5 minutos para adicionar o dopante [Érbio (III) ou Itérbio (III)] em suas diferentes concentrações.

A temperatura de processamento foi averiguada através de um medidor de temperatura a laser e percebemos que mesmo o aparelho estando ajustado a temperatura de 70°C a temperatura da solução girava em torno de 43°C conforme destaca a figura abaixo:

Figura 8: Temperatura da solução

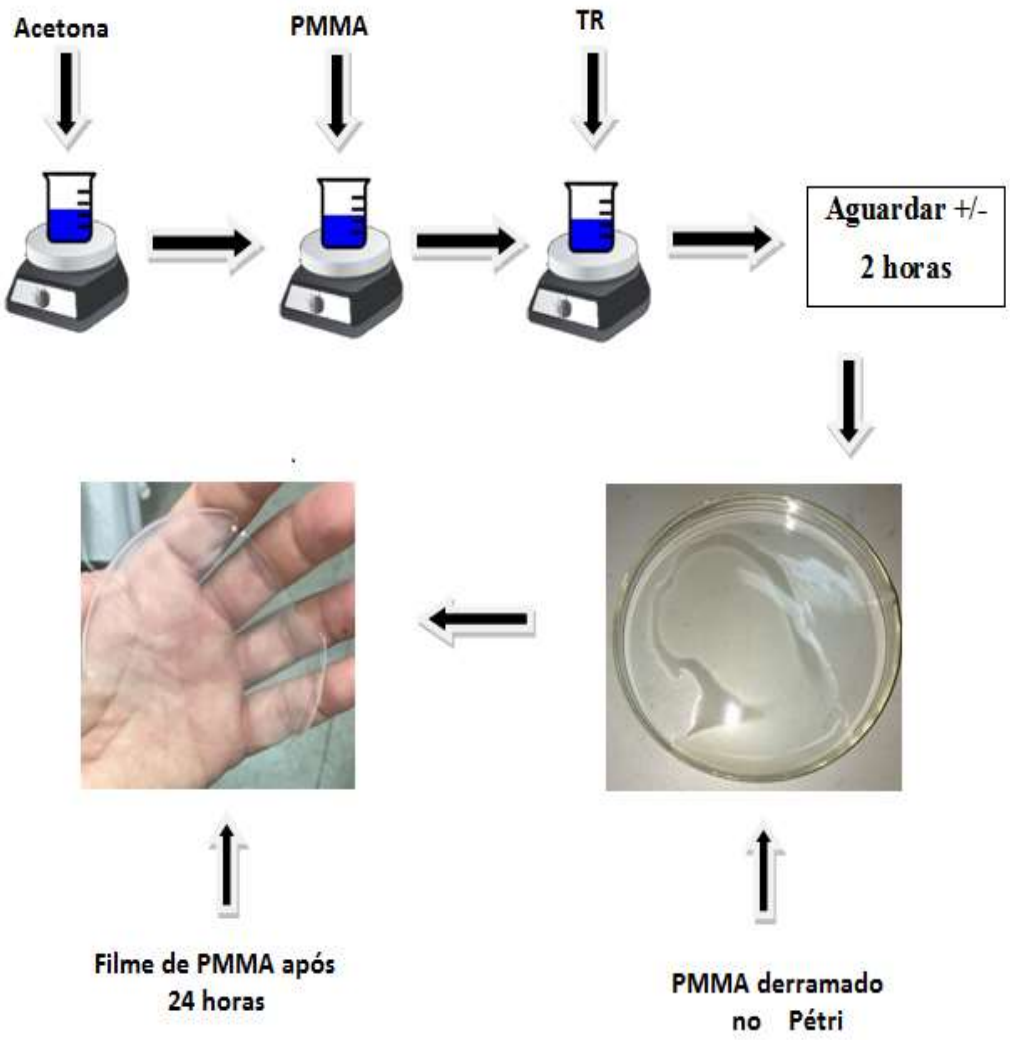
Fonte: Próprio autor

A agitação magnética tem duração média de 2 horas, percebe-se o momento de retirar o material da agitação quando o mesmo já tem uma viscosidade maior e está isento de bolhas que possam interferir na qualidade do filme.

O material é despejado (método Casting) de forma uniforme em uma placa de Pétri e deixado em ambiente de repouso por no mínimo 24 horas, logo após é retirado o filme com a ajuda de uma espátula metálica. Deve-se ter o máximo de cuidado para que na retirada do filme o mesmo não trinque ou quebre.

A figura 9 ilustra o esquema das etapas para que ocorra a síntese dos filmes de PMMA/TR. As tabelas 2 e 3 apresentam os materiais utilizados nas sínteses dos compósitos e as composições de cada filme de PMMA/TR (amostras).

Figura 9: Esquema das etapas de síntese dos filmes de PMMA/TR utilizadas para as diferentes dopagens.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 9 ilustra as etapas para que ocorra a síntese dos filmes de PMMA/TR. As tabelas 2 e 3 apresentam os materiais utilizados nas sínteses dos compósitos e as composições de cada filme de PMMA/TR (amostras).

Tabela 2: Lista de materiais utilizados na síntese dos filmes poliméricos de PMMA/TR.

Composto	Procedência
Acetona P.A. 99,5%	Vetec
Óxido de Érbio 99,99%	Aldrich
Óxido de Itérbio 99,99%	Aldrich
Polimetilmetacrilato (PMMA) 99%	Sigma-Aldrich

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 3: Composições das amostras dos filmes de PMMA/TR.

Matriz	Massa Molar	Massa (g)	Dopagem (%)	Terra Rara	Massa Molar (TR)	Massa (TR)
PMMA	120.000 g/mol	3 g	5%	Er_2O_3	382,56 g/mol	0,00048 g
PMMA	120.000 g/mol	3 g	10%	Er_2O_3	382,56 g/mol	0,00096 g
PMMA	120.000 g/mol	3 g	15%	Er_2O_3	382,56 g/mol	0,00143 g
PMMA	120.000 g/mol	3 g	20%	Er_2O_3	382,56 g/mol	0,00191 g
PMMA	120.000 g/mol	3 g	5%	Yb_2O_3	394,08 g/mol	0,00049 g
PMMA	120.000 g/mol	3 g	10%	Yb_2O_3	394,08 g/mol	0,00099 g
PMMA	120.000 g/mol	3 g	15%	Yb_2O_3	394,08 g/mol	0,00148 g
PMMA	120.000 g/mol	3 g	20%	Yb_2O_3	394,08 g/mol	0,00197 g

Fonte: Próprio Autor.

5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PMMA/TR

5.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Após sintetização dos compósitos, os filmes foram triturados pelo processo de congelamento utilizando nitrogênio líquido e transformados em pó. Logo em seguida misturados com brometo de potássio (KBr), prensados na forma de pastilhas e analisados pela técnica de FTIR.

Utilizamos um equipamento de espectrofotômetro Nicolet – NEXUS 670 FTIR. Os espectros foram obtidos com 128 varreduras de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1}. As amostras analisadas foram com 0% referência (matriz), 5%, 10%, 15% e 20% tanto para o Érbio (III) quanto para o Itérbio (III).

5.2 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-x foi a técnica empregada para analisar a estrutura do PMMA posteriormente a sua dopagem por terras raras. Os filmes de PMMA/TR foram transformados em pó pelo processo de congelamento através de nitrogênio líquido, aonde os mesmos se tornavam quebradiços e facilitava este processo e em seguida foram inseridos em um porta amostras de vidro e levados ao equipamento para análise.

Foi utilizado um difratômetro de raios-X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000 para obter os difratogramas. O difratômetro possui fonte de raios-X de cobre (Cu), voltagem de 30 kV corrente de 40 mA, comprimento de onda λ = 0,154 nm, velocidade de varredura de 1°/min e com intervalo angular de incidência de 5 – 60°.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no próprio DFQ utilizando um microscópio de varredura ZEISS, modelo EVO LS15 (tensão = 20 kV e detector de elétrons secundários (SE1), antes de ir para o equipamento a amostra foi recoberta com ouro.

O intuito foi de analisar as faces das amostras, que devem ser planas e uniformes e posteriormente medir também as espessuras de cada amostra para confirmar que o processo produtivo das amostras garante uma linearidade das espessuras.

5.4 Índice de Refração (n)

O índice de refração foi medido através do Interferômetro de Michelson modelo U10350 com kit complementar modelo U10351 fabricado pela 3B Scientific. Os laseres utilizados foram nas cores vermelha e verde e com comprimento de onda de 632,8nm e 532nm respectivamente.

Para o cálculo do índice de refração, usa-se a fórmula abaixo:

$$= \frac{(2t - m\lambda)(1-\cos\phi) + \left(\frac{m^2\lambda^2}{4t}\right)}{2t(1-\cos\phi) - m\lambda} =$$

Onde:

Φ é o ângulo medido;

m são os números de anéis ou franjas;

λ é o comprimento de onda do laser utilizado;

t é a espessura do filme de PMMA (matriz e dopados).

6 DESAFIOS ENCONTRADOS DURANTE O PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os problemas encontrados inicialmente eram de amostras que não formavam um filme (amostras enrugadas e porosas), não transparentes e com incidência de bolhas internas.

Abaixo seguem algumas figuras que demonstram os problemas citados acima:

Tabela 4: Desenvolvimento de amostras

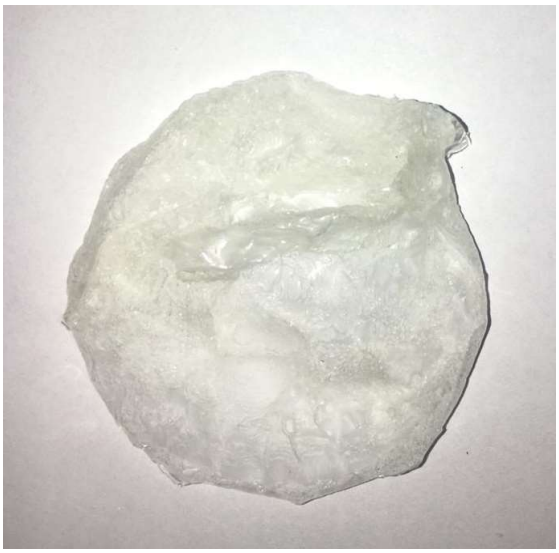
	Figura 10: 1ª amostra de PMMA Essa amostra não tinha homogeneidade, apresentava bolhas e não era transparente.
	Figura 11: 2ª amostra de PMMA Camada mais homogênea que a 1ª amostra mas apresentando pretuberâncias espalhadas em sua superfície, médio grau de bolhas e não transparente.

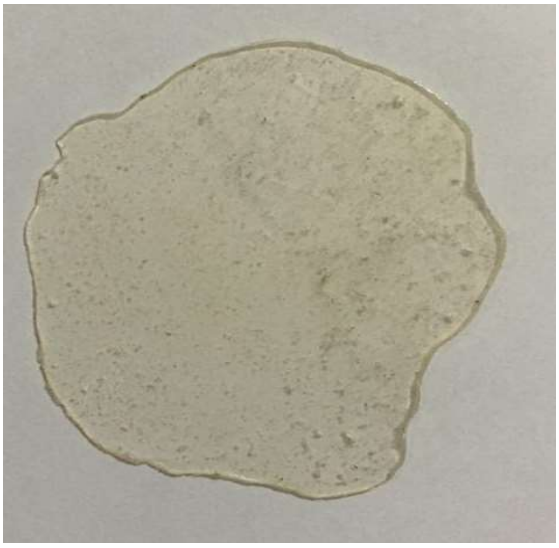
	Figura 12: Amostra com bolhas Após algumas tentativas foi obtida essa amostra com certo grau de transparência mas ainda com nível elevado de bolhas.
	Figura 13: Amostra com superfície irregular Amostra com superfície irregular, apresentando muitas bolhas mas com áreas maiores de boa transparência.
	Figura 14: Amostra com bolhas grandes Superfície mais homogênea e pequenas áreas com transparências, mas com bolhas grandes e aglomeradas.

	Figura 15: Dispositivo de pastilhar Criação de dispositivo para pastilhar o material, onde o mesmo era colocado dentro do orifício central e prensado logo em seguida, o intuito desse dispostivo era de garantir a espessura e melhorar o problema relacionado as bolhas.
	Figura 16: 1ª amostra do dispositivo 1ª amostra feita no dispositvo, esta amostra apresentou má formação e sem transparêcia além da incidência de bolhas. Amostras com 0,5 gramas de massa.

	Figura 17: Amostra com boa espessura Algumas tentativas depois notou se uma melhora na espessura da amostra, sendo homogênea, com baixa incidência de bolhas e sem transparência.
	Figura 18: Amostra com dispositivo pré aquecido Fazendo um pré aquecimento do dispositivo antes de receber o material obtivemos uma amostra perfeita em níveis de espessura, com poucas bolhas mas ainda sem transparência.

	Figura 19: Amostra com aquecimento de 70°C Material despejado no dispositivo com maior aquecimento que na amostra anterior, podemos observar uma melhora na opacidade
	Figura 20: Tratamento térmico da amostra Amostra anterior após passar pelo forno em aquecimento de 40ºC por 1 hora, percebe se o surgimento de pequenas bolhas que não existiam antes e a transparência dela também é prejudicada.

	Figura 21: Amostra de 1 grama de PMMA e 30 mL de solvente Início de tentativas de melhora da amostra com quantidades diferentes de massa, visando a melhora da homogeneidade e espessura. Amostra com 1 grama de massa e 30 mL de solvente.
	Figura 22: Amostra com 2 gramas de PMMA e 30 mL de solvente Amostra com duas gramas de massa e com 30 mL de solvente, apresentando melhor uniformidade.
	Figura 23: Amostra com 3 gramas de PMMA e 30 mL de solvente Após algumas tentativas e com 3 gramas de PMMA e 30 mL de solvente obteve-se uma amostra com boa homogeneidade e com uma incidência de bolhas alta e com um nível razoável de transparência.

	Figura 24: Influência do tempo de agitação magnética A demora para retirar o material da agitação magnética influenciava diretamente na quantidade de bolhas, foram feitas algumas amostras para se comprovar esse comportamento.
	Figura 25: 2ª tentativa de tratamento térmico Como tentativa de dimimuir as bolhas foram feitos alguns testes colocando a amostra ainda sem cura no forno a 40º C por 24 horas. Houve melhora na transparência mas em contrapartida a quantidade de bolhas aumetou significativamente.

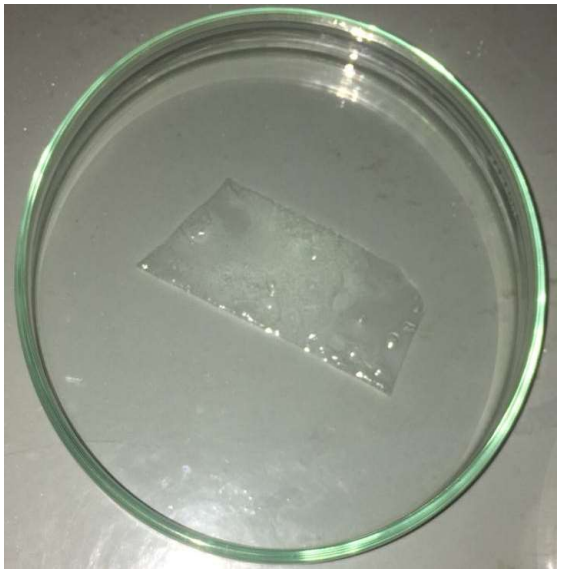
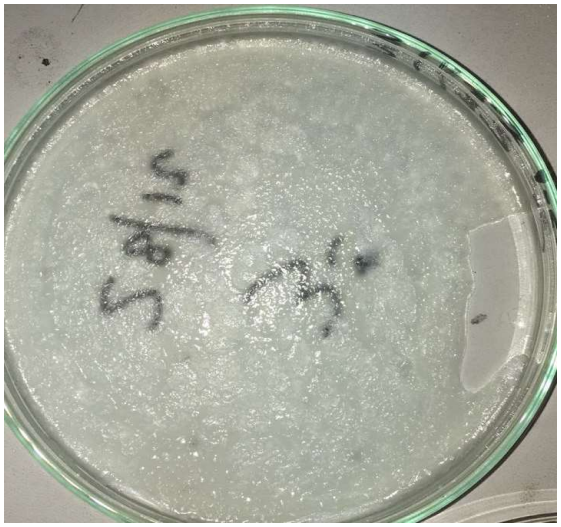
	Figura 26: 3ª tentatica de tratamento térmico Novas tentativas de se tratar as bolhas da amostra, desta vez com ela já curada, foi colocada no forno em 40ºC por 24 horas. Obtivemos uma amostra transparente, mas com bolhas grandes e em menor quantidade.
	Figura 27: Amostra com maior tempo de agitação Tentativa de fazer uma amostra com um maior tempo de agitação, aonde a viscosidade do material aumentou consideravelmente, podemos notar uma amostra não uniforme mesmo com 3 gramas de massae 30 mL de solvente, pouco transparente, porém com baixo índice de bolhas.

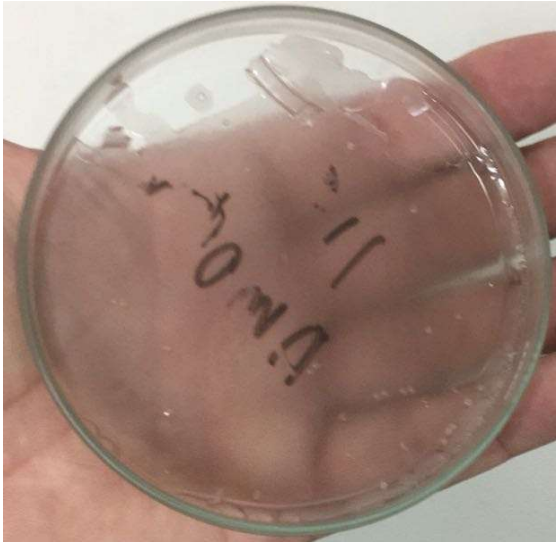
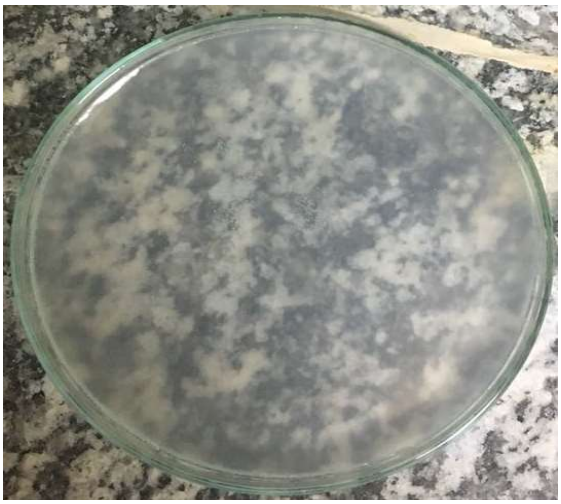
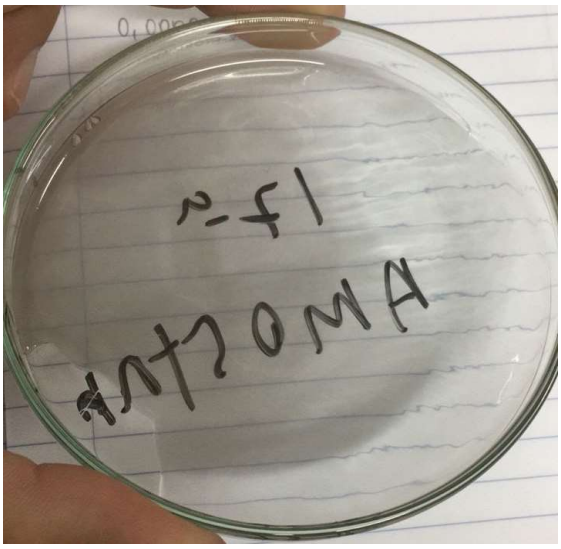
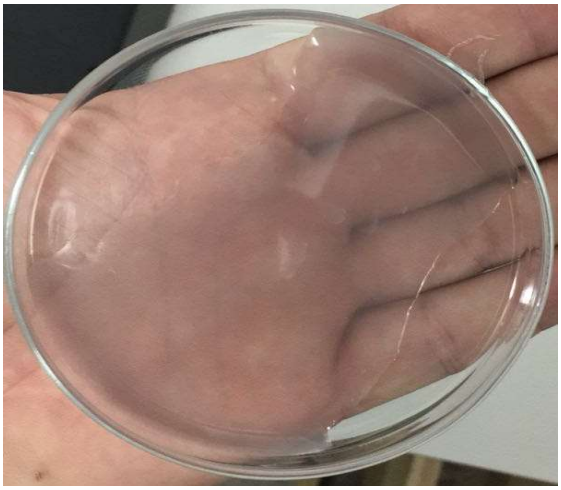
	Figura 28: Amostra com menor tempo de agitação Amostra feita conforme a anterior, mas com um tempo de agitação um pouco menor (10 minutos aproximadamente), temos uma amostra mais homogênea com 3 gramas de massa, com baixo índice de bolhas e melhor transparência.
	Figura 29: Amostra com 40 mL de solvente Amostra realizada com 40 mL de solvente, seguindo parâmetros da amostra anterior, observa se um ligeiro aumento de bolhas e um transparência melhor.
	Figura 30: Amostra com 50 mL de solvente Amostra com parametros idênticos a da anterior mas 50 mL de solvente, sendo homogenea, isenta de bolhas mas ainda com ainda com uma transparência não ideal.

	Figura 31: Amostra não transparente Amostra anterior e demonstração de sua transparência, fica nítida a ausência de bolhas.
	Figura 32: Amostra com 3 gramas de PMMA e 50 mL de solvente Amostra com 3 gramas de massa, 50 mL de solvente maior tempo de agitação que a anterior, ainda demonstrando transparência não desejada. Poucas bolhas de tamanhos pequenos são observadas
	Figura 33: Impactos na transparência O tempo de agitação e o momento de retirada do material do becker é fundamental para o fim das bolhas e percebemos que impacta também na transparência.

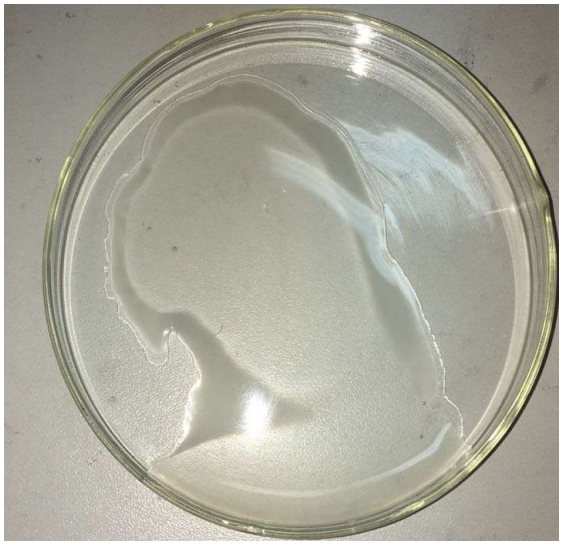
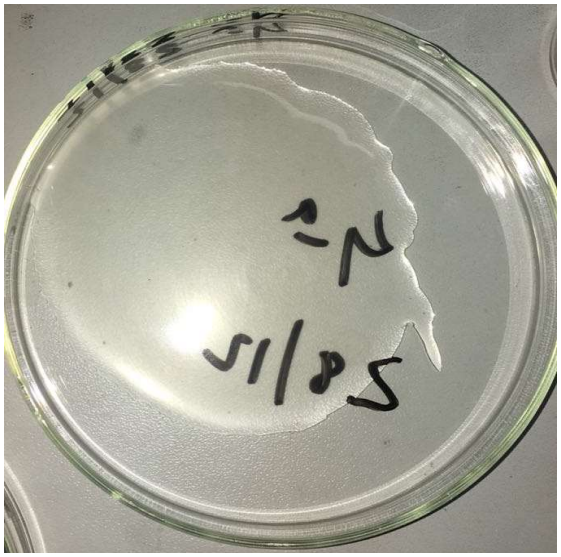
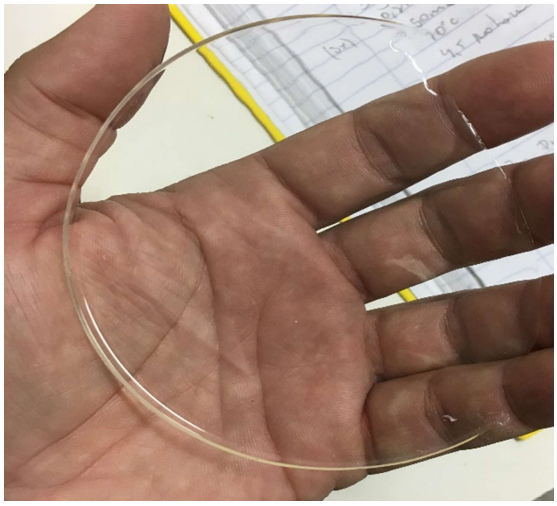
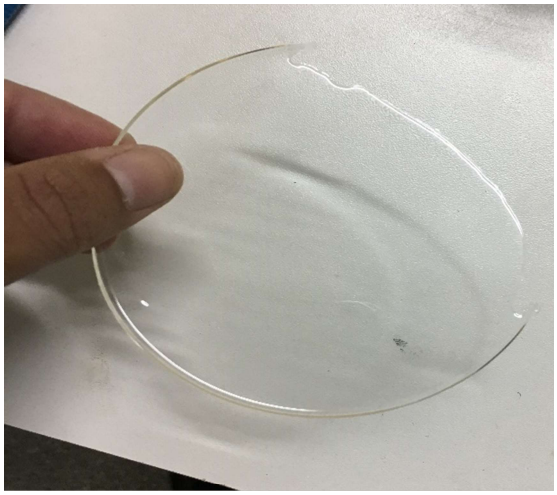
	Figura 34: Fatores do ambiente afetam a amostra É verificado o tempo ideal para retirada da amostra da agtação, esse tempo não é o mesmo para todos casos, já que foi notado que a tempertura ambiente e a umidade relativa do ar influenciam nesse tempo.
	Figura 35: Amostra em boas condições Amostra anterior após cura de 24 horas, isenta de bolhas, espessura homogênea e com transparência em bons níveis.
	Figura 36: Ponto ideal de produção encontrado O ponto ideal para se produzir uma amostra em boas condições é encontrado e consequentemente podemos observar uma uniformidade, sem bolhas e transparente.

	Figura 37: Repetibilidade de amostras boas O mesmo processo é repetido 10 vezes e conseguimos a repetibilidade da amostra com sucesso em todas as 10 amostras.
	Figura 38: Amostra ideal (a) Aspectos de uma das 10 amostras feitas depois de padronizado o processo de produção das mesmas.
	Figura 39: Amostra ideal (b) Amostra anterior, com 3 gramas de PMMA, 50 mL de solvente.

Fonte: Próprio autor

Assim conseguimos amostras uniformes e com qualidades adequadas para iniciarmos o processo de dopagem com os TR e futuras caracterizações.

Durante o processo de produção dos filmes de PMMA/TR, defeitos chamados de “não conformidades” surgiram. Planos de ações para amenizar ou eliminar estes defeitos, a tabela abaixo demonstra este padrão que foi seguido:

Tabela 5: Comparativo de não conformidades e de plano de ação

Não Conformidades	Motivos	Plano de Ação
Filme não uniforme	Quantidade de PMMA baixa.	Foram testadas amostras com diferentes quantidades de PMMA até se definir uma quantidade em que o filme se mostrava uniforme.
	Despejamento no pétri inadequado.	O despejamento deve ocorrer de forma lenta e sequenciada, não podendo retornar com material aonde o mesmo já havia sido despejado.
	Tempo alto de espera para despejar material no pétri não adequado.	A viscosidade alta do material dificultava o derramamento, sendo que ao despejar o material já caia sobre o pétri muito sólido.
Opacidade	Pouca quantidade de acetona.	A quantidade baixa de acetona fazia com o tempo em agitação fosse menor, sendo assim o material ainda não estava totalmente dissolvido.
	Retirada precoce do material do agitador magnético.	Com a retirada precoce havia ainda muita acetona para evaporar, e com o material em processo de cura a acetona ficava presa e gerando opacidade.
	Temperatura de agitação baixa.	A baixa temperatura dificultava a evaporação da acetona.
Bolhas	Retirada precoce ou tardia do material do agitador magnético.	Durante a agitação são formadas bolhas, o que é normal, mas o tempo de retirada é determinado através da visualização do material enquanto está agitando.
	Rotação alta de agitação.	A alta rotação gera muitas bolhas o que faz com o filme também apresente um alto índice de bolhas.
Espessura	Tempo alto de espera para despejar material no pétri não adequado.	Despejar o material com tempo elevado de agitação aumenta sua viscosidade e ficando assim muito sólido.
	Não nivelamento do local de repouso do material.	Garantir que o local onde se colocar o pétri esteja nivelado para que a espessura possa ser uniforme.
Trincas (pé de galinha)	Ar soprado sobre a amostra.	Desligar o ar condicionado quando for retirar o material.
	Conversa ou respiração próximo a amostra.	Evitar conversas próximo ao material e colocá-lo afastado das pessoas.

Fonte: Próprio autor

Com a produção dos filmes de PMMA/TR, percebemos a importância dos "fatores do ambiente". Estes fatores se referem a temperatura ambiente baixa devido a temperatura externa ao DFQ e ao aumento da umidade relativa do ar. Para estas situações não havia plano de ação a ser aplicado pois estes eventos não foram controlados dentro de nossos laboratórios, a tabela abaixo relata estes eventos:

Tabela 6: Fatores do ambiente

Fatores do Ambiente	**Motivo**	**Plano de Ação**
Temperatura ambiente baixa	Em dias em que a temperatura se encontrava abaixo dos 25° C o tempo para se conseguir uma amostra aumentava significativamente	Não Aplicável - Controle visual
Umidade relativa do ar	Em dias de chuva o tempo para retirar uma amostra aumentava	Não Aplicável - Controle visual

Fonte: Próprio autor

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Estão apresentados nas figuras 40 e 41 abaixo os espectros dos compósitos constituídos de PMMA/TR com diferentes dopagens de Érbio (III) e Itérbio (III) nas proporções de 0% (matriz), 5%, 10%, 15% e 20%.

Podemos observar uma banda na região 1150-1250 cm^{-1}, referente a vibração de estiramentos da ligação C-O-C, As duas bandas a 1388 cm^{-1} e 754 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações do grupo α-metil. Os picos 987 cm^{-1},1062 cm^{-1} e 843 cm^{-1} representam as absorções de vibrações característica do PMMA. A banda a 1732 cm^{-1} mostra a presença do grupo carboxilato de acrilato. A banda a 1444 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de flexão das ligações C-H do grupo $-CH_3$. As duas bandas a 2997 cm^{-1} e 2952 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de estiramento da ligação C-H dos grupos $-CH_3$ e $-CH_2-$, respectivamente. (DUAN, 2008).

Tabela 7: Espectros do PMMA

Grupamentos	Faixa de absorção (cm^{-1})
C-O-C	1150-1250
α-metil	1388 e 754
Vibrações PMMA	987, 1062 e 843
carboxilato de acrilato	1732
$-CH_3$	1444
$-CH_3$	2997

Fonte: KAI (2009)

Tabela 8: Espectros Er (III)

Grupamentos	Faixa de absorção (cm^{-1})
Er-O Tamrakar (2015)	1634 e 1384
Er-O-Er Azad (2014)	563
Er-O Azad (2014)	471

Fontes: TAMRAKAR (2015) e AZAD (2014)

Figura 40: Espectro PMMA/TR Er (III)

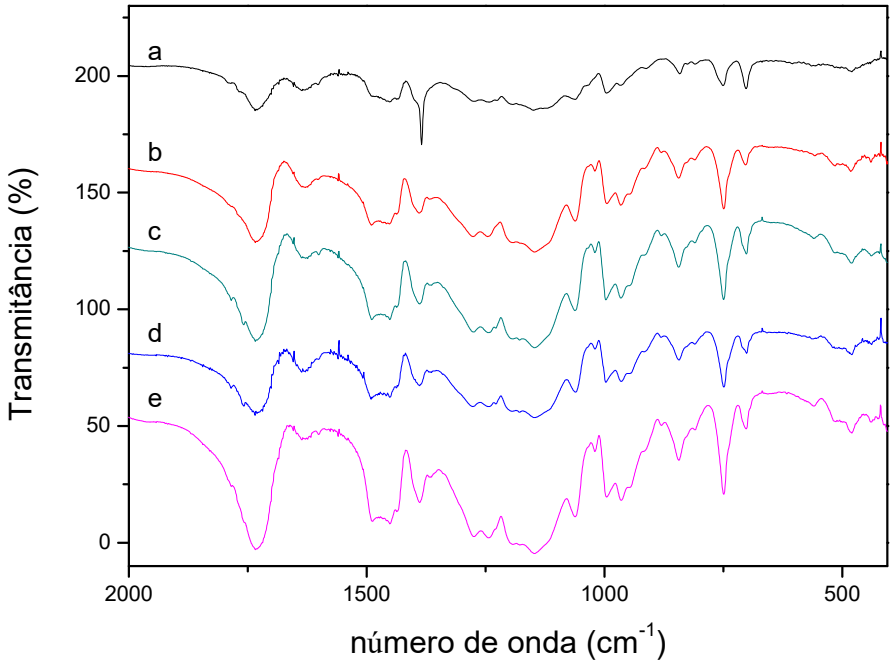


Figura 40: Espectros de FTIR (a) PMMA, (b) PMMA/5%Érbio (III), (c) PMMA/10%Érbio (III), (d) PMMA/15%Érbio (III) e (e) PMMA/20%Érbio (III).

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 9: Espectros Yb (III)

Grupamentos	Faixa de absorção (cm-1)
Yb – O Tamrakar (2015)	2921
Yb – O Mokoena (2017)	805

Fontes: TAMRAKAR (2015) e MOKOEMA (2017)

Figura 41: Espectro PMMA/TR Yb (III)

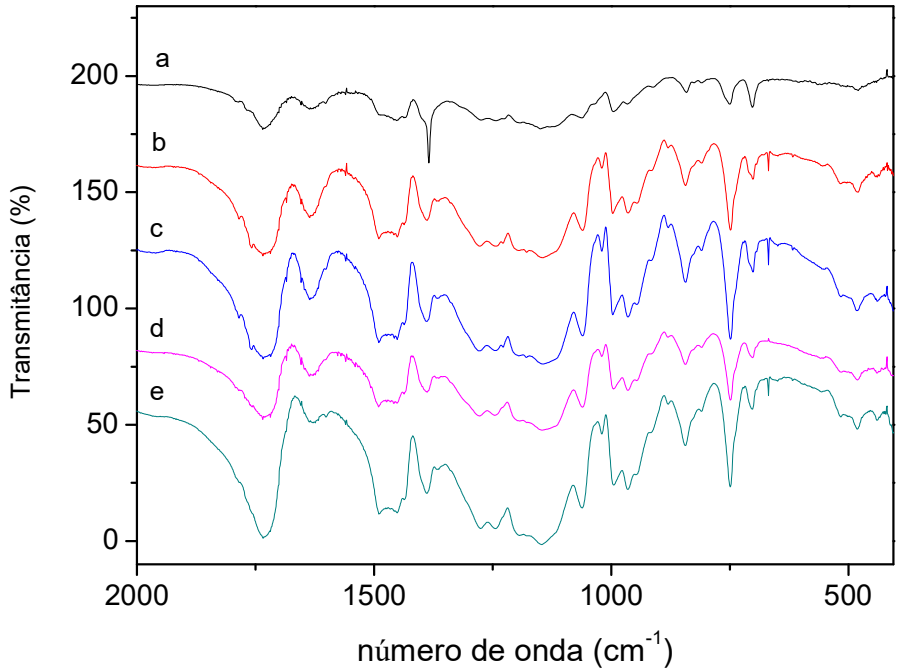


Figura 41: Espectros de FTIR (a) PMMA, (b) PMMA/5%Itérbio (III), (c) PMMA/10%Itérbio (III), (d) PMMA/15%Itérbio (III) e (e) PMMA/20%Itérbio (III).

Fonte: Próprio Autor.

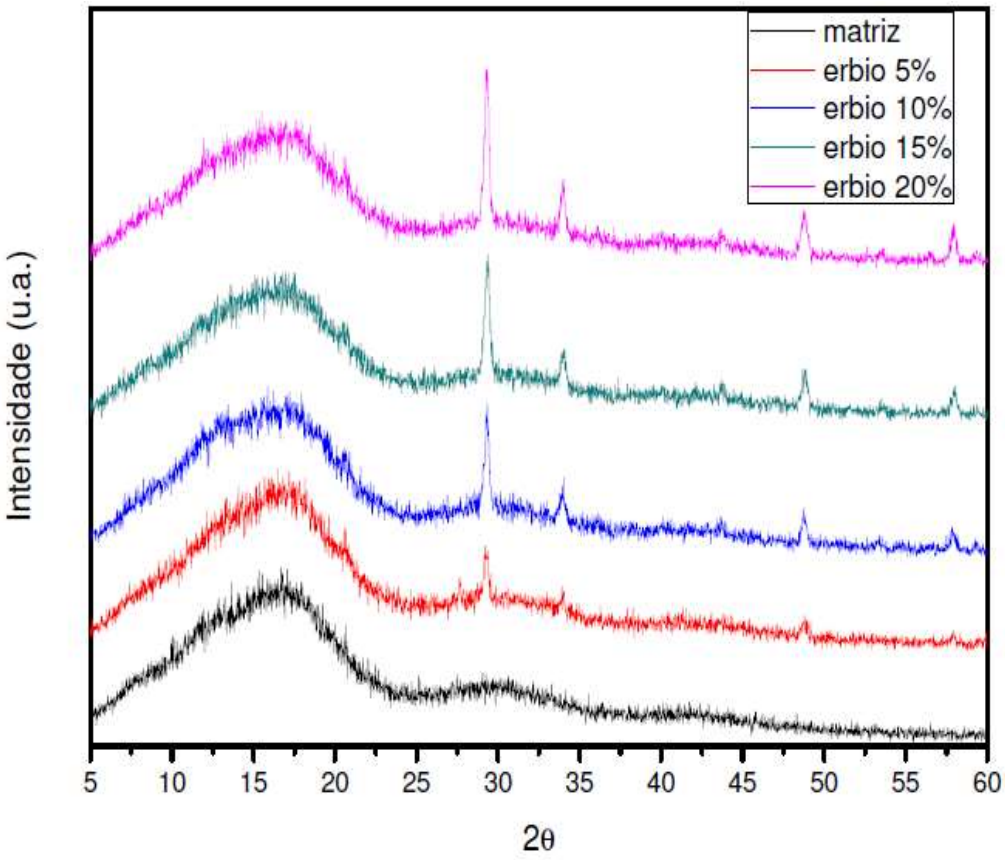
7.2 Difração de Raios-X (DRX)

A Difração de raios-X nos demonstra as alterações na estrutura do PMMA causada pelas dopagens com TR.

A figura 42 abaixo nos mostra o difratograma do PMMA puro (matriz), nele podemos observar dois picos largos, o primeiro na região de 14º, já o segundo na região de 30º, sendo este de menor intensidade, estas regiões são caracterizadas como corcundas por alguns autores (TRIPATHI et al., 2009) sendo específica de material amorfo e característicos do PMMA (SINGH et al., 2010; CEBE, 1999). O grau de desordem do PMMA é elevado e estes dados evidenciam sua estrutura devido às regiões corcundas apresentadas no difratograma.

É possível ainda perceber a interação do Érbio (III) com o PMMA devido ao surgimento de quatro picos próximos aos graus de 29,2º; 33,9º; 48,7º e 57,9º. Estes picos são característicos do material dopante, no caso o Érbio, conforme relata HEIBA (2011), que ainda relata que os picos são referentes a fase cúbica cristalina. É interessante ainda observar que estes picos aumentam de intensidade a medida que aumenta a concentração do dopante.

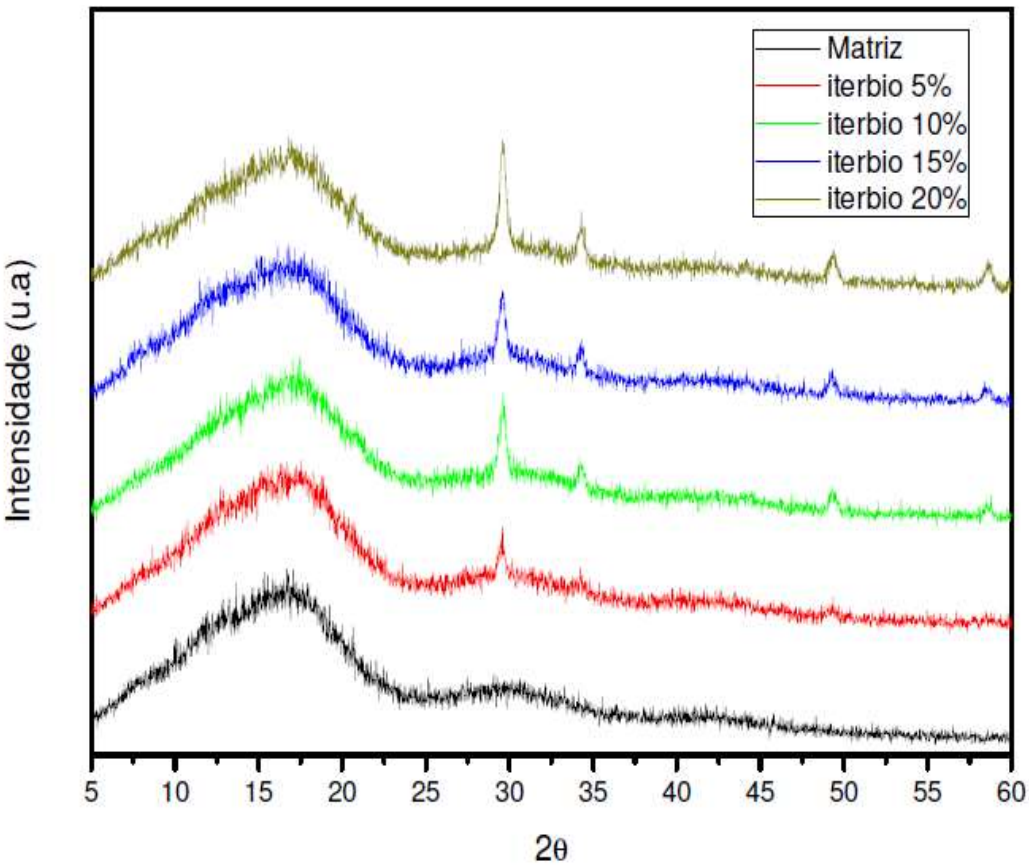
Figura 42: Difratogramas dos compósitos de PMMA dopado com Érbio (III).



Fonte: Próprio Autor.

O gráfico abaixo nos mostra o difratograma do PMMA puro (matriz), nele podemos observar dois picos largos, o primeiro na região de 14º, já o segundo na região de 30º, sendo este de menor intensidade, estas regiões são caracterizadas como corcundas por alguns autores (TRIPATHI et al., 2009) sendo específica de material amorfo e característicos do PMMA (SINGH et al., 2010; CEBE, 1999). O grau de desordem do PMMA é elevado e estes dados evidenciam sua estrutura devido às regiões corcundas apresentadas no difratograma.

Figura 43: Difratogramas dos compósitos de PMMA dopado com Itérbio (III).



Fonte: Próprio autor

Percebemos no difratograma acima a presença de Itérbio interagindo com o PMMA, segundo VASUNDHARA (2014) e NING (2015) o Itérbio (III) mostra picos de maiores intensidades próximo a 29,6º; 34,3º; 49,4° e 58,6º, estes picos são característicos do dopante e é possível perceber que assim como na dopagem com Érbio (III) a medida

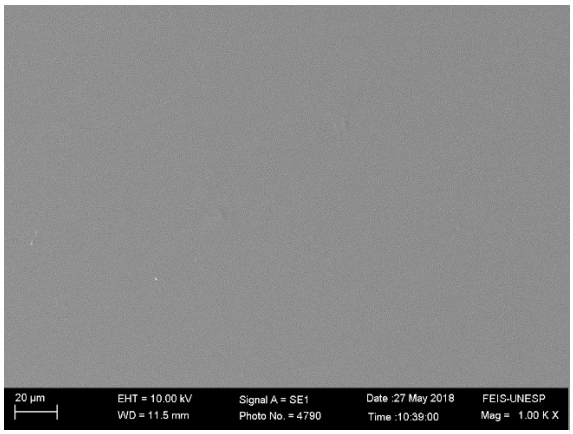
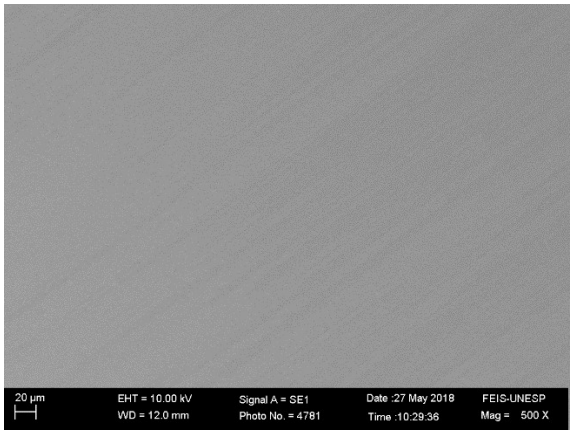
que a dopagem aumenta, os picos característicos também aumentam de intensidade demonstrando e confirmando a interação existe no difratograma. VASUNDHARA (2014) ainda relata que os picos são referentes a fase cúbica cristalina.

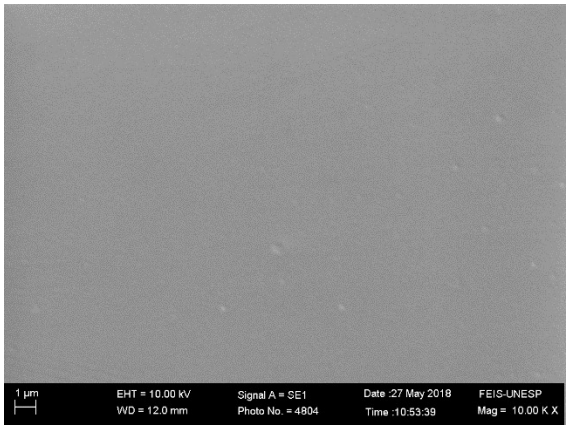
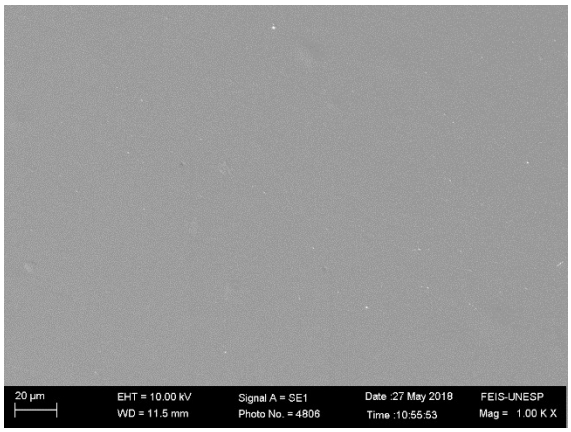
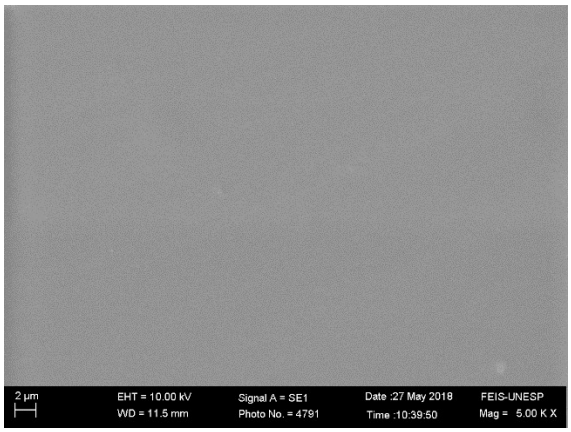
7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

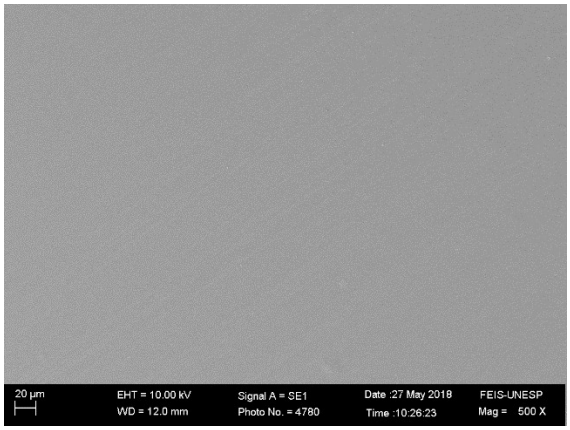
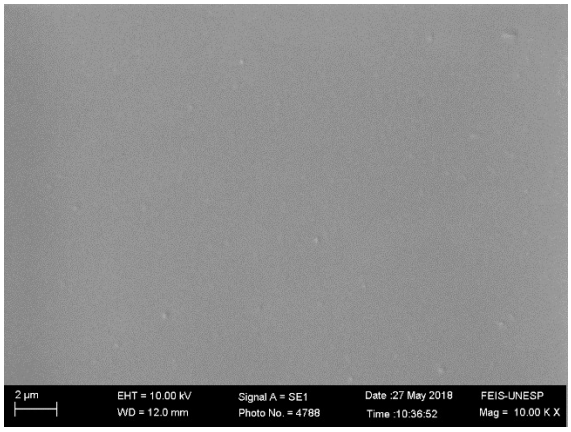
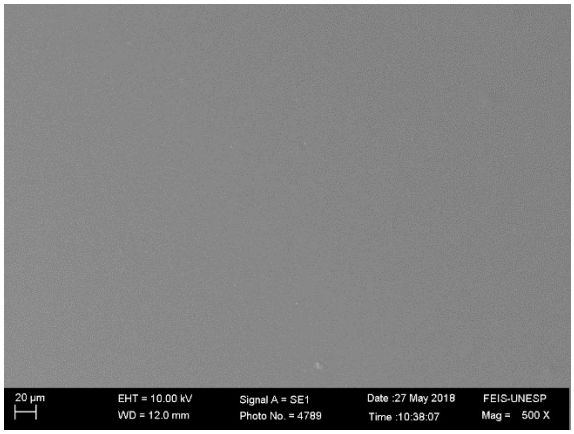
O MEV foi realizado em todas as amostras, a princípio era interessante verificar se as superfícies das amostras eram lisas, o que é uma característica interessante para uma futura utilização em óptica, esta situação foi comprovada. Posteriormente foi também utilizado para evidenciar as espessuras das amostras, contribuindo assim com as medidas de índice de refração pois as mesmas necessitam da espessura para serem calculadas.

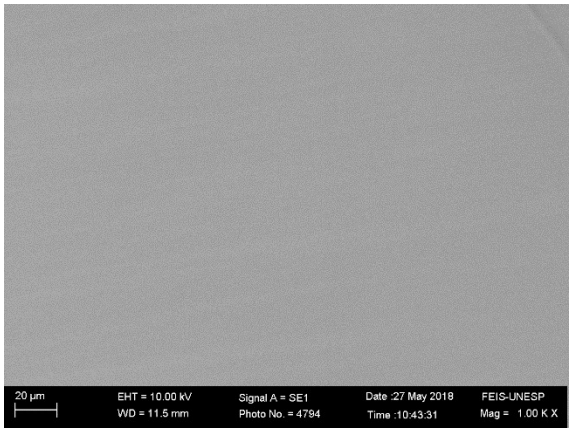
Abaixo temos as imagens das amostras onde podemos ver as faces de cada uma delas:

Tabela 10: Micrografias das faces das amostras

	Figura 44: Micrografia da matriz MEV da amostra “matriz” mostrando sua face.
	Figura 45: Micrografia da face da amostra de “Er_2O_3” (5%) MEV da amostra “Er_2O_3” (5%) mostrando sua face.

	Figura 46: Micrografia da face da amostra de "Er_2O_3" (10%) MEV da amostra "Er_2O_3" (10%) mostrando sua face.
	Figura 47: Micrografia da face da amostra de "Er_2O_3" (15%) MEV da amostra "Er_2O_3" (15%) mostrando sua face.
	Figura 48: Micrografia da face da amostra de "Er_2O_3" (20%) MEV da amostra "Er_2O_3" (20%) mostrando sua face.

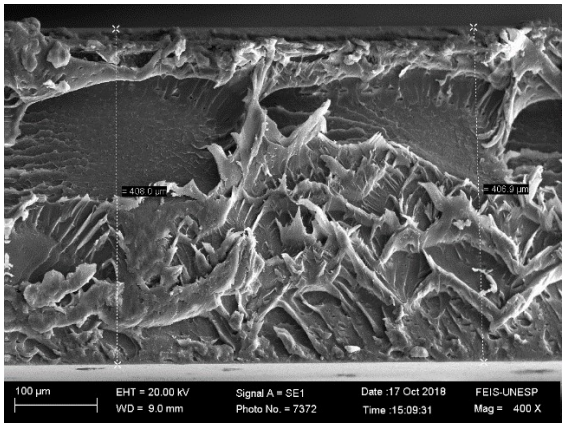
	Figura 49: Micrografia da face da amostra de "Yb_2O_3" (5%) MEV da amostra "Yb_2O_3" (5%) mostrando sua face.
	Figura 50: Micrografia da face da amostra de "Yb_2O_3" (10%) MEV da amostra "Yb_2O_3" (10%) mostrando sua face.
	Figura 51: Micrografia da face da amostra de "Yb_2O_3" (15%) MEV da amostra "Yb_2O_3" (15%) mostrando sua face.

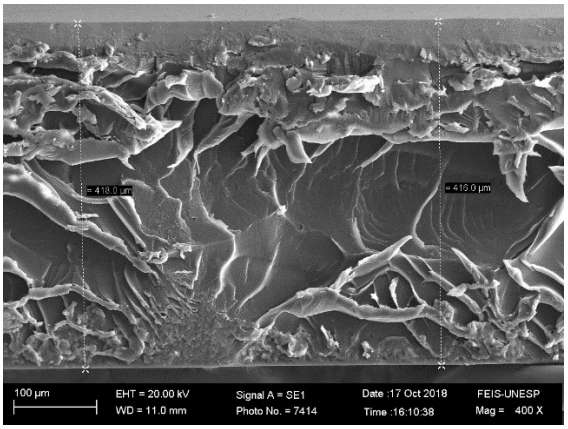
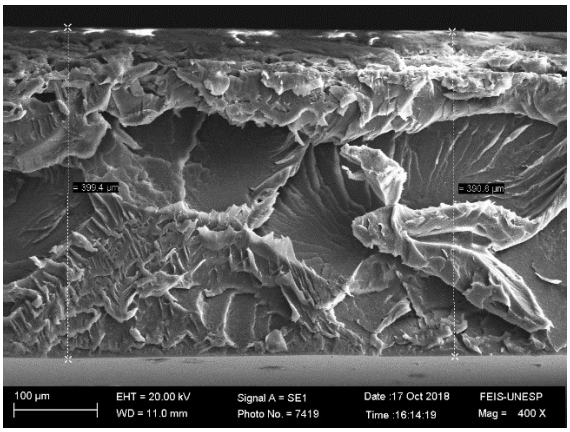
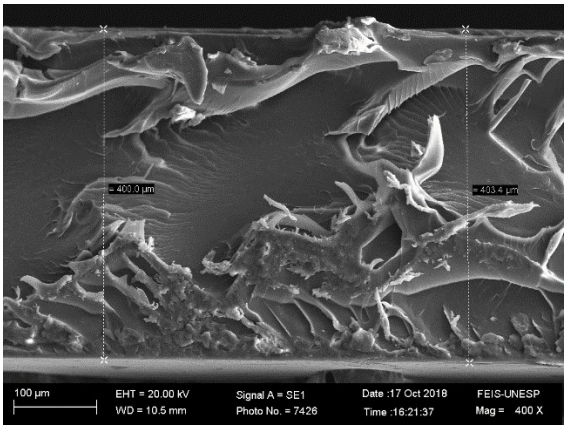
	Figura 52: Micrografia da face da amostra de "Yb_2O_3" (20%) MEV da amostra "Yb_2O_3" (20%) mostrando sua face.

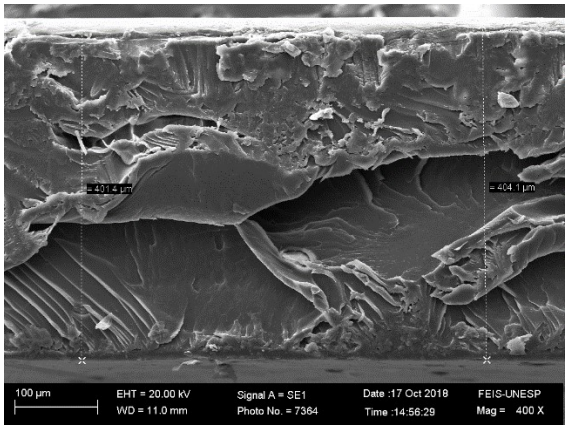
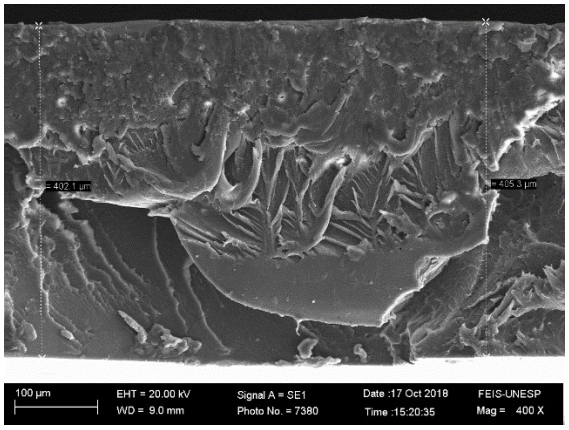
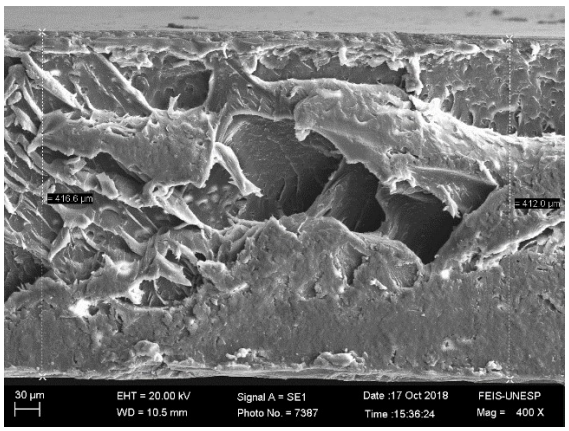
Fonte: Próprio autor

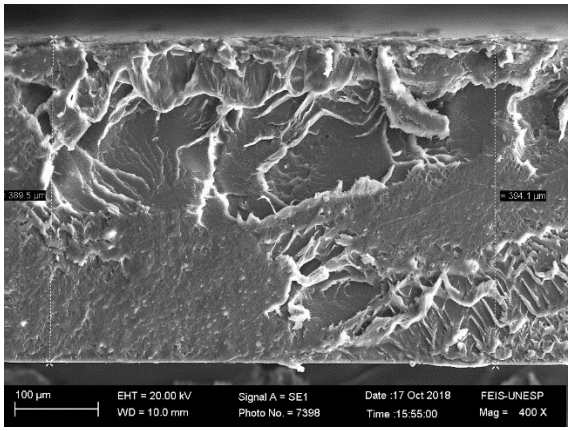
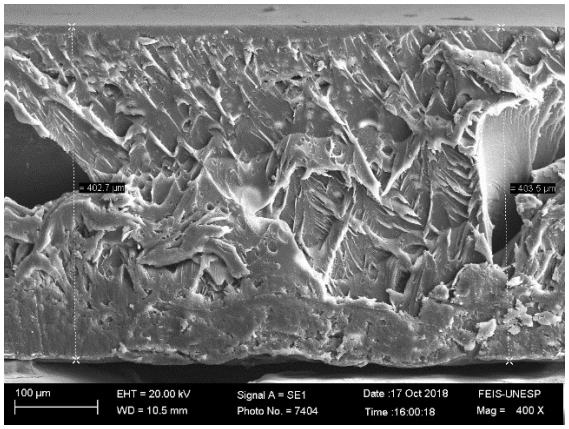
As micrografas das faces das amostras demonstram que as mesmas são lisas, planas e não apresentam defeitos que possam impactar nas medições de índices de refração das mesmas.

Tabela 11: Micrografias das espessuras das amostras

	Figura 53: Micrografia da espessura da amostra "Matriz" MEV da amostra "matriz", espessura encontrada de 0,40 mm.

	Figura 54: Micrografia da espessura da amostra de “Er_2O_3” (5%) MEV da amostra “Er_2O_3” (5%), espessura encontrada de 0,41 mm.
	Figura 55: Micrografia da espessura da amostra de “Er_2O_3” (10%) MEV da amostra “Er_2O_3” (10%), espessura encontrada de 0,39 mm.
	Figura 56: Micrografia da espessura da amostra de “Er_2O_3” (15%) MEV da amostra “Er_2O_3” (15%), espessura encontrada de 0,40 mm.

	Figura 57: Micrografia da espessura da amostra de "Er_2O_3" (20%) MEV da amostra "Er_2O_3" (20%), espessura encontrada de 0,40 mm.
	Figura 58: Micrografia da espessura da amostra de "Yb_2O_3" (5%) MEV da amostra "Yb_2O_3" (5%), espessura encontrada de 0,40 mm.
	Figura 59: Micrografia da espessura da amostra de "Yb_2O_3" (10%) MEV da amostra "Yb_2O_3" (10%), espessura encontrada de 0,41 mm.

	Figura 60: Micrografia da espessura da amostra de "Yb_2O_3" (15%) MEV da amostra "Yb_2O_3" (15%), espessura encontrada de 0,39 mm.
	Figura 61: Micrografia da espessura da amostra de "Yb_2O_3" (20%) MEV da amostra "Yb_2O_3" (20%), espessura encontrada de 0,40 mm.

Fonte: Próprio autor

As micrografias das espessuras das amostras nos mostram que é possível se controlar a espessura utilizando o método de "*casting*".

Abaixo para facilitar elaboramos a tabela 12 com as medidas das espessuras encontradas nas amostras. Essas medidas foram utilizadas para se calculas o índice de refração do compósito PMMA/TR.

Tabela 12: Comparativo das amostras em relação as suas espessuras

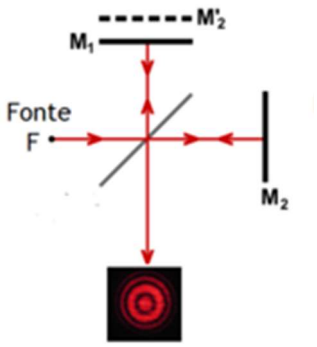
Amostra	Matriz	Yb_2O_3 (5%)	Yb_2O_3 (10%)	Yb_2O_3 (15%)	Yb_2O_3 (20%)
Espessura (t)	0,406 mm ± 0,005mm	0,402 mm ± 0,005mm	0,412 mm ± 0,005mm	0,394 mm ± 0,005mm	0,402 mm ± 0,005mm
Amostra	Matriz	Er_2O_3 (5%)	Er_2O_3 (10%)	Er_2O_3 (15%)	Er_2O_3 (20%)
Espessura (t)	0,406 mm ± 0,005mm	0,416 mm ± 0,005mm	0,399 mm ± 0,005mm	0,400 mm ± 0,005mm	0,401 mm ± 0,005mm

7.4 Índice de Refração (n)

A técnica para medição de Índice de Refração (n) foi realizada com a utilização do Interferômetro de Michelson. Os filmes de PMMA/TR com dopagens de Érbio (III) e Itérbio (III) com 0% (matriz), 5%, 10%, 15% e 20% foram submetidos a esta técnica.

Segundo AEGERTER (2013) o interferômetro idealizado por Albert Michelson consiste em um separador de feixe sendo formado por três espelhos, um separador e outros dois planos, todos dispostos sobre uma mesma base. Com o auxilio de uma fonte, um feixe de luz é dividido em duas partes iguais no espelho separador, estas por sua vez são dirigidas aos espelhos planos onde refletem e se combinam novamente no separador de feixe. Um padrão de interferência de radiação é formado sendo sensível à diferença do caminho óptico entre os dois feixes de radiação. Desta forma o interferômetro de Michelson pode ser usado para determinar o índice de refração (n) do meio de propagação da radiação. Se esquema é ilustrado na figura abaixo:

Figura 62: Esquema do interferômetro de Michelson



Fonte: Adaptado (AEGERTER, 2013)

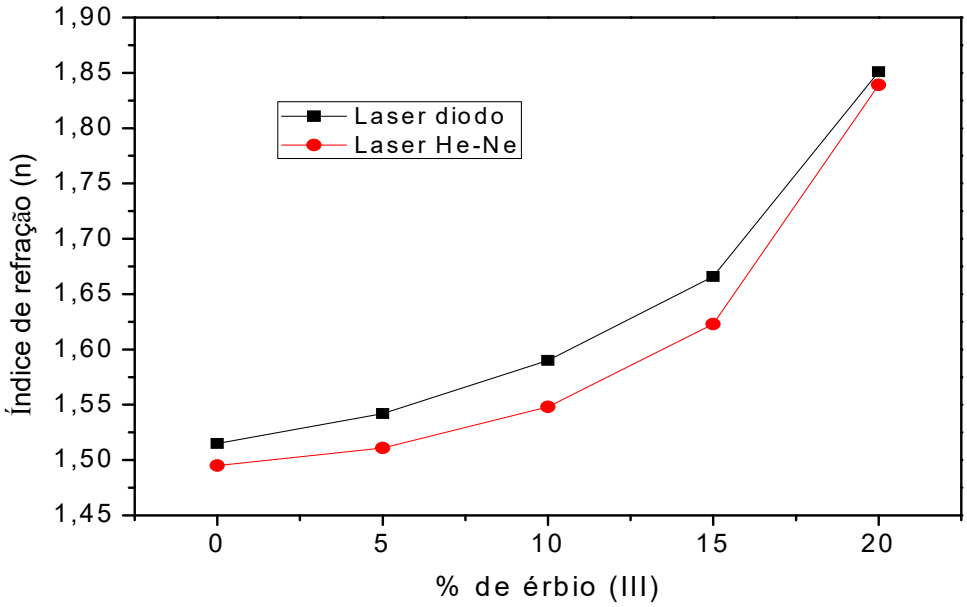
O interferômetro utilizado foi o da 3B Scientific Physics modelo U10350, conforme demonstra a figura a seguir:

Figura 63: Interferômetro Michelson U10350

Fonte: Próprio autor.

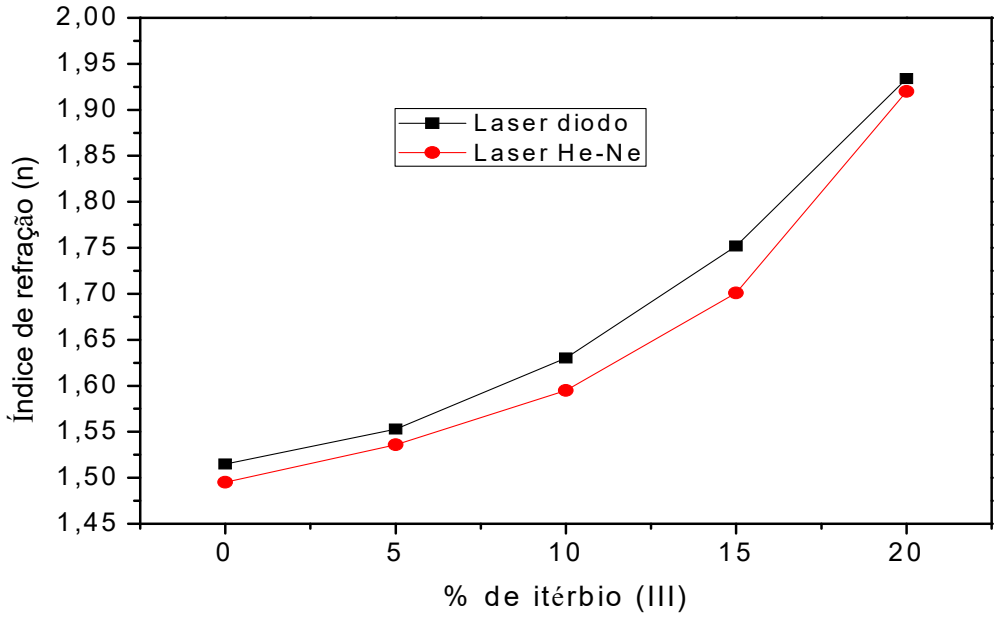
Os dados obtidos estão expressos nas figuras 64 e 65 abaixo:

Figura 64: Comparativo do índice de refração com amostras de Érbio (III)



Fonte: Próprio autor

Figura 65: Comparativo do índice de refração com amostras de Itérbio (III)



Fonte: Próprio autor

Podemos observar um aumento do índice de refração a medida que os filmes de PMMA foram dopados com quantidades maiores de TR, o que demonstra uma relação de dependência do índice de refração com a porcentagem de dopagem tanto de Érbio (III) quanto de Itérbio (III).Para medição do índice de refração foi utilizado o laser vermelho com comprimento de onda de 632,8 nm, sendo a fórmula usada para medição:

$$= \frac{(2t - m\lambda)(1-\cos\phi) + \left(\frac{m^2\lambda^2}{4t}\right)}{2t(1-\cos\phi) - m\lambda} =$$

Onde:

Φ é o ângulo medido;

m são os números de anéis ou franjas;

λ é o comprimento de onda do laser utilizado;

t é a espessura do filme de PMMA (matriz e dopados).

Na tabela 13 abaixo temos os valores finais encontrados para cada uma das amostras e com a utilização do laser de He-Ne:

Tabela 13: Índice de refração com a utilização do laser He-Ne

Amostra	Matriz	Yb_2O_3 (5%)	Yb_2O_3 (10%)	Yb_2O_3 (15%)	Yb_2O_3 (20%)
Índice de Refração (n)	1,495 ±0,005	1,536 ±0,004	1,595 ±0,006	1,701 ±0,004	1,920 ±0,004
Amostra	Matriz	Er_2O_3 (5%)	Er_2O_3 (10%)	Er_2O_3 (15%)	Er_2O_3 (20%)
Índice de Refração (n)	1,495 ±0,005	1,511 ±0,004	1,548 ±0,004	1,623 ±0,006	1,839 ±0,005

Fonte: Próprio autor

Na tabela 14 abaixo temos os valores finais encontrados para cada uma das amostras e com a utilização do laser Diodo:

Tabela 14: Índice de refração com a utilização do Laser Diodo

Amostra	Matriz	Yb_2O_3 (5%)	Yb_2O_3 (10%)	Yb_2O_3 (15%)	Yb_2O_3 (20%)
Índice de Refração (n)	1,515 ±0,003	1,553 ±0,007	1,630 ±0,004	1,752 ±0,006	1,934 ±0,005
Amostra	Matriz	Er_2O_3 (5%)	Er_2O_3 (10%)	Er_2O_3 (15%)	Er_2O_3 (20%)
Índice de Refração (n)	1,515 ±0,003	1,542 ±0,006	1,590 ±0,006	1,666 ±0,003	1,851 ±0,007

Fonte: Próprio autor

Os cálculos completos de índice de refração se encontram no ANEXO I, disponibilizado ao fim deste trabalho.

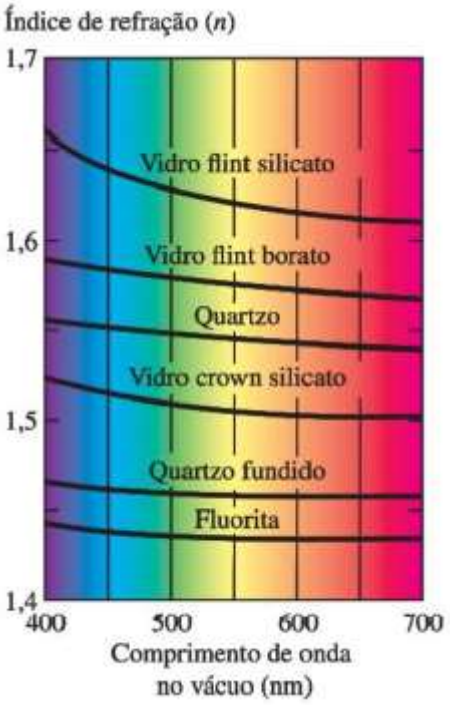
Comportamentos semelhantes de aumento de índice de refração por adição ou dopagem de TR são relatados por WANG (2012), aonde são utilizados compósitos de Érbio (III) e Itérbio (III) para o aumento do índice de refração. SOHARAB (2017) demonstra que com várias

concentrações de Yb (III) é possível aumentar o índice de refração e que esse aumento de índice de refração é diretamente proporcional ao aumento da dopagem por Yb (III).

Segundo JOSHI (2012), o índice de refração sofre um aumento á medida que a concentração de Er (III) é aumentada, mais uma vez comprovando que as TR quando usadas como dopantes tendem a aumentar o índice de refração à medida que suas concentrações aumentam.

De acordo com Sears (2014) o índice de refração sofre alteração de acordo com o comprimento de onda do laser, ou seja, quanto menor o comprimento de onda, maior seria o índice de refração. Isto justifica o índice de refração no laser diodo na cor verde com comprimento de onda de 532 nm ser maior que o com laser He-Ne na cor vermelha e de comprimento de onda de 632,8 nm.

Figura 66: Comparativo do índice de refração em relação ao comprimento de onda.



Fonte: Adaptado. (SEARS, 2016)

8 CONCLUSÕES

A síntese dos filmes poliméricos de PMMA/Er (III) e PMMA/Yb (III) foram obtidos com sucesso nas dopagens de 0 % referência (matriz), 5%, 10%, 15% e 20%.

Através da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) pode-se confirmar a formação do filme polimérico constituído de PMMA e com dopagem de terras raras.

A inserção das terras raras na matriz polimérica foi avaliada através da técnica de difração de raios-X (DRX), onde percebemos a formação de picos de crescente intensidade associados ao aumento gradativo das dopagens.

O MEV realizado demonstrou que as superfícies das amostras são lisas e planas, o que já era esperado para esta matriz polimérica, a situação mais importante do MEV foram justamente as medidas das espessuras das amostras, estas medidas foram confirmadas com êxito, comprovando que foi possível ter um controle da espessura pelo método de casting.

O índice de refração realizado com o laser He-Ne (vermelho) e o laser diodo (verde) nos possibilitou perceber uma relação de dependência do mesmo com a quantidade de dopante inserido na amostra polimérica, pois a medida que a porcentagem de dopante aumentava, o índice de refração também aumentava, isso nos leva a crer que a inserção dos dopantes aumenta a polarizabilidade do material, sendo um comportamento interessante para futuros estudos.

Futuros experimentos também podem ser realizados visando calcular medidas de capacitância, estudos com outros dopantes e estudos da correlação da forma como os dopantes entram na matriz polimérica.

A aplicabilidade desse material seria mais voltada para utilização como amplificador óptico, pois o aumento do índice de refração é um fator interessante neste caso e sua janela de transmitância é próxima a do quartzo sendo seu corte no ultravioleta na ordem dos 200 Å.

9 *REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

ABRÃO, A.; **Química e Tecnologia das Terras-Raras**, CETEM/CNPa: Rio de Janeiro, Brasil, 1994.155p.

AEGERTER, M. A. Laboratório Avançado de Física: Interferômetro de Michelson. Instituto de Física de São Carlos, USP, 2013. 67p.

BAUGIS, G. L.; BRITO, H. F.; OLIVEIRA, W.; CASTRO, F. R.: FALABELLA S-A, E.; **Microporous Mesoporous Mater**. 2001, 49, 179p.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C.; **Luminescent Materials**, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1994.42p.

CALLISTER JR., D. W.; RETHWISCH, G.D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais, uma abordagem integrada**. 4-° edição. Editora LTC. 2014. 189p.

CANEVAROLO JR, S.V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2002. 183p.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros Um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** 2°- Ed. Editora Artliber. São Paulo. 2006. 202p.

CEBE, P.; CHUNG, S.Y. **Tensile behavior of blends of poly(venylidene fluoride) with poly(methyl methacrylate).** Journal of Materials Science, Califórnia, v. 25, p. 2367-2378, 1990.

CHANG, R. Quimica Geral. 4.ed. São Paulo: **McGraw–Hill**, 2006. cap. 22, p.716–734.

COEY, J. M. D.; **J. Magn. Magn. Mater**. 2002, 248, 441p.

CRIPA, B. H. S. **Vulcanização da borracha natural com enxofre**, UNIFIA Revista Eletrônica Gestao Foco, 2016. 67p.

DUAN, G. et all. **Nanoscale Res Lett Preparation and Characterization of Mesoporous Zirconia Made by Using a Poly (methyl methacrylate)** Nanoscale Res Lett. 2008; 3(3): 118–122p.

HEIBA, Z.K.; **Structure, microstructure and magnetic properties of mixed rare earth oxide (Dy1-x Erx)2 O3**. Crystal Research and Technology (2011) 46, (3) p272-p276

IAPAR - INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ. **O Cultivo da Seringueira (Hevea spp.).** Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento. 22/11/2004. Disponível em: http://www.iapar.br/zip_pdf/cultsering.pdf. Acesso em: 20/12/2018

JIANG, H.; WANG, J.; HU, X.; LIU, H.; LIU, X. Y.; **Chem. Phys. Lett**. 2002, 365, 279p.

JOSHI, A. **Impurity Concentration and Temperature Dependence of the Refractive Indices of Er3+-Doped Ceramic Y2O**. Researchgate, 2012, 20(4):4428-35p.

JÚSTEL, T.; NIKOL, H.; RONDA, C.; **Angew. Chem.**, Int. Ed. 1998, 37, 3084.

KAI, J. **Desenvolvimento de sistemas luminescentes à base dos polímeros PHB e PMMA dopados com complexos de terras raras.** Doutorado Universidade de São Paulo Instituto de Química, 2009. DOI: 10.11606/T.46.2009.tde-10122009-111916. Acesso em: 22/07/2018.

KILBOURN, B. T.; **A Lanthanide Lanthology, Molycorp, Inc.,** White Plains: New York, 1993. 61 p., 55 p.

KRNYON, A. J.; **Prog. Quantum Electronics** 2002, 25, 225p.

KURIKI, K.; KOIKE, Y.; OKAMOTO, Y.; **Chem. Rev**. 2002, 102, 2347p.

KWASNY, M.; MIERCZYZ, Z.; STEPIEN, R.; JEDRZEJEWSKI, K.; **J. Alloys Compd**. 2000, 300, 341p.

MAESTRO, P.; HUGUENIN, D.; **J. Alloys Compd**. 1995, 225, 520p.

MAESTRO, P.; **J. Less-Common Met.** 1985, 111, 43p.

MAESTRO, P.; **Materilas "Today and Tomorrow".** Ed .Rhône — Poulenc, Paris 1997, 225,520p.

MANO, B. E.; MENDES, C. L. **Introdução a Polímeros:** 2°- edição revista e ampliada**.** 2°- Ed./2°- reimpressão**.** São Paulo. Ed. Edgard Blucher LTDA. 2004. 67p.

MARTINS, Tereza & Isolani, P. (2005). **Terras raras: aplicações industriais e biológicas. Quimica Nova** - QUIM NOVA. 28. 10.1590/S0100-40422005000100020. Acesso em: 15/07/2017.

MODERN **Plastics Encyclopedia Handbook**. New York: McGraw–Hill, 1994. 868p.

MOURA, M. R. et all. **Properties of Novel Hydroxypropyl Methylcellulose Films Containing Chitosan Nanoparticles,** Journal of Food Science, 2008, Volume 73, 31-37p.

NIINISTÔ, L.; **Inorg. Chim**. Acta 1987, 140, 339p.

NING, K J & Wang, Jun & Luo, Dewei & Zhang, Jian & Li Dong, Zhi & Kong, L.B & Tang, Dingyuan. (2015). **New double-sintering aid for fabrication of highly transparent ytterbium-doped yttria ceramics.** Journal of the European Ceramic Society. 36. 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.007. Acesso em 09/03/2018.

PAOLI, de A. M. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2°- versão online revisada. Chemkeys. 2008. 39p.

PUCHE, R. S.; CARO, P.; **Rare Earths - Cursos de Verano de El Escorial**, Editorial Complutense: Madrid, 1998.81p.

REISFELD, R.; **Inorg. Chim. Acta** 1987, 140, 345p.

REISFELD, R.;**J. Less-Common Met**. 1983, 93, 243p.

RONDA, C. R.; JÚSTEL, T.; NIKOL, H.; **J. Alloys Compd**. 1998, 275, 669p.

SEARS e ZEMANSKY: ótica e física moderna /tradução Daniel Vieira ; revisão técnica Adir Moysés Luiz. - 14. ed. -São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016. 44p.

SILVA, E. M. Produção e caracterização de filmes biodegradaveis de amido de pinhão, Lume, UFRGS, 2011. 39p.

SINGH, A. K. et al. **Specific interactions in partially miscible polycarbonate (PC)/poly(methyl methacrylate) PMMA blends**. Chemical Physics Letters, v. 486, p. 32-36, 2010.

SMEKTALA, F.; MELSCOEST, I.; FONTENEAU, G.; LUCAS, J.; J. **Non-Cryst**. Solids 1998, 239, 156p.

SOBRAL, P. J. A. **Propriedades funcionais de biofilms de gelatina em função da espessura**. Ciencia & Engenharia. Uberlandia, v.8, n1, 1999. 102p.

SOHARAB, Mohammad & Bhaumik, Indranil & Bhatt, Rajeev & Saxena, Amit & K. Karnal, A & Gupta, Pradeep. (2017). **Effect of Yb doping on the refractive index and thermo-optic coefficient of YVO_4 single crystals.** Applied Optics. 56. 1682. 10.1364/AO.56.001682. Acesso em 14/10/2018.

TRIPATHI A, et al. **Structural characterization of Tip20p and Dsl1p, subunits of the Dsl1p vesicle tethering complex**. Nat Struct Mol Biol16(2):114-23, 2009

TROVARELLI, A.; LEITENBURG, C.; BOARO, M.; DOLCETTI, G.; **Catal. Today** 1999, 50p., 353.

VASUNDHARA, K. **Structural and oxide ion conductivity studies on Yb1-x Bix O1.5 (0.00 <= x <= 0.50) composites**. Journal of Alloys and Compounds (2014) 596, (*) p151-p157

VICENTINI, G.; ZINNER, L. B.; CARVALHO, L. R. F**.; Folheto - Produção e Aplicações das Terras Raras,** São Paulo, 1980.

VIEIRA, A. et al. **POLIMETILMETACRILATO**. Revista Educação e Tecnologia. 2006.6p.

WANG, Benyu & Wang, Xingjun & de Dood, Michiel & Guo, Rongchin & Wang, Leto & Vanhoutte, M & Michel, Jurgen & C Kimerling, L & Zhou, Z. (2012). **Photoluminescence quantum efficiency and energy transfer of ErRE silicate (RE = Y, Yb) thin films**. Journal of Physics D: Applied Physics. 45. 165101. 10.1088/0022-3727/45/16/165101. Acesso em: 13/04/2018.

WISNIEWSKI, S.; BELKOUCH, J.; MONCEAUX, L.; **C. R. Acad. Sci.**, Paris, Ser. lic, Chim.Chem.

2000, 3, 443

ZINNER, L. B.; **Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP**, 1982.

ANEXO I

Abaixo estão contidas as memórias de cálculos dos índices de refração para cada amostra, com a utilização do laser de He-Ne na cor vermelha:

AMOSTRA	N° ANÉIS	GRAUS	LAMBDA (m)	ESPESSURA (m)	INDICE DE REFRAÇÃO
Matriz	10	12,4	0,0000006328	0,0004	1,503
Matriz	20	17,6	0,0000006328	0,0004	1,491
Matriz	30	21,4	0,0000006328	0,0004	1,495
Matriz	40	24,6	0,0000006328	0,0004	1,495
Matriz	50	27,4	0,0000006328	0,0004	1,494
Matriz	60	30,0	0,0000006328	0,0004	1,488
				Média	**1,495**

AMOSTRA	N° ANÉIS	GRAUS	LAMBDA (m)	ESPESSURA (m)	INDICE DE REFRAÇÃO
5% Er_2O_3	10	12,2	0,0000006328	0,00041	1,510
5% Er_2O_3	20	17,2	0,0000006328	0,00041	1,508
5% Er_2O_3	30	21,0	0,0000006328	0,00041	1,506
5% Er_2O_3	40	24,0	0,0000006328	0,00041	1,516
5% Er_2O_3	50	26,8	0,0000006328	0,00041	1,511
5% Er_2O_3	60	29,2	0,0000006328	0,00041	1,514
				Média	**1,511**

AMOSTRA	N° ANÉIS	GRAUS	LAMBDA (m)	ESPESSURA (m)	INDICE DE REFRAÇÃO
10% Er_2O_3	10	12,2	0,0000006328	0,00039	1,551
10% Er_2O_3	20	17,2	0,0000006328	0,00039	1,549
10% Er_2O_3	30	21,0	0,0000006328	0,00039	1,547
10% Er_2O_3	40	24,2	0,0000006328	0,00039	1,544
10% Er_2O_3	50	26,8	0,0000006328	0,00039	1,554
10% Er_2O_3	60	29,4	0,0000006328	0,00039	1,544
				Média	**1,548**

AMOSTRA	N° ANÉIS	GRAUS	LAMBDA (m)	ESPESSURA (m)	INDICE DE REFRAÇÃO
15% Er_2O_3	10	11,6	0,0000006328	0,0004	1,622
15% Er_2O_3	20	16,3	0,0000006328	0,0004	1,628
15% Er_2O_3	30	19,9	0,0000006328	0,0004	1,628
15% Er_2O_3	40	23,0	0,0000006328	0,0004	1,619
15% Er_2O_3	50	25,7	0,0000006328	0,0004	1,614
15% Er_2O_3	60	27,9	0,0000006328	0,0004	1,627
				Média	**1,623**

N° AMOSTRAS	N° ANÉIS	GRAUS	LAMBDA (m)	ESPESSURA (m)	INDICE DE REFRAÇÃO
20% Er_2O_3	10	10,7	0,0000006328	0,0004	1,838
20% Er_2O_3	20	15,0	0,0000006328	0,0004	1,844
20% Er_2O_3	30	18,4	0,0000006328	0,0004	1,833
20% Er_2O_3	40	21,2	0,0000006328	0,0004	1,833
20% Er_2O_3	50	23,6	0,0000006328	0,0004	1,840
20% Er_2O_3	60	25,8	0,0000006328	0,0004	1,843
				Média	**1,839**

AMOSTRA	N° ANÉIS	GRAUS	LAMBDA (m)	ESPESSURA (m)	INDICE DE REFRAÇÃO
5% Yb_2O_3	10	12,1	0,0000006328	0,0004	1,543
5% Yb_2O_3	20	17,1	0,0000006328	0,0004	1,537
5% Yb_2O_3	30	20,9	0,0000006328	0,0004	1,534
5% Yb_2O_3	40	24,0	0,0000006328	0,0004	1,537
5% Yb_2O_3	50	26,8	0,0000006328	0,0004	1,532
5% Yb_2O_3	60	29,2	0,0000006328	0,0004	1,535
				Média	**1,536**

AMOSTRA	N° ANÉIS	GRAUS	LAMBDA (m)	ESPESSURA (m)	INDICE DE REFRAÇÃO
10% Yb_2O_3	10	11,6	0,0000006328	0,00041	1,598
10% Yb_2O_3	20	16,4	0,0000006328	0,00041	1,591
10% Yb_2O_3	30	20,0	0,0000006328	0,00041	1,593
10% Yb_2O_3	40	23,1	0,0000006328	0,00041	1,586
10% Yb_2O_3	50	25,5	0,0000006328	0,00041	1,605
10% Yb_2O_3	60	28,0	0,0000006328	0,00041	1,596
				Média	**1,595**

AMOSTRA	N° ANÉIS	GRAUS	LAMBDA (m)	ESPESSURA (m)	INDICE DE REFRAÇÃO
15% Yb_2O_3	10	11,3	0,0000006328	0,00039	1,709
15% Yb_2O_3	20	16,0	0,0000006328	0,00039	1,699
15% Yb_2O_3	30	19,5	0,0000006328	0,00039	1,704
15% Yb_2O_3	40	22,5	0,0000006328	0,00039	1,699
15% Yb_2O_3	50	25,1	0,0000006328	0,00039	1,698
15% Yb_2O_3	60	27,4	0,0000006328	0,00039	1,700
				Média	**1,701**

N° AMOSTRAS	N° ANÉIS	GRAUS	LAMBDA (m)	ESPESSURA (m)	INDICE DE REFRAÇÃO
20% Yb_2O_3	10	10,4	0,0000006328	0,0004	1,918
20% Yb_2O_3	20	14,7	0,0000006328	0,0004	1,925
20% Yb_2O_3	30	17,9	0,0000006328	0,0004	1,923
20% Yb_2O_3	40	20,7	0,0000006328	0,0004	1,915
20% Yb_2O_3	50	23,1	0,0000006328	0,0004	1,915
20% Yb_2O_3	60	25,2	0,0000006328	0,0004	1,924
				Média	**1,920**

Para medição do índice de refração foi utilizado o laser vermelho com comprimento de onda de 632,8 nm, sendo a fórmula usada para medição:

$$n_G = \frac{(2t - m\lambda)(1-\cos\phi) + \left(\frac{m^2\lambda^2}{4t}\right)}{2t(1-\cos\phi) - m\lambda} =$$

Onde:

Φ é o ângulo medido;

m são os números de anéis ou franjas;

λ é o comprimento de onda do laser utilizado;

t é a espessura do filme de PMMA (matriz e dopados).

Abaixo estão contidas as memórias de cálculos dos índices de refração para cada amostra, com a utilização do laser diodo na cor verde:

N° AMOSTRAS	N° ANÉIS	GRAUS	LAMBDA (m)	ESPESSURA (m)	INDICE DE REFRAÇÃO
Matriz	10	11,3	0,000000532	0,0004	1,514
Matriz	20	15,9	0,000000532	0,0004	1,516
Matriz	30	19,4	0,000000532	0,0004	1,516
Matriz	40	22,4	0,000000532	0,0004	1,511
Matriz	50	24,9	0,000000532	0,0004	1,514
Matriz	60	27,1	0,000000532	0,0004	1,520
				Média	**1,515**

N° AMOSTRAS	N° ANÉIS	GRAUS	LAMBDA (m)	ESPESSURA (m)	INDICE DE REFRAÇÃO
5% Er_2O_3	10	11,1	0,000000532	0,0004	1,543
5% Er_2O_3	20	15,7	0,000000532	0,0004	1,537
5% Er_2O_3	30	19,2	0,000000532	0,0004	1,534
5% Er_2O_3	40	21,9	0,000000532	0,0004	1,549
5% Er_2O_3	50	24,5	0,000000532	0,0004	1,543
5% Er_2O_3	60	26,7	0,000000532	0,0004	1,546
				Média	**1,542**

N° AMOSTRAS	N° ANÉIS	GRAUS	LAMBDA (m)	ESPESSURA (m)	INDICE DE REFRAÇÃO
10% Er_2O_3	10	10,8	0,000000532	0,0004	1,592
10% Er_2O_3	20	15,3	0,000000532	0,0004	1,583
10% Er_2O_3	30	18,6	0,000000532	0,0004	1,592
10% Er_2O_3	40	21,5	0,000000532	0,0004	1,584
10% Er_2O_3	50	23,9	0,000000532	0,0004	1,590
10% Er_2O_3	60	26,0	0,000000532	0,0004	1,598
				Média	**1,590**

N° AMOSTRAS	N° ANÉIS	GRAUS	LAMBDA (m)	ESPESSURA (m)	INDICE DE REFRAÇÃO
15% Er_2O_3	10	10,4	0,000000532	0,0004	1,671
15% Er_2O_3	20	14,7	0,000000532	0,0004	1,667
15% Er_2O_3	30	18,0	0,000000532	0,0004	1,661
15% Er_2O_3	40	20,7	0,000000532	0,0004	1,665
15% Er_2O_3	50	23,1	0,000000532	0,0004	1,663
15% Er_2O_3	60	25,2	0,000000532	0,0004	1,668
				Média	**1,666**

N° AMOSTRAS	N° ANÉIS	GRAUS	LAMBDA (m)	ESPESSURA (m)	INDICE DE REFRAÇÃO
20% Er_2O_3	10	9,7	0,000000532	0,0004	1,860
20% Er_2O_3	20	13,7	0,000000532	0,0004	1,859
20% Er_2O_3	30	16,8	0,000000532	0,0004	1,849
20% Er_2O_3	40	19,4	0,000000532	0,0004	1,843
20% Er_2O_3	50	21,6	0,000000532	0,0004	1,851
20% Er_2O_3	60	23,7	0,000000532	0,0004	1,846
				Média	**1,851**

N° AMOSTRAS	N° ANÉIS	GRAUS	LAMBDA (m)	ESPESSURA (m)	INDICE DE REFRAÇÃO
5% Yb_2O_3	10	11,0	0,000000532	0,0004	1,559
5% Yb_2O_3	20	15,5	0,000000532	0,0004	1,559
5% Yb_2O_3	30	19,0	0,000000532	0,0004	1,552
5% Yb_2O_3	40	22,0	0,000000532	0,0004	1,541
5% Yb_2O_3	50	24,4	0,000000532	0,0004	1,554
5% Yb_2O_3	60	26,6	0,000000532	0,0004	1,553
				Média	**1,553**

N° AMOSTRAS	N° ANÉIS	GRAUS	LAMBDA (m)	ESPESSURA (m)	INDICE DE REFRAÇÃO
10% Yb_2O_3	10	10,6	0,000000532	0,0004	1,630
10% Yb_2O_3	20	15,0	0,000000532	0,0004	1,623
10% Yb_2O_3	30	18,3	0,000000532	0,0004	1,627
10% Yb_2O_3	40	21,0	0,000000532	0,0004	1,633
10% Yb_2O_3	50	23,4	0,000000532	0,0004	1,634
10% Yb_2O_3	60	25,6	0,000000532	0,0004	1,631
				Média	**1,630**

N° AMOSTRAS	N° ANÉIS	GRAUS	LAMBDA (m)	ESPESSURA (m)	INDICE DE REFRAÇÃO
15% Yb_2O_3	10	10,1	0,000000532	0,0004	1,743
15% Yb_2O_3	20	14,2	0,000000532	0,0004	1,752
15% Yb_2O_3	30	17,3	0,000000532	0,0004	1,761
15% Yb_2O_3	40	20,0	0,000000532	0,0004	1,752
15% Yb_2O_3	50	22,3	0,000000532	0,0004	1,754
15% Yb_2O_3	60	24,4	0,000000532	0,0004	1,751
				Média	**1,752**

N° AMOSTRAS	N° ANÉIS	GRAUS	LAMBDA (m)	ESPESSURA (m)	INDICE DE REFRAÇÃO
20% Yb_2O_3	10	9,5	0,000000532	0,0004	1,932
20% Yb_2O_3	20	13,4	0,000000532	0,0004	1,936
20% Yb_2O_3	30	16,4	0,000000532	0,0004	1,933
20% Yb_2O_3	40	18,9	0,000000532	0,0004	1,938
20% Yb_2O_3	50	21,2	0,000000532	0,0004	1,925
20% Yb_2O_3	60	23,1	0,000000532	0,0004	1,939
				Média	**1,934**

Para medição do índice de refração foi utilizado o laser verde com comprimento de onda de 532 nm, sendo a fórmula usada para medição:

$$n_G = \frac{(2t - m\lambda)(1-\cos\phi) + \left(\frac{m^2\lambda^2}{4t}\right)}{2t(1-\cos\phi) - m\lambda} =$$

Onde:

Φ é o ângulo medido;

m são os números de anéis ou franjas;

λ é o comprimento de onda do laser utilizado;

t é a espessura do filme de PMMA (matriz e dopados).