



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**Influência da Concentração das Partículas Cristalinas nas Propriedades
Dielétricas do Híbrido *PVAI/CdS*.**

MILENA SOUZA OLIVEIRA

**Ilha Solteira-SP
Maio/2011**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**Influência da Concentração das Partículas Cristalinas nas Propriedades
Dielétricas do Híbrido *PVAI/CdS*.**

MILENA SOUZA OLIVEIRA

Orientador: Prof. Dr. Hermes Adolfo de Aquino

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista – UNESP, Campus de Ilha Solteira, Departamento de Física e Química como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.
Área de conhecimento: Física da matéria condensada.

**Ilha Solteira-SP
Maio/2011**

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

- O48i Oliveira, Milena Souza.
Influência da concentração das partículas cristalinas nas propriedades dielétricas do híbrido *PVAI/Cds* / Milena Souza Oliveira. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2011.
81 f. : il.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2011
- Orientador: Hermes Adolfo de Aquino
Inclui bibliografia
1. Polivinil álcool. 2. Cádmio - Síntese. 3. Compósito híbrido.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

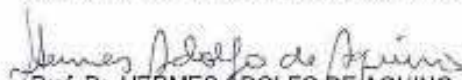
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Influência da concentração de partículas cristalinas nas propriedades dielétricas do híbrido PVAI / Cds

AUTORA: MILENA SOUZA OLIVEIRA

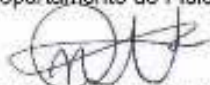
ORIENTADOR: Prof. Dr. HERMES ADOLFO DE AQUINO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:



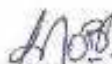
Prof. Dr. HERMES ADOLFO DE AQUINO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. ALDO ELOÍZO JOB

Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente

Data da realização: 31 de maio de 2011.

Dedico esse trabalho:

A Deus que esteve presente todos os dias em minha vida.

Aos meus queridos pais que tanto amo, Gilda Maria de Souza Oliveira e Jorge Andreza de Oliveira, que me educaram e se sacrificaram para me oferecer uma educação boa e honesta.

À minha irmã Aline Souza Oliveira que sempre me apoiou em todas as minhas conquistas mesmo estando longe.

Aos meus primos Brenda, Eduardo e Karla.

Aos meus tios Ivanilda, Marilda, Cida, Maria, Cornelia, Izolina, Isméria, Veridiano, Carlos, Duvico, Dorico, Ana, Lúcia.

Às minhas amigas de república Renata Vilela, Nayara Ferrarezi, Niléia, Camila Ferro, Adriana.

Aos meus amigos que moram em Limeira do Oeste, Ilha Solteira e Votuporanga aqueles que me acompanharam durante toda minha vida e também aqueles que recentemente foram conquistados.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Hermes Adolfo de Aquino por sua valiosa orientação, paciência e, principalmente, por sua dedicação para que cada dia me fosse propiciada a oportunidade de adquirir novos conhecimentos e evoluir como pessoa.

A todos os professores do *DFQ* que direta ou indiretamente contribuíram para meu aprimoramento e o desenvolvimento do trabalho.

Aos professores que colaboraram participando das bancas de qualificação e defesa Dr. Aldo Eloizo Job, Dr. Celso Xavier Cardoso, Dr. Haroldo Naoyuki Nagashima, Dr. Luiz Francisco Malmonge e Dr. Newton Luiz Dias Filho.

A todos os alunos do grupo de polímeros pelo carinho e auxílio nos trabalhos.

Às secretárias, do Departamento de Física e Química, Rosemary e Solange pela atenção e serviços prestados.

Aos técnicos do laboratório, Gilberto, Mário e Levi pelos serviços prestados.

A todos os funcionários administrativos da biblioteca, pelo atendimento e atenção.

Aos funcionários e secretários da Pós-Graduação de Ilha Solteira pelo atendimento e atenção quando necessário.

Aos colegas da pós-graduação da Feis: Acelino, Adriano, Alex, Aline, Andréia, Cícero, Daniel, Elen Poliani, Eliza, Elton José, Fabrícia, Fernando Montanare, Gilberto, Gisele, Guilherme Ferreira, Guilherme Torsoni, João, Julio, Layciane, Leyla, Lilian, Lucas, Michael, Niléia, Paulo (Bob), Renata, Ricardo Samtin, Valdecir, Salmo, Sérgio, Suelino, Vanessa Orsi e Viviam pela convivência e companheirismo no decorrer do curso.

Aos amigos que muito admiro e sempre me auxiliaram quando necessário: Elen Poliani da Silva Arlindo, Elton José de Souza, Gisele Aparecida Souza, Michael Jones da Silva, Niléia Cristina da Silva, Ricardo Luiz Barros de Freitas e Viviam Delmute Rodrigues.

Enfim agradeço a CAPES, PROAP, PPGCM e ao DFQ pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foram obtidos e caracterizados filmes de polivinil álcool (*PVAL*) puro e híbrido polivinil álcool/sulfeto de cádmio (*PVAL/CdS*). A síntese foi realizada usando o método “hidrotérmico in situ”. O híbrido é composto pela matriz orgânica o *PVAL* e a outra fase inorgânica é o *CdS*. As amostras foram obtidas na forma de filmes pelo método “casting” a partir de soluções de *PVAL/CdS* sintetizadas, as quais possuem concentrações de (0.05 %); (0.1 %); (0.2 %); (0.4 %) e (0.7 %) em peso de *CdS*. A morfologia e as propriedades ópticas, térmicas e elétricas do filme de *PVAL* e do híbrido *PVAL/CdS* foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios -X (*DRX*), Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (*UV-vis*), Calorimetria Diferencial Exploratória (*DSC*) e Espectroscopia de Impedância. A análise de *DRX* utilizando o software composto por um banco de dados de cristalografia indicou a formação de nanopartículas de *CdS* que possuem estrutura hexagonal. Através de cálculos usando a equação de Scherrer obteve-se o tamanho das nanopartículas que variaram entre (70 e 113 nm). As medidas de *UV-vis* também confirmaram que as partículas possuem diferentes tamanhos. A presença das nanopartículas é indicada por um pequeno deslocamento da banda de absorção característica do material em determinado comprimento como o *CdS* “bulk” (490 nanômetro (nm)). O deslocamento desta banda, característica para comprimento de onda menor (de 490 para 485 nm) indica que os tamanhos das partículas são suficientemente pequenos para produzir o chamado efeito quântico. A análise térmica de *DSC* indicou o comportamento térmico e a influência das partículas *CdS* sobre os tipos de transformações básicas do polímero como a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c). Os fatores externos que mais afetam a T_m e a T_g é a presença de plastificantes, observou-se que quando adicionados intencionalmente ao *PVAL*, as nanopartículas de *CdS* se alojam entre as cadeias da região amorfa do *PVAL*. Em concentração de *CdS* entre (0.05 a 0.2 %) as partículas funcionou como um antiplastificante aumentando o valor da T_g de (63.75 para 88.46 °C) e em concentrações maiores que (0.4 a 0.7 %) como um plastificante, pois a T_g reduz de (88.46 para 72.33 °C). O *PVAL* por ser semicristalino é composto por uma fase cristalina e uma fase amorfa, assim no *PVAL/CdS* as nanopartículas *CdS* alojam-se na região amorfa, aumentando a cristalização de (30.31 %) do *PVAL* puro para (42.89 %) na concentração de (0.7 %) do *CdS* com *PVAL*. As medidas de Espectroscopia de Impedância foram realizadas na faixa de frequência de (10 a 10^6 Hz) variando a temperaturas de (30 a 100 °C). A frequência (f_r) determina a frequência máxima de

relaxação, em que parte da energia do campo elétrico terá máxima dissipação pelo dielétrico. A constante dielétrica real (k') e o fator de perda dielétrica ($\tan \delta$) mostrou um determinado comportamento para altas frequências ($f > f_r$), sendo que acima de f_r as curvas apresentaram resposta de apenas alguns mecanismos e a k' aproxima-se de um valor constante. Para ($f > f_r$) nem todos os dipolos conseguem se mover rápido o suficiente para acompanhar o campo elétrico e o fenômeno de polarização é reduzido. Por outro lado, as baixas frequências ($f < f_r$) na maioria dos mecanismos de polarização respondem a essas frequências. Em f_r as curvas de $\tan \delta$ em função da frequência apresentaram um pico de valor máximo, indicando que ocorreu uma perda máxima de energia por dissipação. Os picos se deslocam para maior frequência com o aumento da temperatura, o que sugere se tratar de um processo termicamente estimulado. Pelas curvas da energia de ativação em função da concentração, obtiveram-se os valores da energia de ativação de (0.182 a 0.587 eV) para os *PVAI/CdS* e sendo de (0.139 eV) para o *PVAI* puro, o que também demonstra que as nanopartículas de *CdS* atuam como antiplastificante em concentração menor que (0.2 %) e como plastificante para concentração acima de (0.3 %), respectivamente.

Palavras-chave – Polivinil álcool. Sulfeto de cádmio. Híbrido. Compósito. Síntese.

ABSTRACT

In this work were obtained and characterized films of pure polyvinyl alcohol (*PVAL*) and hybrid *PVAL/CdS*. The synthesis was performed using the “hydrothermal in situ” method. The hybrid is composed by one organic part, called matrix polyvinyl alcohol (*PVAL*) and an inorganic phase, cadmium sulfide (*CdS*). The samples were obtained as films by the "casting" method from *PVAL/CdS* solutions with (0.05 %); (0.1 %); (0.2 %); (0.4 %) and (0.7 %) concentration of *CdS*. The morphology, optical properties, thermal properties and electrical properties of pure *PVAL* film and hybrid *PVAL/CdS* were characterized by techniques such as X-ray diffraction (*XRD*) spectroscopy in the ultraviolet-visible (*UV-vis*), Differential Scanning Calorimetry (*DSC*) and impedance spectroscopy. The analysis of *XRD* using programs with crystallography data stored shows the formation of *CdS* nanoparticles which have hexagonal structure. Through calculation using the Scherrer equation, the sizes of the nanoparticles were obtained in a gap between (70 and 113 nm). The measurements of *UV-vis* also showed that the particles have different sizes and that the *CdS* particles have dimensions in nanometric scale. The presence of nanoparticles is indicated by a small shift of the absorption band of the material characteristic as in the *CdS* bulk, (490 nm). When such characteristic band shift occurs to shorten wavelength from (490 to 485 nm), it indicates that the particle size decreased due to quantum effects. It is confirmed by the *XRD* technique. The thermal analysis of *DSC* studied the thermal behavior and the influence of *CdS* particles on the types of transformations as the basic polymer glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c). The external factor that most affect the T_m and T_g is the presence of plasticizers. It could be noted when intentionally added the *CdS* nanoparticles to *PVAL*, they become lodged between the chains of the amorphous region *PVAL*. In concentration of *CdS* from (0.05 to 0.2%) particles acted as a antiplastificizer increasing the value of T_g from (63.75 to 88.46 °C) and at concentrations greater than (0.4 to 0.7 %) as a plasticizer for the T_g is reduced from (88.46 to 72.33 °C). The *PVAL* to be semicrystalline will be composed of a crystalline phase and an amorphous phase, so in *PVAL/CdS* the nanoparticles *CdS* lodged themselves in the amorphous region, increasing the crystallization *PVAL* from (30.31 to 42.89 %) pure for crystallization in the composition of (0.7 %) *CdS*. The impedance spectroscopy measurements were performed in the frequency range from (10 to 10^6 Hz) and at temperatures ranging from (30 to 100 °C). The frequency (f_r) determines the maximum frequency of relaxation, where part of the energy of the electric

field has maximum absorption or dissipation by dielectric. The real dielectric constant (k') and dielectric loss factor ($\tan \delta$) showed behaviors for high frequencies ($f > f_r$). Above f_r , curves showed response only of a few mechanisms and k' approaches a constant value. For ($f > f_r$), not all the dipoles can move fast enough to follow the electric field and the phenomenon of polarization is reduced. On the other hand at low frequencies ($f < f_r$), the most of different mechanisms of polarization respond to these frequencies. In f_r , $\tan \delta$ curves as a function of frequency showed a maximum peak, indicating that there was a maximum loss of energy by dissipation. The peaks shift to higher frequencies with the increasing of temperature, which suggests it is a thermally stimulated process. Through curves of activation energy depending on the concentration, were obtained values of activation energy from (0.182 to 0.587 eV) for PVAI/CdS. and (0.139 eV) as the value for pure PVAI what also shows that the CdS nanoparticles act as antiplasticizer in concentrations lower than (0.2 %) and as a plasticizer for concentrations above (0.3 %).

Keywords – Poly (vinyl alcohol). Cadmium sulfide. Hybrid. Composite. Synthesis.

LISTAS DE FIGURAS

FIGURA 1 -	REPRESENTAÇÃO DA PRODUÇÃO DO <i>PVAL</i> ATRAVÉS DA HIDRÓLISE <i>PVAC</i> (CANTO, 2009).	21
FIGURA 2 -	ESTRUTURA CRISTALINA DO SULFETO DE CÁDMIO. (A) ZINC BLEND (B) WURTZITA (LIMA, 1997).	23
FIGURA 3 -	ESTRATÉGIA DE SÍNTESE DE HÍBRIDO (ESTEVES, 2004).	24
FIGURA 4 -	REPRESENTAÇÃO DA FAIXA DE CONDUTIVIDADES DOS ISOLANTES, SEMICONDUTORES E CONDUTORES (SANTOS, 2009).	27
FIGURA 5 -	BANDAS DE NÍVEL DE ENERGIA: (A) CONDUTORES, (B) SEMICONDUTORES E (C) ISOLANTES, ONDE E_F É A ENERGIA DE FERMI (CALLISTER, 2002).	28
FIGURA 6 -	ESQUEMA DO SISTEMA DE CIRCUITO ELÉTRICO ONDE CAPACITOR (C), VALOR DA CAPACITÂNCIA (C_{AR}) COM APENAS AR ENTRE AS PLACAS, DIFERENÇA DE POTENCIAL (V), POLARIZAÇÃO (P), CARGA (Q) (CALLISTER, 2002).	29
FIGURA 7 -	ESQUEMA DE ARRHENIUS.	33
FIGURA 8 -	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO FORNO, AUTOCLAVE E TODO O SISTEMA.	43
FIGURA 9 -	DIAGRAMA DE OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DO HÍBRIDO <i>PVAL/CDS</i>	45
FIGURA 10 -	FOTO DIGITAL DOS FILMES <i>PVAL</i> PURO E HÍBRIDO <i>PVAL/CDS</i> . ILUSTRANDO AS COMPOSIÇÕES DE A) <i>PVAL</i> PURO; B) 99.95/0.05; C) 99.9/0.1; D) 99.8/0.2; E) 99.6/0.4 E F) 99.3/0.7.	49
FIGURA 11 -	DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X EM FILME DE <i>PVAL</i>	50
FIGURA 12 -	DIFRATOGRAMA DE RAIOS - X EM FILMES DO HÍBRIDO <i>PVAL/CDS</i> CRESCIDO PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE <i>CDS</i>	51
FIGURA 13 -	DIFRATOGRAMA DE RAIOS - X. EM (A) FILMES DE <i>PVAL</i> , (B) HÍBRIDOS DE <i>PVAL</i> COM 0,2% DE <i>CDS</i> E (C) HÍBRIDOS DE <i>PVAL</i> COM 0,7% DE <i>CDS</i>	52
FIGURA 14 -	ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA SOLUÇÃO DE <i>PVAL</i>	53
FIGURA 15 -	ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO UV-VIS PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE <i>PVAL/CDS</i>	53
FIGURA 16 -	CURVA ENDOTÉRMICA DE DSC PARA FILMES DE <i>PVAL</i> PURO E DO HÍBRIDO <i>PVAL/CDS</i>	55
FIGURA 17 -	CURVA EXOTÉRMICA DE DSC PARA FILMES DE <i>PVAL</i> PURO E DO HÍBRIDO <i>PVAL/CDS</i>	57
FIGURA 18 -	CURVA DA CONSTANTE DIELÉTRICA REAL (K') EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA DIFERENTES TEMPERATURAS, ONDE A) <i>PVAL</i> PURO, B) 99.95/0.05, C) 99.9/0.1,	60
FIGURA 19 -	CURVA DA CONSTANTE DIELÉTRICA REAL (K') EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA DIFERENTES TEMPERATURAS, ONDE D) 99.8/0.2, E) 99.6/0.4, F) 99.3/0.7.	61

FIGURA 20 –	CURVA DA CONSTANTE DIELÉTRICA REAL (K') EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, ONDE A) 10 HZ; B) 10 KHZ; E C) 10 MHZ.	64
FIGURA 21 –	CURVA DA CONSTANTE DIELÉTRICA REAL (K') EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA DIFERENTES FREQUÊNCIAS, ONDE A) PVAL PURO, B) 99.95/0.05, C) 99.9/0.1;	66
FIGURA 22 –	CURVA DA CONSTANTE DIELÉTRICA REAL (K') EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA DIFERENTES FREQUÊNCIAS, ONDE D) 99.8/0.2; E) 99.6/0.4 E F) 99.3/0.7	67
FIGURA 23 –	CURVA DE $TAN \delta$ EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA DIFERENTES TEMPERATURAS, ONDE A) PVAL PURO E O HÍBRIDO PVAL/CDS EM: B) 99.95/0.05; C) 99.9/0.1.	69
FIGURA 24 –	CURVA DE $TAN \delta$ EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA DIFERENTES TEMPERATURAS E A CONCENTRAÇÃO DO HÍBRIDO PVAL/CDS É: D) 99.8/0.2; E) 99.6/0.4 E F) 99.3/0.7.	70
FIGURA 25 –	CURVA DA VARIAÇÃO DA FREQUÊNCIA EM FUNÇÃO DE $1000/T$, ONDE: A) PVAL PURO, E O HÍBRIDO PVAL/CDS B) 99.95/0.05; C) 99.9/0.1;	72
FIGURA 26 –	CURVA DA VARIAÇÃO DA FREQUÊNCIA EM FUNÇÃO DE $1000/T$, O HÍBRIDO PVAL/CDS É: D) 99.8/0.2; E) 99.6/0.4 E F) 99.3/0.7.	73
FIGURA 27 –	CURVA DA VARIAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CDS.	74

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas do PVAL 100 % hidrolisado (MURA, 2005).	21
Tabela 2 - Fórmula química e gap de energia (TOMCZAK, 2009).	23
Tabela 3 - Mostra porcentagem e concentração dos filmes híbrido PVAL.	44
Tabela 4 - Mostra os valores para T_g , T_m , H_m e X_c dos filmes do PVAL e híbrido PVAL/CdS. ...	56
Tabela 5 - Mostra os valores de T_g , T_c , H_c , para filmes do PVAL e híbrido PVAL/CdS.	58
Tabela 6 - Constante dielétrica real (k') para frequência de 10 Hz.	62
Tabela 7 - Constante dielétrica (k') para frequência de 10 kHz.	62
Tabela 8 - Constante dielétrica (k') para frequência de 10 MHz.	63

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 12

1	INTRODUÇÃO GERAL.....	13
1.1	INTRODUÇÃO	13
1.2	OBJETIVOS	17
1.3	JUSTIFICATIVA	17
1.4	ORGANIZAÇÃO DOS CAPÍTULOS	17

CAPÍTULO 2 19

2	FUNDAMENTOS DE ESTRUTURAS E PROPRIEDADES	20
2.1	POLÍMEROS, APLICAÇÕES E PROCESSAMENTO	20
2.1.1	Polivinil álcool (PVAI).....	21
2.2	SEMICONDUTOR	22
2.2.1	Sulfeto de cádmio (CdS).....	23
2.3	MÉTODOS DE SÍNTESE DO HÍBRIDO	24
2.4	PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	25
2.4.1	Radiação eletromagnética	25
2.5	PROPRIEDADE ELÉTRICA	26
2.5.1	Materiais dielétricos e propriedades dielétricas.	28
2.5.2	Dependência da constante dielétrica real (k') em relação à frequência.	31
2.5.3	Dependência da Equação de Arrhenius e a Relaxação dielétrica.....	33
2.6	PROPRIEDADE TÉRMICA	34

CAPÍTULO 3 37

3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	38
3.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	38
3.2	ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS).....	39
3.3	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	40
3.4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA	41

CAPÍTULO 4 42

4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS	43
4.1.1	Obtenção dos filmes do híbrido (PVAI/CdS).	45
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	46
4.2.1	Difração de Raios-X (DRX)	46
4.2.2	Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-vis).	46
4.2.3	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).	46
4.2.4	Espectroscopia de Impedância elétrica.	47

CAPÍTULO 5 48

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1	FILMES	49
5.2	ESTUDO DA MORFOLOGIA	50
5.3	ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS).....	52
5.4	PROPRIEDADE TÉRMICA	54
5.4.1	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	54
5.5	PROPRIEDADES DIELÉTRICAS	58
5.5.1	Constante dielétrica real (k') em função da frequência e temperatura.....	58
5.5.2	Fator de perda dielétrica ($\tan \delta$) em função da frequência e da temperatura.	68

CAPÍTULO 6 75

6	CONCLUSÃO	76
6.1	PLANO DE CONTINUIDADE DO TRABALHO	77
	REFERÊNCIAS	78

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

Este capítulo apresenta a introdução do trabalho, em que é feito o resumo dos conceitos básicos dos materiais compósitos, materiais híbridos, alguns métodos de síntese que são encontrados na literatura, o objetivo e a justificativa para execução do mesmo.

1.1 INTRODUÇÃO

Novas estratégias de preparação e caracterização de materiais “híbrido orgânico-inorgânico” estão sendo desenvolvidas devido à expansão da área de pesquisas em ciência dos materiais. Nos híbridos, eles combinam diferentes propriedades importantes de cada material, o que os tornam formidáveis (HIRATSUKA, 1995).

O conceito de híbrido orgânico-inorgânico é definido como um material composto por uma fase orgânica e outra inorgânica que pode combinar as propriedades físicas dos dois componentes. O termo “híbrido orgânico-inorgânico” começou a ser usado no decorrer dos últimos 30 anos.

Os materiais orgânicos são formados pelo arranjo do elemento químico carbono, ou seja, o elemento é a base de alguns materiais orgânicos sintetizados em laboratório ou encontrados na natureza, podendo ser esses de origem animal ou vegetal como os polímeros e outros. Já os materiais inorgânicos são aqueles de origem mineral, como os semicondutores (cádmio, sulfeto de cádmio e outros).

Os pesquisadores realizam estudos de reprodução destes híbridos incentivados pela ideia de reproduzir materiais que sejam ou possuam características melhores que as encontradas nos materiais convencionais, tais como: cerâmicos, poliméricos, blendas ou compósitos já existentes (CALLISTER, 2002).

Os híbridos possuem uma melhor combinação global das propriedades físicas do que os compósitos, uma vez que as propriedades dos compósitos são decorrentes de interações inter entre as macromoléculas.

De uma maneira geral, pode-se considerar um compósito, qualquer material multifásico constituído por dois ou mais componentes de origem diferente e que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que os constituem. A mistura de dois ou mais componentes confere ao compósito a soma das propriedades dos componentes individuais (CALLISTER, 2002). Estas propriedades podem ser ópticas, magnéticas,

elétricas, ou ainda, obter materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica e outras (ESTEVES, 2004). Essas propriedades podem ser influenciadas pela quantidade relativa e a geometria da fase adicionada (carga) tais como forma, tamanho, distribuição e orientação desta fase (ALFREY, 1971; CALLISTER, 2002).

O material híbrido pertence à classe dos compósitos, mas se diferem dos outros compósitos por ser constituído por material orgânico e inorgânico. Quando ocorre a mistura da solução com partículas relativamente grandes ($x > 100\text{nm}$) resulta-se em um sistema heterogêneo, em que as fases podem ser visualizadas facilmente e a mistura se separa devido à força da gravidade. Porém, quando a solução é misturada às partículas muito menores na ordem dos nanômetros ($1 > x > 100\text{nm}$) resultam em um sistema homogêneo, ou seja, o material pertence à classe dos nanocompósitos (ESTEVES, 2004; JOSÉ, 2005).

Em vista do caráter multidisciplinar, pesquisas desenvolvidas para interpretar as alterações das propriedades físicas do híbrido são um campo de grande investigação e desenvolvimento. As propriedades formadas pelos híbridos não são apenas contribuições das propriedades de cada componente, mas também dependem da natureza química de cada elemento, ou seja, de ligações químicas se houver entre o orgânico e inorgânico, do tamanho e da morfologia de cada componente (HIRATSUKA, 1995; JOSÉ, 2005).

Também há um aumento do número de pesquisas publicadas na literatura sobre os híbridos, devido a grande relevância e ao interesse da comunidade científica em melhorar as propriedades elétricas e óticas do material, para desse modo ampliar o campo de possíveis aplicações desses materiais híbridos.

Gonçalves et al. (2005) e Martins et al. (2002) depositaram filmes de sulfeto de cádmio (*CdS*) pelo método de deposição química (*CBD*) e observaram possibilidades de aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Uma vez que o *CdS* é um semicondutor que possui propriedades elétricas de grande interesse e pode ser aplicado como conversor de energia solar em energia elétrica, absorvendo radiação eletromagnética em toda faixa do espectro de luz visível (GONÇALVES, 2005; TOMCZAK, 2009).

Pompei et al. (1996) estudou a deposição dos filmes de *CdS* usando o método de *CBD* e como fonte do íon cádmio (Cd^{2+}) usou a trietanolamina. Foram observados por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (*MEV*) e difração de raios-X (*DRX*), quesitos como coloração, aspectos morfológicos, espessura e estrutura cristalina que variaram em função dos parâmetros de deposição como temperatura, tempo de reação e reagentes.

Mullaugh et al. (2010) realizou síntese do *CdS* utilizando íons de Cd^{2+} (II) e como precursor de íons de S^{2-} (VI) a tiosilina complexa. Por meio de medidas de absorbância

realizadas por técnicas de espectroscopia de ultravioleta-visível (*UV-Vis*) observou-se que as diferentes concentrações de soluções influenciam no tamanho das partículas.

A matriz polimérica quando estimulada por um campo elétrico alternado produzirá uma resposta a esse estímulo e que podem ser registradas por dispositivos de medidas. Essas transições podem ser observadas pela variação da constante dielétrica real (k') ou fator de perdas dielétricas ($\tan \delta$). Quando estudadas de um ponto de vista estacionário podem ser entendidas como transições estruturais (relaxações dielétricas).

El-Shahawy et al. (1992) preparou filmes de *PVAI* dopado com cloreto de cobalto hidratado ($CoCl_2$). Realizou-se estudo da constante dielétrica real (k') e fator de perdas dielétricas ($\tan \delta$) em função das temperaturas (20 – 100 °C), e frequências (0.4 – 10.0 kHz) para diferentes concentrações de $CoCl_2$ (5 – 30 %). Observou-se que a k' apresenta picos máximos em determinadas frequências devido a diferentes processos de polarização.

Diante da influência da frequência sobre os mecanismos de polarização, os picos de $k'_{máx}$ se originam mediante a orientação desse mecanismo em tempos diferentes. A maior parte dos mecanismos acompanha a variação da frequência do campo elétrico, ou seja, nem todos os mecanismos de polarização se movimentam com a mesma rapidez. O aumento da k' com a temperatura são atribuídos ao aumento da mobilidade dos dipolos e portadores de cargas que são aprisionados nas interfaces e liberadas para as regiões com o aquecimento.

Quian et al. (2000) sintetizou o híbrido de poliálcool vinil/sulfeto de cádmio (*PVAI/CdS*) e poliálcool vinil /sulfeto de zinco (*PVAI/ZnS*) usando o método “hidrotérmico”. Nesse método os íons precursores da família II (*Cd* e *Zn*) e VI (*S*) foram introduzidos em meio à solução polimérica envolvendo métodos químicos de preparação dos sólidos, controlando-se a temperatura e o tempo. Usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (*MEV*) ele observou que as partículas de sulfeto de cádmio (*CdS*) e sulfeto de zinco (*ZnS*) possuem formas esféricas de diâmetros entre (80 a 120 nm) e (60 a 100 nm) respectivamente.

Estudos de compósitos de nanopartículas de *CdS* e *ZnS* em meio a matriz polimérica de poliestireno sintetizadas por termólise a (300 °C) foi realizada por Antolini et. al (2004). Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios-X (*DRX*) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (*TEM*) para observar a cristalinidade, a forma e o tamanho das dimensões das nanopartículas.

As análises de *DRX* mostram que o processo de síntese permite a formação da estrutura da nanopartícula de *CdS* e *ZnS*. Já as imagens de *TEM* mostram o controle do

tamanho das dimensões e distribuição das nanopartículas que possuem uma ordem de redução da dimensão em (20 %) com diâmetros de até 2 nm.

Wang et al. (2007) obteve uma série de filmes do híbrido *PVAI/CdS* para diferentes concentrações de íons precursores Cd^{2+} e S^{2-} em meio a solução polimérica.

A partir de medidas *DRX* foi estimado que a fase cristalina *CdS* possui estrutura hexagonal. Também pode se observar que a redução da cristalinidade é atribuída à interações inter e intramoleculares com o aumento da concentração de *CdS*.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (*TEM*) confirmaram a morfologia e a distribuição das partículas de *CdS* nos filmes do híbrido *PVAI/CdS*.

Wang et al. (2007) observou também que com o aumento da concentração do íon Cd^{2+} ocorre o aumento das dimensões das partículas.

No presente trabalho foram sintetizados filmes do híbrido à base de polivinil álcool (*PVAI*) e sulfeto de cádmio (*CdS*) pelo método “*hídrotérmico in situ*”. O método usado para a síntese do híbrido *PVAI/CdS* apresentou algumas vantagens sobre os outros métodos propostos pela literatura, tais como facilidade de repetição, baixo custo, homogeneidade da solução, espalhamento e controle da dimensão das partículas.

No método “*hídrotérmico in situ*” usado neste trabalho, o crescimento das partículas de *CdS* ocorre adicionando íons precursores Cd^{2+} ($CdCl_2$) e S^{2-} (CS_2) a solução *PVAI*. Após a síntese, os filmes foram formados sobre placas de vidro pelo método “*casting*”.

A caracterização morfológica e da estrutura cristalina das amostras foi realizada através de técnicas de Difração de Raios – X (*DRX*) e de Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (*UV-Vis*).

A caracterização térmica foi realizada por Calorimetria Diferencial Exploratória (*DSC*) para se avaliar alterações nas propriedades físicas e mecânicas que estão relacionadas às transições ocorridas nas temperaturas de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e temperatura de transição vítrea (T_g).

A influência das diferentes concentrações de *CdS* no comportamento dielétrico do híbrido *PVAI/CdS* foi estudada pela técnica de Espectroscopia de Impedância, na qual a amostra foi perturbada por um campo elétrico e a resposta registrada para uma ampla variação de frequência em diferente temperatura.

1.2 OBJETIVOS

Sintetizar e obter filmes do híbrido *PVAI/CdS* usando o método “*hidrotérmico in situ*”, e estudar as características morfológicas, as propriedades ópticas, térmicas e também as propriedades elétricas em função da temperatura, da frequência do campo elétrico e da concentração de *CdS* ao *PVAI*.

1.3 JUSTIFICATIVA

Existe um grande interesse em desenvolver novos materiais com combinações de propriedades advindas de materiais como ligas metálicas, cerâmicas, fibra de vidro e materiais poliméricos.

O interesse é reproduzir materiais híbridos que em sua estrutura apresentem características da união dessas propriedades físicas.

O desenvolvimento do híbrido almeja suprir a demanda industrial por materiais com baixo custo de produção, de fácil obtenção, leves, flexíveis etc.

Filmes do híbrido *PVAI/CdS* possuem combinação de propriedades dos materiais como flexibilidade e condutividade elétrica. A primeira é devido à propriedade mecânica da matriz polimérica e a segunda é herdada da condutividade elétrica do semicondutor sulfeto de cádmio (*CdS*).

Por possuir essas propriedades, o material pode apresentar um potencial de aplicação em várias áreas da nanotecnologia e engenharia, como dispositivos optoeletrônicos, células fotovoltaicas ou solares, detectores óticos, capacitores e outros.

As vantagens desses dispositivos são suas pequenas dimensões, seu baixo consumo de energia, inexistência de um tempo de aquecimento e também a facilidade de aplicar esse dispositivo semicondutor em circuitos miniaturizados.

1.4 ORGANIZAÇÃO DOS CAPÍTULOS

O trabalho está organizado em seis capítulos. O capítulo 2 aborda conceitos, fundamentos de estruturas, propriedades do polivinil álcool (*PVAI*) e sulfeto de cádmio (*CdS*), conceitos básicos de radiação eletromagnética, propriedade elétrica e dielétrica, propriedade óptica e propriedade térmica dos materiais sólidos.

O capítulo 3 aborda conceitos básicos sobre o funcionamento de cada aparelho utilizado nas técnicas de caracterização de materiais, tais como Difração de Raios-X (*DRX*), Espectroscopia de Ultravioleta – Visível (*UV-vis*), Calorimetria Diferencial Exploratória (*DSC*) e Espectroscopia de Impedância.

O capítulo 4 descreve os materiais, os métodos e a preparação das amostras para cada técnica utilizada na caracterização do híbrido *PVA/CdS*.

Capítulo 5 apresenta os resultados e discussão desse trabalho. Por fim, o capítulo 6 apresenta as principais conclusões verificadas no trabalho e perspectivas de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

2 FUNDAMENTOS DE ESTRUTURAS E PROPRIEDADES

Este capítulo apresenta conceitos relacionados às estruturas poliméricas, estrutura do sulfeto de cádmio, conceitos básicos de radiação eletromagnética, propriedades elétricas, dielétricas e térmicas.

2.1 POLÍMEROS, APLICAÇÕES E PROCESSAMENTO.

Polímeros são moléculas relativamente grandes, conhecidos como *macromoléculas*. Sua estrutura é formada por pequenas unidades que se repetem por longas distâncias denominadas *meros*. O número de unidades repetitivas numa macromolécula é chamado de grau de polimerização. Os polímeros geralmente possuem elevada massa molecular da ordem de 10^3 a 10^6 g/mol.

Quando as moléculas se tornam muito grandes, suas propriedades ganham características próprias que são mais dominantes que as propriedades decorrentes da própria natureza química dos átomos. Essas propriedades decorrem de interações que envolvem segmentos da mesma macromolécula ou de outra; portanto, a forma e o tamanho das ramificações têm um papel muito importante.

As interações atuam como pontes de hidrogênio, dipolo-dipolo e forças de Van der Waals, pois agem nestas moléculas no estado sólido criando uma maior resistência do que no caso de moléculas de cadeia curta. Mas na solução, essas interações causam um aumento da viscosidade e, da mesma maneira, quando se evapora o solvente da solução viscosa ocorre à formação de filmes, enquanto das substâncias de baixo peso molecular formam cristais ou pós mais facilmente (MANO, 2005).

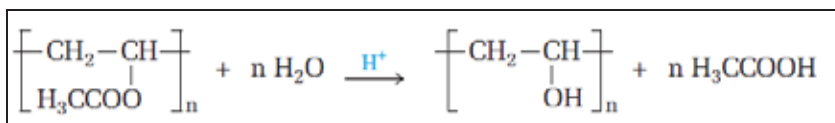
Os polímeros podem ser encontrados como produtos naturais ou sintéticos. Os polímeros naturais são extraídos da natureza e os mais destacados são as fibras de celulose. Fibra lignocelulósica é um polímero polifenólico natural (MARINELLI, 2008) assim como a borracha natural extraída da seringueira, mangabeira, entre outros (SILVA, 2009).

Os polímeros sintéticos são obtidos por meio da reação química conhecida por polimerização, como por exemplo, o polivinil álcool (PVA), polivinil clorado (PVC), entre outros (MARINHO, 2005).

2.1.1 Polivinil álcool (*PVAL*)

O *PVAL* é uma resina sintética orgânica, produzida a partir da hidrólise do polivinil acetato (*PVAc*). A Figura 1 ilustra a reação química da hidrólise do *PVAc* para obter o polivinil álcool (*PVAL*), o qual é formado pelo monômero “vinil álcool” [$\text{CH}_2=\text{CHOH}$]. O monômero é um composto químico que reage para formar o polímero (MANO, 1985 e ARANHA, 2005).

Figura 1 - Representação da produção do *PVAL* através da hidrólise *PVAc*



Fonte: Canto (2009).

A solubilidade do *PVAL* hidrolisado possibilita uma diversidade de aplicações. Os seus produtos podem ser classificados quanto ao grau de hidrólise, em parcialmente hidrolisados (87 a 89 %), completamente hidrolisados (98 a 99 %) e totalmente hidrolisados (100 %), também podendo ser classificados quanto ao grau de polimerização, em baixa viscosidade (5 centipoise (cP)), média viscosidade (20 - 30 cP) e alta viscosidade (40 - 50 cP) (ARANHA, 2001).

Tabela 1 - Propriedades físicas do *PVAL* 100 % hidrolisado.

Condutividade elétrica ($\Omega \cdot \text{m}$) ⁻¹	(2,6-3,2)10 ⁻¹⁰
Condutividade térmica (W/cmK)	2 x 10 ⁻³
Tg (°C)	75-85
Ponto de fusão (°C)	230 (100% hidrolisado); 170-190 (parcialmente hidrolisado)
Apresentação	Pó granulado

Fonte: Mura (2005)

Esse polímero é semicristalino, sendo a solubilidade e a cristalinidade dependentes do grau de hidrólise. Algumas propriedades do polímero (100 %) hidrolisado são demonstradas na Tabela 1 (ARANHA, 2001; GANGOPADHYAY, 2001; MURA, 2005).

As propriedades físicas básicas do *PVAL* dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise que podem ser controladas independentemente durante o processo de obtenção do polímero. Por possuir excelentes propriedades, o polímero é muito utilizado em aplicações industriais, ou seja, é um dos poucos polímeros semicristalinos solúvel em água e com boas propriedades mecânicas, que também tem sido amplamente utilizado como uma importante matéria prima para a obtenção de filmes, devido a suas propriedades de degradabilidade e não toxidez (MANO, 1985; MARINHO, 2005).

2.2 SEMICONDUTOR

A facilidade de um material sólido em conduzir ou não eletricidade está relacionada ao fato do elétron de valência estar fracamente ligado ao átomo, ou seja, é facilmente deslocado da camada de valência. Os elétrons facilmente se deslocaram da banda de valência sobre a influência de um campo elétrico produzido pela diferença de potencial, o que origina uma corrente elétrica no material. Esses processos diferenciam um condutor de um semicondutor ou isolante, uma vez que elétrons livres em quantidades relativamente grandes nos metais fazem com que esses grupos de materiais sejam preferíveis nas aplicações de transportes de corrente elétrica.

De modo contrário, os semicondutores e isolantes possuem quantidades relativamente pequenas de elétrons livres para participarem do processo de condução. Frequentemente, a energia de excitação para que o processo de condução ocorra é altamente dependente de condições ambientais, tais como energia térmica, radiação luminosa, pressão, pureza do material ou também de uma fonte como campo elétrico ou magnético (CALLISTER, 2002).

O número de elétrons excitados para a banda de condução depende da largura do espaçamento entre a banda de valência e a banda de condução, ou seja, a uma dada temperatura quanto maior for a banda proibida ou gap de energia (E_g) menor será a probabilidade de um elétron ser promovido a banda de condução. Os materiais condutores, isolantes e semicondutores se diferem entre essas classes por apresentarem diferentes valores do E_g entre a banda de valência e condução. Como exemplo, podem ser citados o semicondutor sulfeto de cádmio (*CdS*), sulfeto de zinco (*ZnS*) e outros (RUSSELL, 1994; SILVEIRA, 2009). A Tabela 2 mostra a fórmula química e o gap de energia (E_g) de alguns semicondutores (TOMCZAK, 2009).

Tabela 2 - Fórmula química e gap de energia.

Semicondutor	Gap de energia, E_g (eV)
CdS	2,53
CdSe	1,74
CdTe	1,5
ZnS	3,8
ZnSe	2,58
ZnTe	2,28

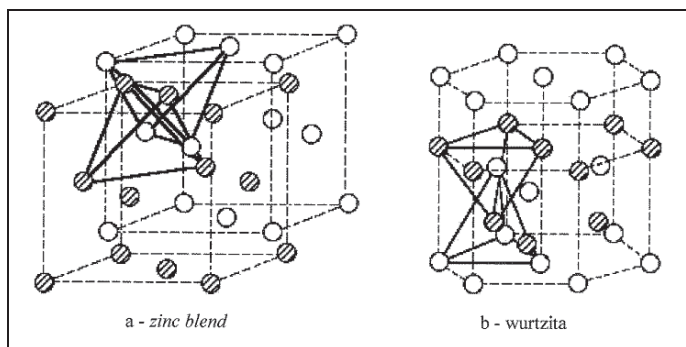
Fonte: Tomczak (2009)

A condutividade dos materiais semicondutores não é tão alta como a apresentada pelos materiais condutores, mas estes apresentam características elétricas únicas que permitem ser especialmente úteis para o uso em dispositivos eletrônicos.

2.2.1 Sulfeto de cádmio (CdS)

O Sulfeto de cádmio (CdS) é um composto que exibe um comportamento semicondutor que é ilustrado pela Figura 2 respectivamente.

Figura 2 - Estrutura cristalina do Sulfeto de cádmio. (a) zinc blend (b) wurtzita



Fonte: Lima (1997).

Sua estrutura cristalina é formada por ligações primárias iônicas que ocorrem entre elementos de cádmio (Cd) e enxofre (S), elementos que pertencentes aos grupos metal e ametal. Esses elementos podem ser encontrados na natureza, como dois minerais na forma de “zinc blend” ou “wurtzita”.

A estrutura zinc blend é a interpentração de duas células cúbicas de faces centradas (CFC), já a estrutura wurtzita é composta por duas células hexagonais compactas (KITTEL, 2006; LIMA, 1997).

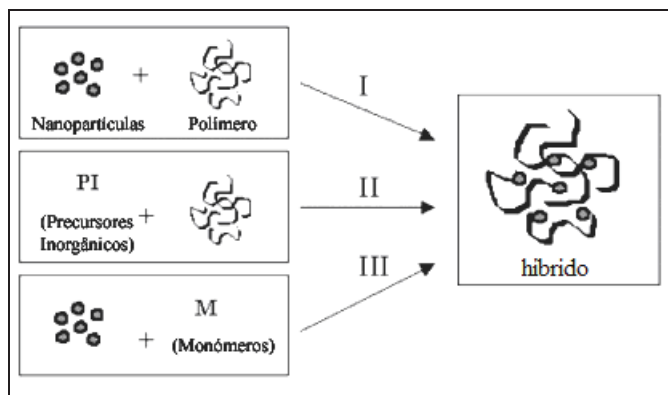
2.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DO HÍBRIDO

No híbrido, o polímero é uma excelente matriz para incorporação de partículas ou nanopartículas inorgânicas. A matriz polimérica atua protegendo-as da degradação físico-química e também proporciona um espalhamento uniforme dessas partículas. O híbrido é de fácil processamento e baixo custo, devido à reduzida quantidade de material inorgânico utilizado na composição (ESTEVES, 2004).

A incorporação do inorgânico à matriz orgânica pode ocorrer por diferenciados métodos como (I) “*mistura simples dos componentes*”, neste caso, o inorgânico é incorporado à matriz depois de preparado separadamente.

No método (II), “*hidrotérmico in situ*” o inorgânico é obtido no interior da matriz polimerizada ou no (III) “*polimerização da matriz in situ*” quando o inorgânico é sintetizado, separado e incorporado à matriz antes de ser polimerizada (ESTEVES, 2004; SANCHEZ, 2001). A Figura 3 ilustra as estratégias de síntese, classificadas da seguinte forma:

Figura 3 - Estratégia de síntese de híbrido



Fonte: Adaptado de Esteves (2004).

- I) “*mistura simples dos componentes*”;
- II) “*hidrotérmico in situ*”;
- III) “*polimerização da matriz in situ*”.

Esses materiais podem ser classificados pelas ligações químicas que são estabelecidas entre a interface polímero-semicondutor como classes *I*, *II* e *III*. Para a classe *I* se distinguem os híbridos que possuem ligações fracas entre os componentes como: ligação de Van der Waals, pontes de hidrogênio ou interações eletrostáticas. Na classe *II* localizam-se os materiais híbridos que apresentam ligações fortes entre as fases: como ligações covalentes e iônicas. Desse modo, a classe *III* é a fronteira que envolve os dois tipos de ligações, onde os materiais apresentam características comuns às duas classes anteriores.

2.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS

2.4.1 Radiação eletromagnética

A base do entendimento das propriedades ópticas depende do estudo da interação da radiação eletromagnética e dos materiais (sólidos, líquidos e gases). Assim, as radiações eletromagnéticas podem ser absorvidas, refletidas, refratadas, difratadas, polarizadas ou até mesmo sofrer interferências.

De acordo com os conceitos clássicos, as radiações eletromagnéticas podem ser consideradas como um tipo de onda: chamadas de ondas eletromagnéticas. As quais são compostas por campo elétrico e magnético, que obedecem ao princípio de superposição de seus vetores, ou seja, estado estes perpendiculares um ao outro no mesmo sentido de propagação (CALLISTER, 2002).

Já se detectou ondas eletromagnéticas com frequências abaixo de 0,01 até vários milhares de hertz (*Hz*). Elas vão desde as ondas de rádio com frequência muito baixa, passando pelas microondas, pelo infravermelho, pela luz visível (que constitui menos que 1 % do espectro medido), pelo ultravioleta, raios-X até os raios gama que se encontram em regiões de alta frequência.

Essas regiões não são bem definidas, uma vez que o espectro é assim dividido apenas para a classificação. Dessa forma, as regiões podem ser determinadas por meio de técnicas de Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (*UV-vis*), ou seja, espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível, de modo que cada material existente na natureza possui o seu espectro de absorção em determinados comprimentos de onda.

Por meio de técnicas experimentais como a Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (*UV-vis*) pode se interpretar e estudar os fenômenos que ocorrem quando o feixe de luz incide

sobre a superfície de um material. Como já mencionado, alguns fenômenos decorrentes nos materiais são absorção ou emissão, reflexão e transmissão da radiação luminosa.

A intensidade (I_o) do feixe incidente tem que ser igual à soma da intensidade do feixe transmitido (I_T), absorvido (I_A) e refletido (I_R) representados como na Equação 1 ilustrada abaixo.

$$I_o = I_T + I_A + I_R \quad (1)$$

Esses processos acontecem devido às transições eletrônicas que ocorrem quando o feixe de luz incidente atravessa o material, onde o processo de absorção se dá devido à transição do elétron da banda de valência para a banda de condução mediante absorção de fótons de energias E . O conjunto da absorbância para uma dada substância é conhecido por espectro de absorção (ANTUNES, 2010).

2.5 PROPRIEDADE ELÉTRICA

Como já discutidos em capítulos anteriores, os materiais podem ser classificados de acordo com seu caráter elétrico, por sua condutividade ou sua resistividade elétrica.

A condutividade elétrica efetiva (σ) é uma propriedade que quantifica a relação entre a densidade de corrente elétrica (J) que percorre a unidade de volume deste material, e a intensidade do campo elétrico aplicado (E). De acordo com a lei de Ohm:

$$\bar{J} = \sigma \bar{E} \quad (2)$$

A condutividade elétrica escalar para algumas frequências pode ser definida como a facilidade que um material possui para conduzir uma corrente elétrica, enquanto a resistividade (ρ) é inversamente proporcional, ou seja, é a oposição ao fluxo da corrente elétrica (CALLISTER, 2002). Assim, podemos definir a propriedade elétrica usando tanto a condutividade como a resistividade:

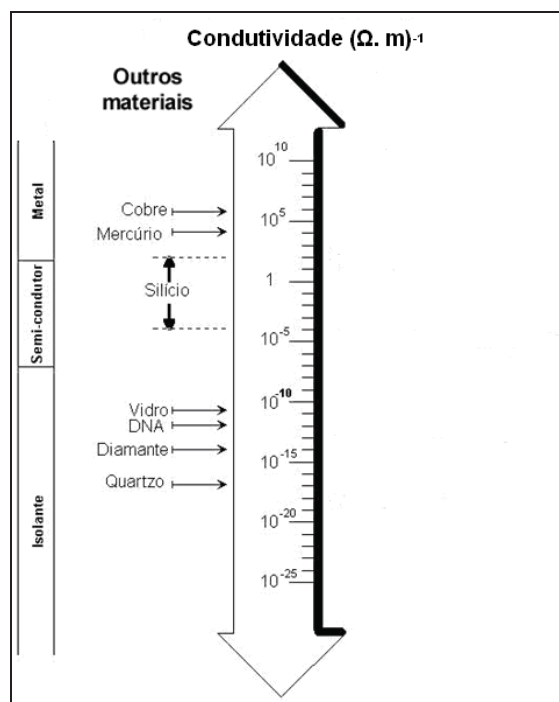
$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

Nesse contexto, os materiais sólidos podem ser divididos em três grupos definidos como condutores, semicondutores e isolantes.

A fronteira arbitrária entre esses grupos são definidos por intervalos de condutividades que variam para condutores como o cobre, que apresenta condutividades da ordem de 10^7 ($\Omega \cdot m$)⁻¹, isolante como os polímeros que possuem condutividade tão baixa quanto 10^{-10} a 10^{-20} ($\Omega \cdot m$)⁻¹. Entre as classes de materiais condutores e isolantes, pode ser

destacado o semicondutor que apresenta uma condutividade, geralmente entre 10^{-6} e 10^4 ($\Omega \cdot m$)⁻¹. A Figura 4 demonstra alguns materiais condutores, semicondutores e isolantes e suas respectivas condutividades.

Figura 4 - Representação da faixa de condutividades dos isolantes, Semicondutores e condutores.



Fonte: Adaptado de Santos (2009).

Sólido é composto por átomos reunidos entre si por ligações químicas. Quando um número (N) de átomos está ligado, ocorre a formação das chamadas bandas de energia para os estados eletrônicos. Sendo que as primeiras bandas são chamadas de bandas de valência e as últimas de bandas de condução, que podem estar cheias, vazias e parcialmente preenchidas por elétrons. As bandas são separadas por gap de energia (E_g).

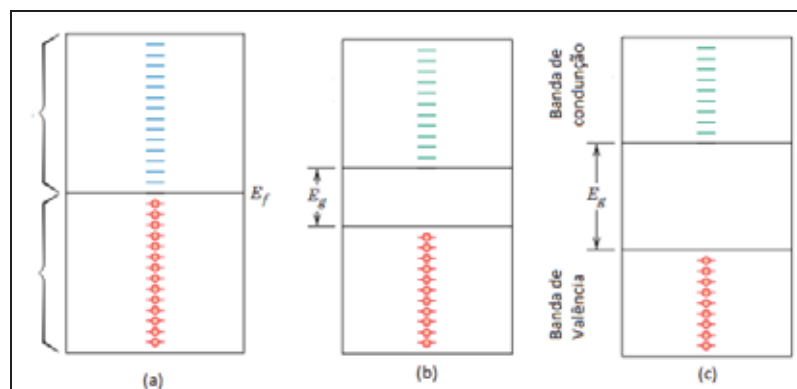
Como dito anteriormente, o processo de condução em sólidos depende fortemente da quantidade de elétrons livres disponíveis para se mover através do material, quando o estímulo externo é aplicado. Da perspectiva atômica e por meio da teoria de bandas, pode-se compreender como ocorre o processo de condução nos materiais condutores, semicondutores e isolantes.

O material condutor possui grande quantidade de elétrons livres. Isso é possível porque os elétrons mais externos nos átomos do material estão localizados próximos à energia

de Fermi E_f , como ilustrado na Figura 5. Diferente dos condutores, os materiais semicondutores e isolantes possuem pequenas quantidades de elétron livres.

Da perspectiva atômica, esses materiais possuem uma banda de valência totalmente preenchida e uma banda de condução vazia, separadas por gap de energia (E_g). Para que os elétrons se tornem livres, eles devem efetuar uma transição da banda de valência para a banda de condução, absorvendo energia igual ou maior que E_g .

Figura 5 - Bandas de nível de energia: (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes, onde E_f é a energia de Fermi



Fonte: Callister (2002).

A diferença entre um material semicondutor e um material isolante está relacionada à distância ou ao gap de energia que separa a banda de valência da banda de condução. Para semicondutores E_g varia entre (1 a 4 eV) e para isolantes acima de (4 eV) (CALLISTER, 2002).

2.5.1 Materiais dielétricos e propriedades dielétricas

Os capacitores são dispositivos capazes de armazenar energia, na forma de energia potencial elétrica quando se aplica um campo elétrico externo, em que uma força atua sobre as cargas elétricas, mudando o estado inicial para o estado final e fazendo com que as forças eletrostáticas realizem trabalho. Logo, pode-se inferir que a força eletrostática é uma força conservativa.

Os capacitores de placas paralelas são os mais utilizados, pois são constituídos por duas placas condutoras paralelas de área (A), separadas por uma distância (d). Quando um capacitor é carregado, suas placas adquirem cargas iguais de sinais opostos, como $+q$ e $-q$. Se

as placas do capacitor forem preenchidas com vácuo, em que uma diferença de potencial (V) é aplicada à carga (Q), será dada por:

$$Q = C_{ar} V \quad (4)$$

onde C_{ar} é a capacitância do condensador considerado dielétrico vazio, cujo valor depende da geometria das placas e pode ser calculado por:

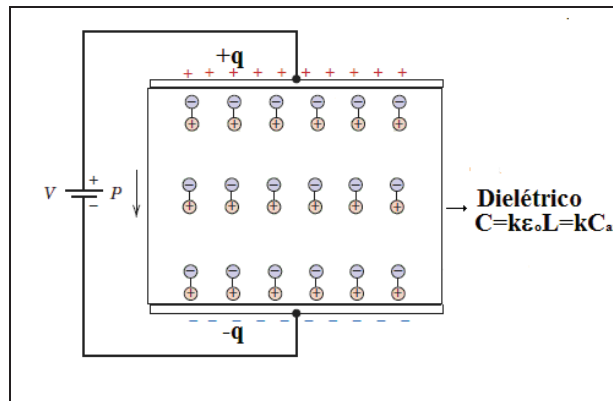
$$C_{ar} = \frac{\epsilon_o A}{d} \quad (5)$$

onde ϵ_o é a constante dielétrica no vácuo ($\epsilon_o = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m), A é área e d a distância entre as placas. Na Figura 6, o espaço entre as placas é preenchido com um material dielétrico e a Equação 2.5 é modificada e escrita como:

$$C = k C_{ar} \quad (6)$$

onde k é a constante dielétrica do material.

Figura 6 - Esquema do sistema de circuito elétrico onde capacitor (C), valor da capacitância (C_{ar}) com apenas ar entre as placas, Diferença de potencial (V), polarização (P), carga (q)



Fonte: Adaptado de Callister (2002).

A polarização dielétrica ocorre quando cargas em um material são levemente deslocadas devido à influência externa de um campo elétrico, sendo que as cargas positivas são deslocadas na direção do campo e as negativas em oposição ao campo (HALLIDAY, 1996; REITZ, 1982).

A polarização (P) é proporcional à constante dielétrica (k), ao campo elétrico (E), dado pela equação:

$$P = \epsilon_o (k - 1) E \quad (7)$$

A polarização total de um dielétrico é a contribuição de todos os mecanismos de polarização. Os principais tipos de polarização são: (a) polarização eletrônica (P_e), (b) polarização atômica (iônica ou molecular) (P_i), (c) orientação de dipolos permanentes (P_d) e (d) deslocamento de cargas espaciais (P_s). Desse modo, a polarização total de um dielétrico é a soma de todos os processos de polarização:

$$P_T = P_e + P_i + P_d + P_s + \dots + P_n \quad (8)$$

Polarização eletrônica (P_e) é o mecanismo mais comum na maioria dos materiais dielétricos, uma vez que envolve a distorção da nuvem eletrônica do átomo em relação ao seu núcleo quando um campo elétrico é aplicado, ou seja, as cargas positivas se deslocam no sentido do campo, enquanto as cargas negativas deslocam-se em sentido contrário ao campo. Esse efeito de polarização é pequeno, embora o material possua um grande número de átomos, pois o momento de dipolo deslocado é pequeno, da ordem de angstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

Polarização atômica (iônica ou molecular) (P_i) é a polarização que ocorre somente em materiais iônicos que possuem sua rede cristalina ocupada por cátions e ânions. Quando um campo elétrico é aplicado, os cátions se deslocam na direção do campo e os ânions na direção oposta, o que dá origem a dipolos. A polarização atômica pode ser considerada um grande deslocamento quando comparado ao deslocamento da polarização eletrônica e, por isso, pode induzir o dielétrico às altas constantes dielétricas.

A orientação dos dipolos permanentes (P_d) consiste num fenômeno que envolve a orientação das moléculas que possuem momento de dipolos permanentes (polares) com o campo elétrico. Esse fenômeno de orientação é muito comum em polímeros, que devido a sua estrutura atômica permite a reorientação no sentido do campo. O fenômeno também ocorre para moléculas que não possuem momento de dipolo permanente (apolares), pois elas tornam-se polares por indução na presença de um campo elétrico. Observa-se que o mecanismo de polarização dos dipolos permanentes não é o mesmo dos dipolos induzidos na polarização atômica.

Polarização de cargas espaciais é um mecanismo de polarização intrínseco a qualquer rede cristalina e pode ser dividido em dois processos básicos conhecidos como polarização interfacial e superficial. A polarização interfacial ocorre quando portadores de carga livre são impedidos de se moverem no interior do material, sendo aprisionados nas interfaces. Já na polarização superficial, portadores de cargas livres são aprisionados na superfície do material, sendo uma contribuição extrínseca do material.

Os mecanismos de polarização são processos em que o tempo de resposta varia de acordo com a frequência do campo elétrico aplicado.

2.5.2 Dependência da constante dielétrica real (k') em relação à frequência

Nos sistemas experimentais, quando se aplica uma corrente alternada (ca) em um dado material, ocasiona-se a mudança da direção do campo elétrico ao longo do tempo. Ao considerar esse material um dielétrico sujeito a uma polarização e, diante da inversão da direção do campo elétrico, os dipolos podem ou não se orientar com o campo em um processo de tempo finito. Para cada mecanismo de polarização é necessário um tempo mínimo de orientação, que depende da mobilidade de cada dipolo. A frequência de relaxação é definida como o inverso deste tempo mínimo de orientação (CALLISTER, 2002).

Quando estes mecanismos de polarização se esgotam ocorre um decréscimo do valor da constante dielétrica (k) (CALLISTER, 2002). Este comportamento pode ser analisado através de medidas, utilizando técnicas de espectroscopia de impedância.

A espectroscopia de impedância é a medida da resistência de uma amostra em oposição à passagem de uma corrente elétrica (ac). Diferente de medida dc , onde se analisa apenas os elementos resistivos da amostra; as medidas ac estão relacionadas tanto com elementos resistivos, quanto capacitivos e indutivos. Quando um potencial senoidal (V) é aplicado em uma amostra, representado pela equação (BARSOUKOV, 2005; MUSSOI, 2006):

$$V^*(\omega) = V_0 e^{i\omega t}, \quad (9)$$

tem como resposta uma corrente elétrica (I) fora de fase com a tensão, dada pela equação:

$$I^*(\omega) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)} \quad (10)$$

onde ϕ é o ângulo de fase entre o potencial aplicado e o sinal da corrente obtido. Logo impedância $Z^*(\omega)$ pode ser escrita em termos da lei de Ohm, $R=V/I$ pela seguinte equação:

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (11)$$

Pode-se também definir a $Z^*(\omega)$ como o inverso da admitância $Y^*(\omega)$, a qual pode ser escrita da seguinte forma:

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} = G + jB \quad (12)$$

onde G é a condutância e B a susceptância.

Os valores da capacitância (C) e a fator de perda dielétrica ($\tan \delta$) estão relacionados com a admitância da seguinte forma:

$$C = \frac{B}{\omega} \quad (13)$$

onde ω é a frequência angular de oscilação do campo elétrico aplicado e o fator de perda dielétrica ($\tan \delta$) pode-se ser obtido através da razão entre a condutância e a susceptância como mostra a equação:

$$\tan \delta = \frac{G}{B} \quad (14)$$

A partir dos dados experimentais que foram obtidos usando a técnica de Espectroscopia de Impedância, pode-se calcular a constante dielétrica real (k') e a constante dielétrica imaginária (k''). Os dados obtidos são a capacitância (C) e a fator de perda dielétrica ($\tan \delta$) que são lidos diretamente pelo analisador de impedância.

A constante dielétrica real (k') indica a capacidade de armazenar energia no dielétrico, enquanto a constante dielétrica imaginária (k'') indica a quantidade de energia que é perdida no dielétrico durante o processo de polarização em forma de calor ou energia mecânica.

Os valores da parte real (k') e da parte imaginária (k'') são uma contribuição de ambas as partes para obtenção do valor da constante dielétrica (k), já que esta é obtida da seguinte forma $k = k' + ik''$ e cada componente pode ser calculados recorrendo-se às igualdades:

$$k' = \frac{C}{C_{ar}} \quad (15)$$

e

$$k'' = \tan \delta \cdot k' \quad (16)$$

sendo C_{ar} a capacitância do condensador considerado dielétrico vazio.

A partir das análises da k' e do $\tan \delta$ realizadas em função da frequência e temperatura, pode-se obter informações relevantes acerca dos movimentos moleculares e de dipolos ocorridos no interior do dielétrico e, ainda, como tais movimentos afetaram as propriedades físicas destes materiais dielétricos.

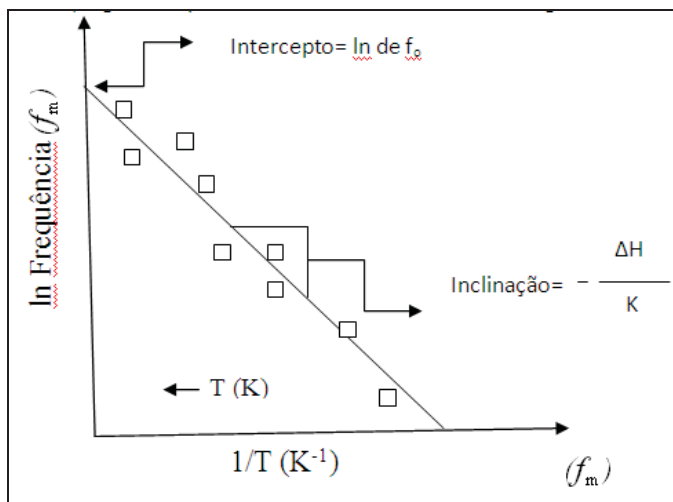
2.5.3 Dependência da Equação de Arrhenius e a Relaxação dielétrica

A Equação de Arrhenius foi proposta pelo cientista sueco **Svante Arrhenius** (1859-1927) que propôs que o aumento da velocidade das reações de um sistema pode variar com a temperatura do sistema. Para melhor entendimento da relação entre a temperatura e a frequência do processo de relaxação é preciso entender a mobilidade molecular em termos de energia de ativação. A temperatura e a frequência dos processos de relaxação mostra uma relação de Arrhenius a qual pode ser descrita da seguinte forma:

$$f_m = f_o \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right) \quad (17)$$

onde f_o é a constante pré-exponencial, que é independente da temperatura, ΔH a energia de ativação (expressa em unidade de energia por mol), k a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ Joules/átomo - Kelvin), T a temperatura absoluta. Assim, a equação de Arrhenius é comumente usada para determinar energia de ativação de processos de relaxação que são realizados em trabalhos experimentais como ilustra a Figura 7.

Figura 7 – Esquema de Arrhenius.



Fonte: Produção do próprio autor

Os valores de ΔH e f_o , determinados experimentalmente, são úteis quando combinados a outras técnicas, como a Espectroscopia de Impedância, para determinar valores das energias de ativação gastos em processos de relaxação para impulsionar as moléculas a se movimentar.

2.6 PROPRIEDADE TÉRMICA

Pode-se entender como propriedade térmica a resposta de uma substância ao ser aquecida por uma fonte de calor. Esta substância quando aquecida pode apresentar como resposta o aumento de suas dimensões, aumento da temperatura ou até mesmo mudanças físicas ou químicas.

É importante que se avalie o comportamento desta substância em uma variação de temperatura controlada, pois isto constitui a base do princípio da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (*DSC*). A análise de cada substância é realizada para que as mesmas sejam selecionadas em aplicações corretas, sem exposições a riscos de falhas quando submetidas a gradientes térmicos.

A Calorimetria Exploratória Diferencial (*DSC*) é uma técnica muito utilizada na caracterização destas propriedades térmicas, uma vez que ela fornece informações essenciais a respeito dos processos de transformação que ocorrem durante o aquecimento ou resfriamento da substância.

A partir das análises pode se detectar três tipos básicos de transformação: transformações endotérmicas, transformações exotérmicas e transições de segunda ordem. Como exemplos de transformação, têm-se temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de transição vítrea (T_g). Assim, vários fatores são importantes para obter resultados reprodutíveis na técnica de *DSC*.

Os fatores são parâmetros usados como massa da amostra, natureza do suporte da amostra, vazão e natureza do gás de arraste, taxa de aquecimento entre outros. Os parâmetros do histórico da amostra também são importantes.

Na técnica de *DSC* é colocada uma amostra de uma substância a ser analisada e uma amostra termicamente inerte (substância que não apresenta variação de absorção, ou liberação de calor, ou referência sobre o equipamento). A amostra é preparada após se determinar a quantidade a ser analisada pesando a substância em uma balança de precisão. A substância então é acomodada e selada em uma cápsula ou cadinho de alumínio. Basicamente existem dois tipos de cápsula, uma para amostras líquidas e outra para amostras sólidas, o que evidencia a importância do uso da cápsula adequada.

Após ter realizado todo o processo de preparação é só colocar a cápsula no compartimento adequado, ao lado da referência que será uma cápsula idêntica, mas vazia. No

software utilizado digitar a massa da amostra e iniciar a análise, sendo necessário pelo menos um aquecimento e um resfriamento para eliminar a história térmica do material.

De posse das curvas obtidas por meio desta técnica são observadas transições de interesse. Elas são obtidas pela diferença de energia elétrica fornecida ao sistema entre amostra e a referência. Quando nenhum fenômeno é observado tem-se uma linha paralela, a linha da temperatura. A análise da substância é realizada com programas de resfriamento ou aquecimento na faixa de (5 a 20 °C/min) ou o sistema pode ser mantido a uma temperatura constante nesta faixa.

A técnica de *DSC* é uma técnica quantitativa, pois ela quantifica a capacidade calorífica de uma substância que é realizada comparando a substância analisada e uma referência que será utilizada para calibrar o instrumento. A calibração é feita usando uma substância como referência, a qual os valores da temperatura de fusão e a entalpia de fusão são bem determinados e padronizados. As substâncias usadas para calibrar o instrumento podem ser água, substâncias orgânicas e metais como índio (*In*) e estanho (*Sn*).

A morfologia do polímero pode também ser estudada em função do tratamento térmico. Supondo que haja a análise de um polímero semicristalino, então a curva de *DSC* deverá mostrar uma temperatura de transição vítrea (T_g) e uma temperatura de fusão (T_m). Quando a amostra é aquecida a uma temperatura acima de T_m e a uma taxa de (10 °C/min), ao final, demonstra-se a amostra no interior da cápsula se encontra fundida. Quando essa amostra é resfriada a uma temperatura inicial (T_i) abaixo da T_g a tendência é formar um arranjo cristalino, ela então se solidifica formando novamente as regiões cristalinas e apresenta a T_c em uma dada temperatura adquirindo novamente a morfologia semicristalina estando pronta novamente para um novo tratamento térmico.

Também podem se estudar os fatores externos que influenciam os valores da T_g e T_m , quando uma quantidade de outras substâncias inorgânicas é adicionada intencionalmente ou naturalmente absorvida pelo polímero, pois essas substâncias podem atuar como plastificantes ou antiplastificantes.

Quando as moléculas destas substâncias são nanopartículas ou normalmente muito pequenas, elas se alojam entre as cadeias poliméricas e as afastam umas das outras. Este afastamento reduz as interações intermoleculares secundárias aumentando a mobilidade das cadeias, ou seja, lubrificando as cadeias e reduzindo a energia de ativação, consequentemente reduz-se a temperatura de transição vítrea (T_g). Dessa forma, as nanopartículas atuam como um plastificante sobre as cadeias do polímero.

Quando a mobilidade da cadeia é reduzida, conseqüentemente aumenta-se a temperatura de transição vítrea (T_g).

CAPÍTULO 3

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo serão abordados conceitos básicos a respeito do funcionamento das técnicas e instrumentos de caracterizações que foram utilizadas para determinar a morfologia, a estrutura, a propriedade óptica, a propriedade térmica e as propriedades elétrica e dielétrica do compósito híbrido *PVAI/CdS*.

3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A Difração de Raios-X é uma técnica utilizada para caracterizar a estrutura dos materiais cristalinos e amorfos em nível atômico através do fenômeno de difração das ondas eletromagnéticas incidentes na amostra. A difração ocorre quando a onda encontra obstáculos regularmente separados que podem dispersá-la, ou possuem espaçamentos entre os obstáculos comparáveis ao seu comprimento.

O Físico alemão Wilhelm Konrad Roentgen realizou a descoberta destes raios em 1895 ao realizar experiências com raios catódicos (feixes de elétrons acelerados).

O processo de difração ocorre no arranjo periódico dos átomos que compõem a rede. Quando o feixe de raios-X penetra no sólido, ele é difratado pelos átomos da rede e então quando re-emitado para fora da superfície do material, o feixe que é composto por um grande número de ondas sofrem interferência de forma construtiva ou destrutiva. Se a diferença entre os comprimentos de onda, entre duas ondas que constituem o feixe de raios-X re-emitado da superfície da amostra for igual a um número inteiro n de comprimentos de onda, ocorrerá uma interferência construtiva. Logo, essa é a condição para ocorrer à difração, sendo assim, esta foi descrita pela lei de Bragg da seguinte forma (CULLITY, 2001):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (18)$$

onde d é a distância interplanar no cristal, θ é o valor do ângulo entre o vetor do feixe incidente e os planos cristalinos do material, λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

A difratometria de raios-X é comumente utilizada na determinação de estimativas da estrutura cristalina de sólidos, e também pode se estimar o diâmetro médio (τ) das nanopartículas a partir de alguns parâmetros obtidos pela técnica, no entanto essa técnica é muito utilizada no meio científico. O diâmetro médio (τ) pode ser estimado a partir de cálculos usando a equação de Scherrer, a qual pode ser escrita da seguinte forma:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (19)$$

sendo que k é a constante de proporcionalidade que depende da geometria da partícula. Se assumir a geometria da partícula como esférica $k=0.9$, λ sendo o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å), β a largura a meia altura do pico em radianos e θ o ângulo de Bragg do pico.

3.2 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (*UV-VIS*)

Os materiais não metálicos podem ser opacos ou transparentes à luz visível, quando transparentes podem exibir uma aparência colorida ou não. Neste grupo de materiais, a energia radiante será absorvida por dois mecanismos básicos como a polarização eletrônica e a transição eletrônica dos elétrons da banda de valência para a banda de condução (CALLISTER, 2002).

Para se obter informações sobre a absorção, reflexão e transmissão de uma amostra é utilizada a técnica de Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (*UV-vis*). Esta técnica realiza medidas por meio de um instrumento chamado Espectrofotômetro de *UV-vis*.

O instrumento permite realizar análise e determinar o comprimento da onda (λ) de radiação absorvida, assim como medir a intensidade I do feixe incidente, sendo possível detectar as porcentagens do feixe de luz absorvidos, transmitidos e refletidos em determinados comprimentos de onda. Por meio da análise é possível determinar a concentração de uma espécie em solução por meio do gráfico de absorção ou transmitância em função do comprimento da onda da solução padrão.

Para se obter medidas óticas de uma amostra que é colocada entre o emissor e o detector, o feixe de luz com comprimento de onda do espectro visível a ultravioleta é incidido sobre a amostra e analisado o seu comportamento em resposta à interação com a mesma. Na parte visível a análise mais comum é realizada na faixa entre (400 a 700 nm), já a região entre (200 e 400 nm) é conhecida como ultravioleta (ALVES, 2010).

Portanto, a intensidade da luz incidente é definida por I_o e a luz transmitida ou a transmitância I_T é razão (I/I_o), a qual normalmente é expressa em porcentagem ($T \%$) (THOMAS, 1996).

O espectro de absorção é característico para cada espécie química, ou seja, o coeficiente de absorção de cada espécie é uma função do comprimento de onda (λ), da espessura ou da concentração.

3.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (*DSC*)

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (*DSC*), por meio das análises das curvas, mede realmente a quantidade de calor que é fornecida ao sistema e não apenas a variação da temperatura. Existem dois tipos: o *DSC* de fluxo de calor e o *DSC* de compensação de potência.

Na técnica o *DSC* de fluxo de calor, o disco transfere calor para a amostra e para a referência ao mesmo tempo, enquanto os termopares medem a variação da temperatura, calor específico e a entropia. As curvas deste método dependem da natureza da amostra, do contato entre a amostra e a panelinha e também do contato da panelinha com o disco de transferência de calor.

Na técnica o *DSC* de compensação de potência tem um funcionamento que difere do método anterior. Nela, a amostra e a referência serão aquecidas separadamente. O método funciona em dois loops, o primeiro controla a temperatura média para que a amostra e a referência sejam aquecidas na mesma velocidade e, o segundo, a potência tenta restaurar a diferença entre a temperatura da amostra e da referência.

De um modo geral esta técnica pode classificar três temperaturas de transição do polímero.

Temperatura de transição vítrea (T_g) - esta temperatura em um polímero é caracterizada quando o polímero aumenta sua temperatura e, passa para uma temperatura mais alta, o que permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade. Abaixo da temperatura T_g as cadeias não possuem energia interna suficiente para se movimentar e estão no seu estado vítreo, ou seja, as cadeias apresentam-se duras e rígidas (CANEVAROLO, 2006).

Temperatura de fusão cristalina (T_m) - esta transição trata de uma mudança termodinâmica de primeira ordem que só ocorre na fase cristalina. Esta temperatura demonstra o valor médio em que ocorre o desaparecimento da região cristalina durante o aquecimento, fenômeno que acontece devido à fusão dos cristalitos. Nesta, a energia é suficiente para vencer as barreiras intermoleculares secundárias entre as cadeias do polímero, destruindo a estrutura de empacotamento regular. Para determinar experimentalmente esta temperatura é conveniente acompanhar a variação do volume específico, pois esta é uma propriedade que mede o volume ocupado pelas cadeias poliméricas (CANEVAROLO, 2006).

Temperatura de cristalização (T_c) – ocorre durante o processo de resfriamento, a partir do estado fundido, ou seja, após o aquecimento acima da T_m , a temperatura é resfriada até o momento em que as cadeias se orientem em uma estrutura de empacotamento regular. Esta organização regular permite a formação de uma estrutura cristalina (CANEVAROLO, 2006).

3.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA

A técnica de espectroscopia de impedância é uma ferramenta muito importante para o estudo de propriedades elétricas e dielétricas de muitos materiais, dentre eles os compósitos e materiais poliméricos. A técnica estuda a resposta, ou seja, resistência de uma amostra à passagem de uma corrente elétrica (ac) em forma de parâmetros e grandezas físicas.

Como foram discutidos em capítulos anteriores, materiais poliméricos são conhecidos como isolantes, mas podem apresentar uma condutividade iônica apreciável quando são hidrofilicos. Porém, a condutividade aumenta com a quantidade de água absorvida pelo polímero.

Quando partículas semicondutoras são incorporadas à matriz polimérica pode-se observar condutividade eletrônica e iônica presente no híbrido. Devido à condutividade eletrônica ser observada em metais e semicondutores do tipo p (dominância dos buracos) e do tipo n (dominância dos elétrons livres), pela aplicação de um campo elétrico (MANO, 1985).

Quando uma voltagem senoidal é aplicada sobre um dielétrico, frequentemente convém-se estudar a polarização em condições estacionárias, isto é, a constante dielétrica real (k') e o fator de perda dielétrica ($\tan \delta$) que são determinadas em função da frequência e da temperatura. Deve ser lembrado, que a discussão é relativa à fase amorfa, porque quando se trata da fase cristalina as propriedades elétricas serão, provavelmente, determinadas antes pela natureza da estrutura cristalina do que pela estrutura da cadeia.

CAPÍTULO 4

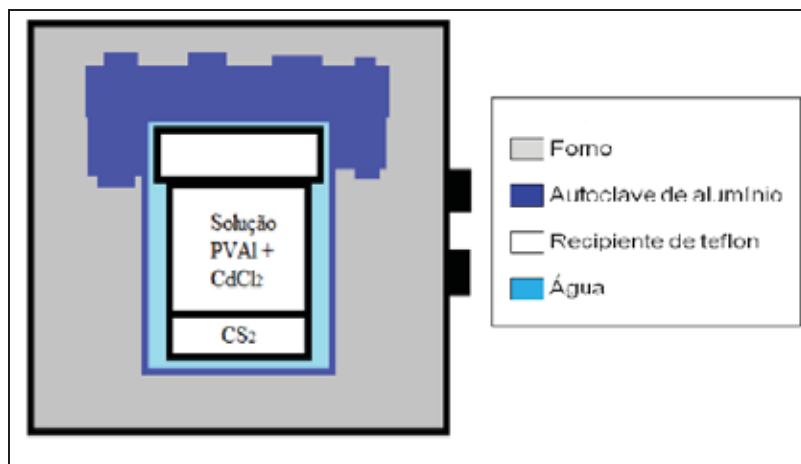
4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é descrito o método usado para obtenção do compósito *PVAI/CdS* e os procedimentos experimentais para caracterização óptica e elétrica. No contexto, por meio da técnica de Difração de Raios-X é possível estudar os compósitos em nível atômico, estimando e estudando sua estrutura, a técnica de *UV-vis* foi usada para obter medidas de absorção, considerando que a técnica apresenta informações complementares a técnica de Difração de Raios-X. Outra técnica utilizada com o intuito de caracterizar as propriedades elétricas foi a Espectroscopia de Impedância.

4.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

Filmes do híbrido *PVAI/CdS* foram sintetizados e estudados neste trabalho. Os materiais usados foram a matriz sendo este o polímero *PVAI* ($m_w = 130.000$) que foi fornecido pela Sigma-Aldrich (99 % hidrolisado), como fonte do íon enxofre (S^{2-}) usou-se o dissulfeto de carbono (CS_2) que foi fornecido pela Vetec, para a fonte de íon cádmio (Cd^{2+}) usou-se o cloreto de cádmio ($CdCl_2$) obtido da Carlo Herba, uma autoclave de alumínio construído na oficina do departamento de física e química (*DFQ*) da UNESP no campus de Ilha solteira e um forno com temperatura controlada como ilustrado na Figura 8.

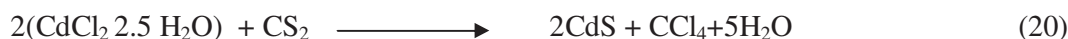
Figura 8– Representação esquemática do forno, autoclave e todo o sistema.



Fonte: Produção do próprio autor

As amostras do híbrido *PVAI/CdS* foram sintetizadas pelo método “*hídrotérmico in situ*” análogo ao usado por Quian e colaboradores (QUIAN, 2000). Neste método, a solução de *PVAI* é misturada ao $CdCl_2$ em um Becker, sob agitação magnética. Esta solução é acrescida ao recipiente de teflon ao qual já está acondicionada a solução CS_2 e todo o sistema é colocado em uma autoclave de alumínio e acondicionado no interior de um forno de temperatura controlada como ilustra a Figura 8.

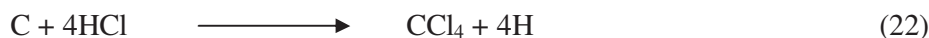
Já a solução de *PVAI* foi previamente preparada, dissolvendo o pó em água destilada na concentração de (6 %) em massa de *PVAI*. Sendo que a distribuição das concentrações de $CdCl_2$ e CS_2 , foram realizadas usando-se quantidades estequiométricas entre o $CdCl_2$ e CS_2 que são mostradas na Equação Química 20:



O CS_2 reage com a água (H_2O) à alta temperatura para formar o ácido sulfídrico (H_2S). Esse ácido é um agente redutor moderado que reage com o Cd para formar o CdS , um semiconductor insolúvel em solução aquosa, como mostra a Equação Química 21:



Após formar o CdS , o ácido clorídrico (HCl) restante na solução reage com o carbono (C) para formar o cloreto de carbono (CCl_4) que evapora durante a cura como mostra a Equação Química 22:



Foram preparadas amostras com a mesma concentração da solução *PVAI* para cinco diferentes concentrações de $CdCl_2$ e CS_2 , sendo que este último possui o dobro em massa de $CdCl_2$, como ilustra a Tabela 3.

Tabela 3 - Mostra porcentagem e concentração dos filmes híbrido *PVAI*.

Filmes	Polímero(PVAI)	CdS	$CdCl_2$ (mg)	CS_2 (mg)
PVAI	100 %	0 %	-----	-----
PVAI/CdS – 99.95/0.05	99,95 %	0,05 %	0,5	0,25
PVAI/CdS – 99.9/0.1	99,9 %	0,1 %	1	0,5
PVAI/CdS – 99.8/0.2	99,8 %	0,2 %	2	1
PVAI/CdS – 99.6/0.4	99,6 %	0,4 %	4	2
PVAI/CdS -99.3/0.7	99,3 %	0,7 %	8	4

Fonte: Dados do próprio autor

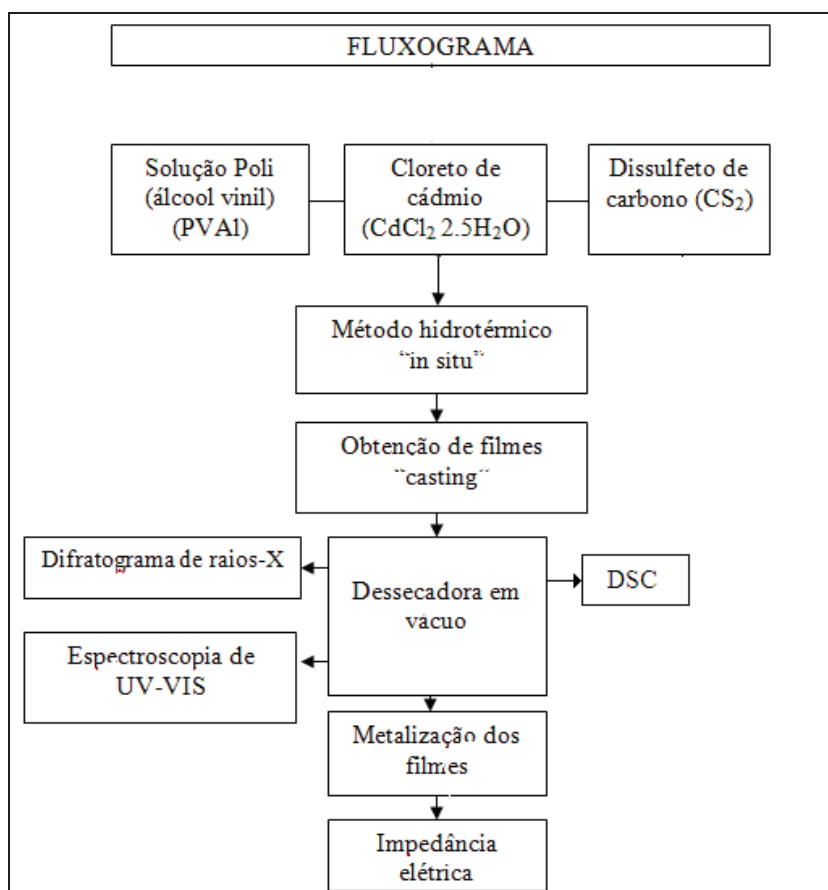
Todo o sistema no interior da autoclave representado na Figura 8 foi mantido por 8 horas na temperatura de 120 °C no interior do forno. Ao final do processo de aquecimento, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente na própria autoclave.

A quantidade de produto *CdS* formada após o processo variou da concentração de (0.05 a 0.7 %) em relação à concentração de polímero *PVAI* que variou de (99.95 a 99.3 %), ilustrado na Tabela 3.

4.1.1 Obtenção dos filmes do híbrido (*PVAI/CdS*).

Na Figura 9, encontra-se representado o fluxograma de obtenção e caracterização dos filmes do compósito *PVAI/CdS*.

Figura 9–Diagrama de obtenção e caracterização de filmes do híbrido *PVAI/CdS*.



Fonte: Produção do próprio autor

Os filmes do híbrido *PVAI/CdS* foram obtidos pelo método “*casting*”. A solução foi espalhada sobre substrato de vidro e, posteriormente, levados a uma dessecadora sob vácuo à temperatura ambiente por cerca de 8 horas. As espessuras dos filmes do híbrido *PVAI/CdS* foram medidas com um *micrômetro Tesa*.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.2.1 Difração de Raios-X (*DRX*)

A técnica de Difração de Raios-X (*DRX*) foi utilizada para caracterizar a estrutura cristalina do *PVAI* puro e o híbrido *PVAI/CdS*. O equipamento usado para realizar o experimento de difratometria de raios-X (*XRD*) foi o difratômetro modelo XRD-6000 LabX, Shimadzu do *DFQ – UNESP* de Ilha Solteira.

O comprimento de onda da radiação utilizada foi o K_{α} do cobre que apresenta um comprimento de onda (λ) de 1.5406 Å. Os difratogramas foram obtidos a uma velocidade do goniômetro de (1 °/min). A voltagem aplicada para a aceleração dos elétrons foi de (30 kV) e a corrente de (40 mA). A varredura foi feita com 2θ variando entre (5 a 70 °C) com passo (0.02 °). Para análise do difratograma foi utilizado o programa de software “Cristallographica Search – Match”.

4.2.2 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (*UV-vis*)

Os espectros de absorção de *UV-vis* foram obtidos em um equipamento da marca *VARIAN* modelo *CARY 50*, que mede o quanto de luz visível foi absorvida ou transmitida pela solução, o que permite realização de medidas de absorção por transmitância na região de (200 a 1000 nm). O equipamento foi utilizado no laboratório do Grupo de Polímeros também localizado no *DFQ – UNESP* de Ilha Solteira.

4.2.3 Calorimetria Diferencial Exploratória (*DSC*)

Para as análises térmicas por Calorimetria Diferencial de Exploratória usou-se o equipamento Thermal solutions- *DSC standard cell- 2920 MDSC*. As amostras foram tratadas

por 8 horas a temperatura de 120 °C para retirar o excesso de água que é absorvida, uma vez que se trata de um polímero hidrofílico.

Os filmes foram cortados em pedacinhos e pesados em panelinhas de alumínio, seladas e colocadas sobre a célula do equipamento sobre fluxo de um gás inerte (nitrogênio). As análises foram realizadas na faixa de (25 a 250 °C) a uma velocidade de aquecimento de (10 °C/min). O equipamento utilizado está no laboratório do Grupo de Polímeros, localizado no *DFQ – UNESP* de Ilha Solteira.

4.2.4 Espectroscopia de Impedância elétrica

As amostras do híbrido *PVAI/CdS* foram preparadas na forma de filmes e metalizadas em ambas as faces com alumínio por evaporação sob vácuo de aproximadamente (10^{-3} torr), sendo o diâmetro metalizado de 0.9 cm.

Para realizar as medidas de espectroscopia de impedância utilizou-se um analisador de impedância *Hewlett Packard* 4192A da HP, acoplado a um coletor de dados. Para o controle da temperatura utilizou-se um controlador de temperatura ou termopar tipo *K* da *Toyo Seiki*, o qual possibilita realizar medidas em qualquer atmosfera. Foram realizadas medidas de impedância (capacitância e perdas dielétricas) para as frequências de (10 a 10^6 Hz), com diferença de potencial de 1 V de pico entre as armaduras da célula e a temperatura variou de (30 a 100 °C). Por meio das medidas pôde-se obter o valor da constante dielétrica, pois esta recebe contribuições da parte real e imaginária do dielétrico.

CAPÍTULO 5

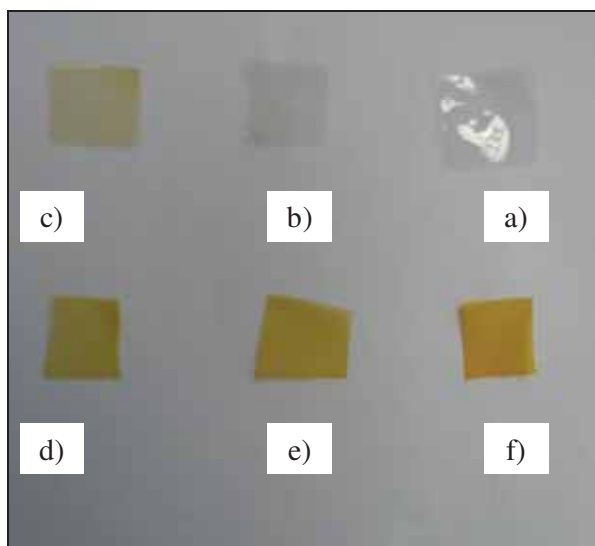
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são ilustrados o aspecto, as discussões e os resultados obtidos para os filmes de *PVAI* puro e híbrido *PVAI/CdS*, as medidas foram obtidas usando as técnicas de Difração de Raios-X (*DRX*), Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (*UV-vis*), Calorimetria Diferencial Exploratória (*DSC*) e Espectroscopia de Impedância.

5.1 FILMES

O aspecto visual dos filmes está ilustrado na Figura 10, onde as imagens mostram o filme de *PVAI* puro e os filmes contendo o polímero *PVAI* com diferentes concentração do semiconductor *CdS*. As concentrações de polivinil álcool/sulfeto de cádmio (*PVAI/CdS*) em cada imagem estão ilustrados desta forma em cada figura: a) *PVAI* puro; b) 99.95/0.05; c) 99.9/0.1; d) 99.8/0.2; e) 99.6/0.4 e f) 99.3/0.7 respectivamente.

Figura 10 – Foto digital dos filmes *PVAI* puro e híbrido *PVAI/CdS*. Ilustrando as composições de a) *PVAI* puro; b) 99.95/0.05; c) 99.9/0.1; d) 99.8/0.2; e) 99.6/0.4 e f) 99.3/0.7.



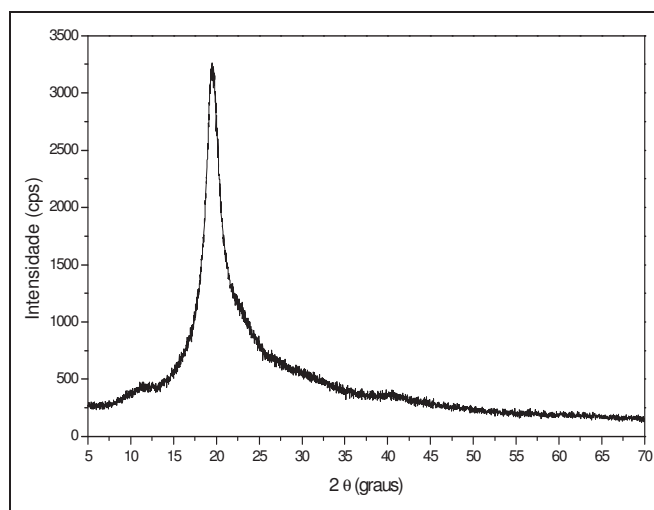
Fonte: Produção do próprio autor

As imagens dos filmes apresentam aspecto visual liso, distribuição homogênea das partículas de *CdS* e também não apresentaram bolhas macroscópicas, o que dificultaria a realização das medidas de caracterização elétricas, térmicas e ópticas.

5.2 ESTUDO DA MORFOLOGIA

A Figura 11 ilustra o difratograma obtido por Difração de Raios-X (*DRX*), que apresenta a presença do *PVAI* puro como era esperado. Os picos indicados são correspondentes aos ângulos 2θ igual a (11.4°), (19.4°) e (40.4°) e estão relacionados à fase cristalina, como também foi esperado por Quian et al. (2000) e Wang et al. (2007) em seus trabalhos.

Figura 11 – Difratograma de raios-X em filme de *PVAI*.



Fonte: Dados do próprio autor

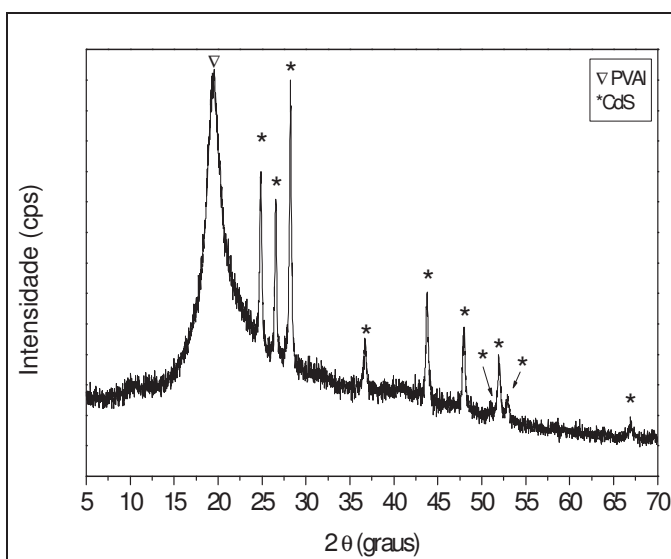
A Figura 12 mostra os resultados obtidos por *DRX* em filme do híbrido *PVAI/CdS*. Os picos em destaque no difratograma referem-se ao composto híbrido *PVAI/CdS*, em que a fase cristalina do *PVAI* puro é destacada com a figura de um triângulo invertido e a fase do semicondutor *CdS* encontra-se destacada pela figura de um asterisco. De uma forma geral, os picos atribuídos ao semicondutor são bem estreitos, uma vez que os principais picos ocorreram nos ângulos 2θ igual à (24.65°), (26.31°), (27.94°), (36.04°), (42.67°), (46.51°), (51.08°), (52.17°), (53.63°), (58.63°) e (67.11°).

Cada elemento geralmente possui na organização de sua estrutura global átomos que são característicos, específicos e únicos de cada substância cristalina. Se estes átomos estiverem arranjados como uma estrutura cristalina, o espalhamento do raio incidente torna-se periódico e o efeito da difração é observado em vários ângulos, demonstrado na forma de um difratograma. Por meio de análises utilizando software que contém um banco de dados com as informações cristalográficas básicas de compostos cristalinos, pode-se comparar ao

difratograma da amostra analisada, com essas informações confirma-se que a segunda fase presente no híbrido é o *CdS*, como era esperado.

Quando comparado às fichas *JCPDS #41-1049* do software e o difratograma obtido nos filmes do híbrido *PVAI/CdS* pode-se dizer que o sistema cristalino da referida estrutura é a wurtzita, ou seja, de forma hexagonal com parâmetros de rede iguais aos fornecidos pela referida ficha em que *a* é igual a 4.14 Å e *c* igual a 6.72 Å, respectivamente.

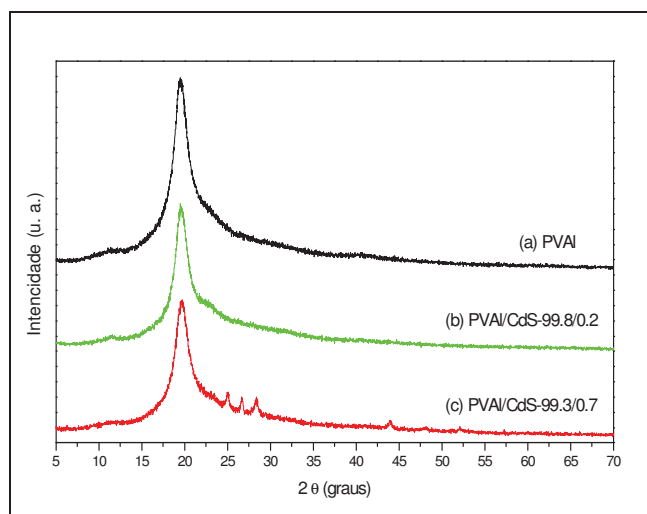
Figura 12 – Difratograma de raios - X em filmes do híbrido *PVAI/CdS* crescido pelo método hidrotérmico com alta concentração de *CdS*.



Fonte: Dados do próprio autor

A Figura 13 apresenta difratogramas obtidos por *DRX* para os filmes de *PVAI* puro e filmes do híbrido *PVAI* com diferentes concentrações de *CdS*. Observando os gráficos de *DRX* ilustrados na Figura 13 (b), pode-se constatar que a intensidade dos picos relacionados ao *CdS* diminui devido à baixa concentração, ou seja, em uma concentração muito menor que a detectada pelo instrumento de medida *DRX*.

Figura 13 – Difratoograma de raios – X. Em (a) filmes de *PVAI*, (b) híbridos de *PVAI* com 0,2% de *CdS* e (c) híbridos de *PVAI* com 0,7% de *CdS*.

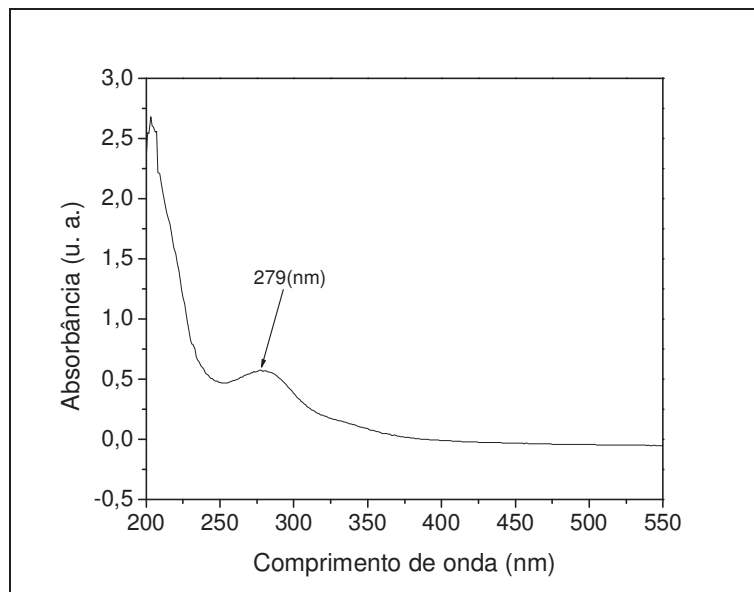


Fonte: Dados do próprio autor

Os resultados esperados no desenvolvimento do trabalho foram comprovados através dos difratogramas e comparados aos obtidos por Quian et al. e Wang et al. quando fizeram uma estimativa das dimensões das partículas. Da curva (c), na Figura 13, foi estimado o diâmetro médio das partículas usando a equação de Scherrer, respectivamente, pela equação 19 que está demonstrada no subcapítulo 3.1. O resultado mostrou uma distribuição de tamanhos que variou de (70 a 113 nm), portanto com dimensões de nanopartículas.

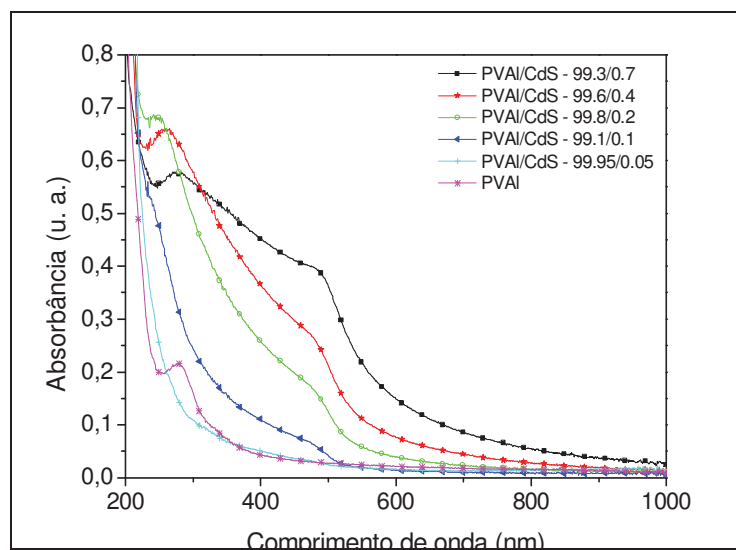
5.3 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (*UV-VIS*)

A Espectroscopia de *UV-Vis* realizada em amostra de *PVAI* puro em solução é mostrada em forma de espectros na Figura 14. Na curva pode se observar uma banda de absorção em torno de (279 nm), característico do material *PVAI*. A banda de absorção na região de (279 nm) está relacionada à vibrações das ligações entre hidrogênio e o carbono que constituem as moléculas situadas nas extremidades das cadeias (EL-KADER, 2002; MARTINS, 2006).

Figura 14 – Espectro de absorção da solução de *PVAI*.

Fonte: Dados do próprio autor

A Figura 15 ilustra o espectro de absorção de medidas realizadas na temperatura ambiente em solução do híbrido, variando as concentrações de *CdS*. Quando a concentração de partículas *CdS* está em menor quantidade que (0,1 %) presente na solução, o espectro mostra bandas de absorção não resolvidas, que pudessem ser detectadas pelo equipamento devido à baixa concentração da espécie de *CdS*.

Figura 15 – Espectro de absorção na região *UV-vis* para diferentes concentrações de *PVAI/CdS*.

Fonte: Dados do próprio autor

Comparando o espectro de absorção do *PVAL* puro com os espectros dos híbridos *PVAL/CdS*, pode-se observar uma pequena influência das partículas de *CdS* sobre o comportamento óptico do *PVAL*. Nas regiões de (279 nm), provavelmente a interação que decorre das ligações de carbono e hidrogênio ou carbono, o grupo *OH* do *PVAL*, nele há formação de regiões carregadas eletricamente que podem atrair outras partículas polares como o *CdS* com defeitos superficiais.

Para a solução híbrida contendo concentrações superiores a (0.2%) de *CdS*, observa-se a influência do tamanho das partículas, conhecido como efeito quântico, quando as partículas são menores que (100 nm). Uma banda na região de (485 nm), cuja energia ΔE é de (2.56 eV) está bem próxima ao valor da energia do “*Bulk*” que tem valor de (2.53 eV).

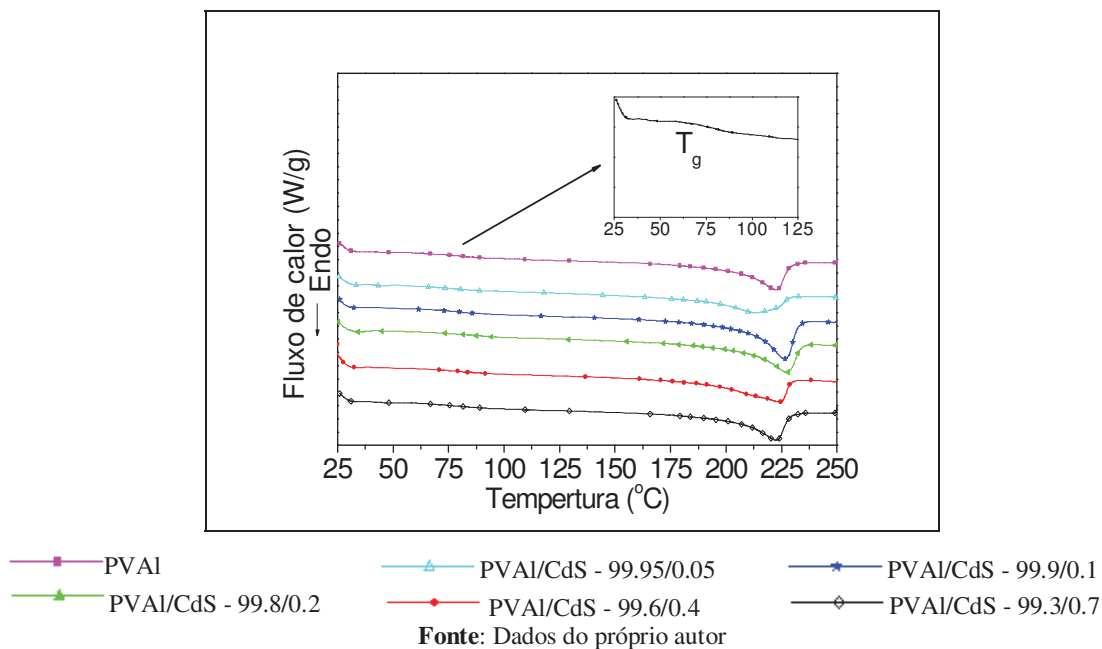
5.4 PROPRIEDADE TÉRMICA

5.4.1 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As amostras de *PVAL* puro e híbrido *PVAL/CdS* com diferentes concentrações foram preparadas em condições experimentais como descrito nos capítulos anteriores. Após serem preparadas as medidas experimentais, foram realizadas usando a técnica de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).

Os termogramas de DSC para as amostras de *PVAL* puro e o híbrido *PVAL/CdS* com diferentes concentrações de *CdS* estão ilustrados na Figura 16 e apresentaram as seguintes informações:

- Temperatura de fusão (T_m): Em todos os termogramas na Figura 16 pode-se observar um único pico de fusão que se localiza em temperaturas entre (212 a 227 °C). Para o termograma do *PVAL* puro a temperatura de fusão é de (221.52 °C) quando adicionados ao polímero a concentração de *CdS* (0.05 a 0.2 %), estas nanopartículas atuaram como um antiplastificante. Neste caso, a fusão dos cristais será controlada pela plastificação da região amorfa do polímero *PVAL*.

Figura 16 – Curva endotérmica de DSC para filmes de *PVAL* puro e do híbrido *PVAL/CdS*.

- O grau de cristalinidade (X_c) das amostras foi calculado a partir de sua entalpia de fusão H_m , em que a entalpia de fusão (H_f) estimada para o *PVAL* (100 %) cristalino. Através da relação:

$$X_c = \frac{H_m}{H_f} \quad (23)$$

Em que o valor estimado para H_f é (156 Joule(J)/grama(g)) (CANEVAROLO, 2006). Esse valor é calculado com base no peso molecular de uma unidade monomérica de *PVAL* totalmente hidrolisado.

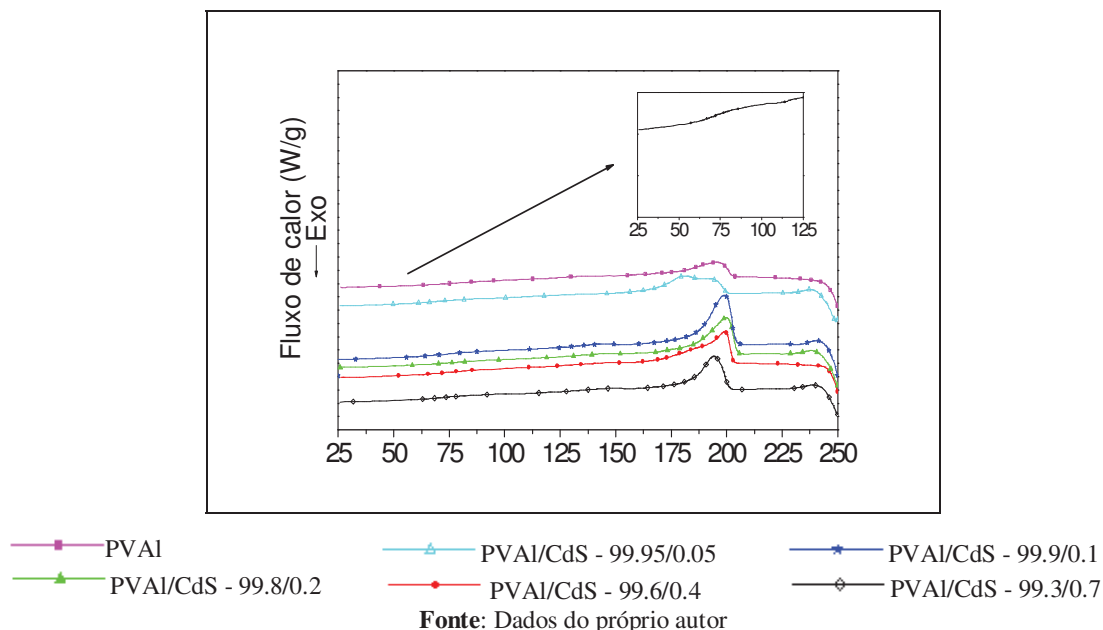
Tabela 4 - Mostra os valores para T_g , T_m , H_m e X_c dos filmes do *PVAI* e híbrido *PVAI/CdS*.

<i>Polímero</i>	T_g (°C)	T_m (°C)	H_m (J/g)	X_c (%)
PVAI	63,75	221,52	47,28	30,31
PVAI/CdS – 99.95/0.05	76,21	212,74	53,47	34,28
PVAI/CdS – 99.9/0.1	80,06	226,37	59,60	38,21
PVAI/CdS – 99.8/0.2	88,46	227,38	63,11	40,46
PVAI/CdS – 99.6/0.4	78,45	223,87	63,43	40,66
PVAI/CdS – 99.3/0.7	76,1	222,44	66,89	42,89

Fonte: Dados do próprio autor

Na Tabela 4 verifica-se que a cristalinidade aumenta com a concentração do *CdS* que pode ser atribuído a maior interação entre os grupos hidroxílicos do *PVAI* e as cargas elétricas do *CdS* que foram adicionados ao polímero.

- Os valores dos calores de fusão (H_m) dos filmes de *PVAI* puro e dos filmes do híbrido *PVAI/CdS* estão ilustrados na Tabela 4.
- A temperatura de cristalização (T_c) pode ser observada por picos ilustrados na Figura 17 sendo os valores organizados na Tabela 5. O alargamento dos picos provavelmente é devido à variação do tamanho e imperfeições dos cristais. Os valores das entalpias de cristalização H_c são demonstrados na Tabela 5.

Figura 17 – Curva Exotérmica de DSC para filmes de *PVAI* puro e do híbrido *PVAI/CdS*

- A temperatura de transição vítrea (T_g) - Essa é a temperatura máxima que o *PVAI* puro e o híbrido *PVAI/CdS* ao serem aquecidos, permite que as cadeias da fase amorfa ganhe mobilidade. Observadas nas Figuras 5.7 e 5.8 são características de um polímero semicristalino, apresentando intensidade muito baixa e valores que variam em função da concentração de *CdS* na Tabela 5.

A variação do valor da T_g está relacionado ao efeito de plastificação e antiplastificação que as partículas de *CdS* exercem sobre a região amorfa do *PVAI*. O *CdS* exerceu uma influência sobre a T_g do polímero puro agindo como plastificante quando em concentração de (0.4 a 0.7 %), aumentando a flexibilidade e maleabilidade das cadeias. Já em concentrações de (0.05 a 0.2 %), agem como um antiplastificante, tornando-o mais rígido.

Tabela 5 - Mostra os valores de T_g , T_c , H_c , para filmes do *PVAI* e híbrido *PVAI/CdS*.

<i>polímero</i>	T_g (°C)	T_c (°C)	H_c (cal/g)
PVAI	63,75	181,91	50,91
PVAI/CdS - 99.95/0.05	71,37	181,02	46,04
PVAI/CdS – 99.9/0.1	72,49	199,01	58,34
PVAI/CdS – 99.8/0.2	79,31	199,71	55,1
PVAI/CdS – 99.6/0.4	73,89	198,99	56,67
PVAI/CdS – 99.3/0.7	72,33	194,2	52,22

Fonte: Dados do próprio autor

Mesmo após realizar o tratamento térmico antes das medidas, a amostra não está completamente seca e as moléculas de água podem também influenciar como um plastificante. Essas moléculas de água se alojam entre as cadeias e diminuem a interação intermolecular entre elas, aumentando o valor da T_g .

5.5 PROPRIEDADES DIELÉTRICAS

5.5.1 Constante dielétrica real (k') em função da frequência e temperatura

As Figuras 5.9 e 5.10 ilustram curvas obtidas por Espectroscopia de Impedância da constante dielétrica real (k') em função da frequência. As medidas foram realizadas na faixa de temperaturas entre (30 a 100 °C) para os filmes do *PVAI* puro e do híbrido *PVAI* com diferentes taxa de concentração de *CdS*. Nas figuras citadas neste parágrafo estão ilustradas as curvas desta forma: a) o *PVAI* puro, b) *PVAI* com concentração de (0.05 %) de *CdS*; c) (0.1 %) de *CdS*; d) (0.2 %) de *CdS*; e) (0.4 %) de *CdS* e f) (0.7 %) de *CdS*. Observa-se nas curvas, como esperado, que o valor da constante dielétrica real (k') é maior para medidas realizadas nos filmes do *PVAI* puro, para temperaturas mais elevadas e decresce para um valor constante à medida que a frequência de oscilação do campo elétrico aumenta, comportamentos atribuídos aos mecanismos de polarização, por estes terem tempos de orientação diferentes.

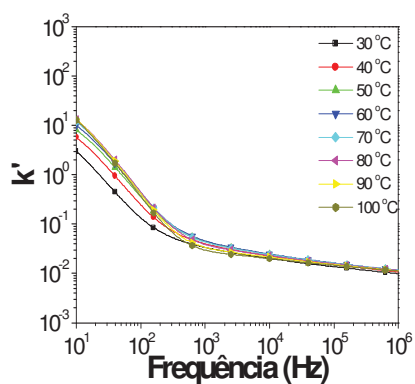
O aumento do valor da constante dielétrica real (k') em função da temperatura ocorre porque à medida que se eleva a temperatura do material, as cadeias poliméricas ganham maior

mobilidade e os mecanismos de polarização também, contribuindo assim para a polarização e para a condução elétrica. Porém, à medida que a frequência aumenta observa-se que o valor da k' em todas as temperaturas diminui esse comportamento, fator que é atribuído ao fato de os mecanismos responsáveis pela polarização não conseguirem acompanhar a frequência do campo elétrico.

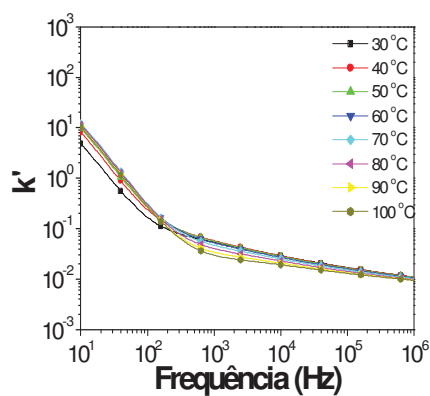
A polarização a baixas frequências ocorre em quase todos os mecanismos de polarização, em que portadores são aprisionados em interfaces híbrido/eletrodo ou amorfo/cristalino. Assim, o aumento da temperatura faz com que a mobilidade dos portadores aumente e consequentemente sejam liberados para se locomover nas interfaces, causando o aumento do valor da constante dielétrica real (k') a baixa frequência e alta temperatura.

Nas Figuras 5.9 e 5.10 foi analisado o comportamento da constante dielétrica real (k') do *PVAI* puro e do híbrido *PVAI/CdS* em função da frequência (f) e quando se aplica um campo elétrico (ac). Observando a curva da k' pode-se determinar que a frequência (f_r) delimita a frequência máxima dos processos de relaxação, sendo que em f_r também há um valor máximo da energia interna do sistema será absorvido. Quando ($f < f_r$) todos os mecanismos de polarização respondem ao campo elétrico e a polarização alcança o valor máximo com o aumento desta frequência, também há uma redução dos mecanismos de polarização que respondem ao campo, ou seja, observamos uma redução no valor da constante. Mas, quando esta frequência f é maior que f_r ($f > f_r$) apenas alguns mecanismos de polarização conseguem se orientar com o campo e o valor da k' se aproxima de um valor constante.

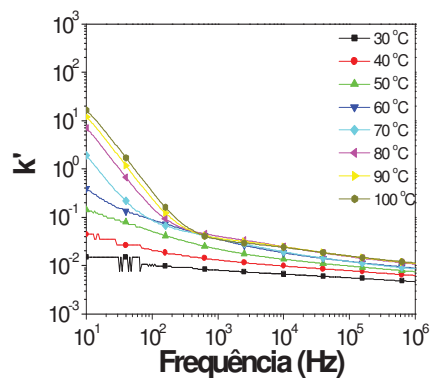
Figura 18 – Curva da constante dielétrica real (k') em função da frequência para diferentes temperaturas, onde a) PVAI puro, b) 99.95/0.05, c) 99.9/0.1



(a)



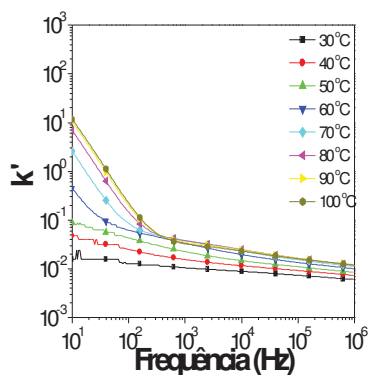
(b)



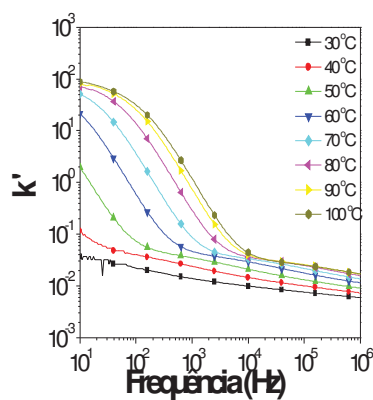
(c)

Fonte: Dados do próprio autor

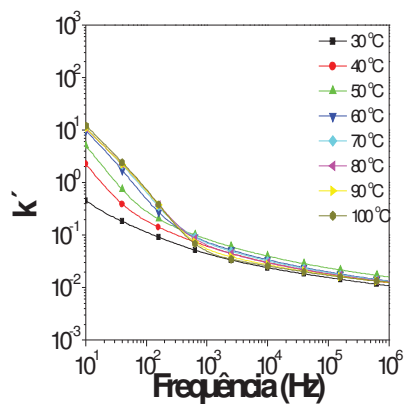
Figura 19 – Curva da constante dielétrica real (k') em função da frequência para diferentes temperaturas, onde d) 99.8/0.2, e) 99.6/0.4, f) 99.3/0.7



(d)



(e)



(f)

Fonte: Dados do próprio autor

Em relação ao comportamento do híbrido *PVAI/CdS* em função da frequência, as Figuras 5.9 e 5.10 observam a amostra b); c); d); e) e f) em relação a amostra a), o comportamento da f_r está relacionado aos mecanismos de polarização em todas as amostras. Na curva pode-se observar uma variação do valor da k' em função da f_r que está relacionada à influência da concentração das partículas, ou seja, de impurezas como o *CdS* que foram adicionadas intencionalmente ao interior do híbrido.

Essas impurezas são adicionadas ao *PVAI* puro em concentrações inicialmente baixas, o que dificulta o movimento das cadeias, no entanto, quando aumenta a concentração entre (0.05 a 0.2 %) elas atuam como um antiplastificante, dificultando a mobilidade das cadeias e tornando-as mais rígidas. Já para concentração de (0.4 a 0.7 %) ocorre uma saturação dessas impurezas *CdS* e o valor da k' aumenta para valores próximos ao *PVAI* puro, pois facilita a mobilidade das cadeias tornando-as mais flexíveis e maleáveis.

Nas Tabelas 6, 7 e 8 estão dispostos os valores da constante dielétrica real (k') para frequência de 10 Hz, 10 kHz e 10 MHz para temperaturas variando de (30 a 100 °C) para todas as amostras.

Tabela 6 - Constante dielétrica real (k') para frequência de 10 Hz.

Temperatura(°C)	PVAI	99.95/0.05	99.9/0.1	99.8/0.2	99.6/0.4	99.3/0.7
30	3,01554	4,75812	0,01506	0,01589	0,03708	0,45198
40	5,76977	8,05968	0,04414	0,04766	0,11653	2,25282
50	8,12853	9,64866	0,14124	0,08737	1,96504	4,97547
60	10,11299	11,31709	0,39725	0,45274	21,50424	9,66808
70	12,06215	11,97034	1,89006	2,61319	51,22881	10,91102
80	13,30508	11,39654	7,06215	6,9579	71,67373	10,84746
90	13,26977	10,34605	11,97917	10,40508	80,24894	10,74153
100	12,97316	10,19597	16,33121	11,71565	88,24153	12,21045

Fonte: Dados do próprio autor

Tabela 7 - Constante dielétrica (k') para frequência de 10 kHz.

Temperatura(°C)	PVAI	99.95/0.05	99.9/0.1	99.8/0.2	99.6/0.4	99.3/0.7
30	0,03375	0,0535	0,00797	0,01046	0,01385	0,04419
40	0,04011	0,05747	0,01301	0,01545	0,02383	0,06172
50	0,0447	0,05614	0,02187	0,02249	0,0349	0,08357
60	0,04583	0,05208	0,03538	0,03364	0,04656	0,07366
70	0,04322	0,04679	0,03633	0,03816	0,08633	0,07097
80	0,03877	0,04025	0,04034	0,03749	0,28972	0,06419
90	0,0339	0,0339	0,03672	0,03503	0,74047	0,05487
100	0,02966	0,02957	0,0346	0,03249	1,18008	0,04915

Fonte: Dados do próprio autor

Tabela 8 - Constante dielétrica (k') para frequência de 10 MHz.

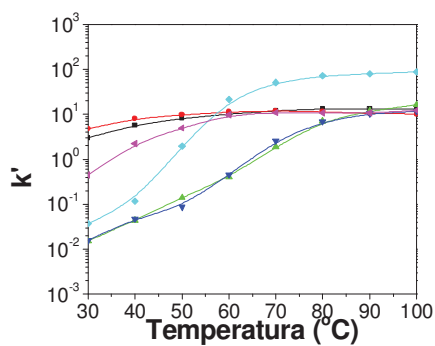
Temperatura(°C)	PVAI	99.95/0.05	99.9/0.1	99.8/0.2	99.6/0.4	99.3/0.7
30	0,00985	0,01094	0,00462	0,00603	0,00595	0,01088
40	0,01077	0,01094	0,00622	0,00729	0,00738	0,01241
50	0,01138	0,0108	0,00741	0,00846	0,00909	0,01598
60	0,01164	0,01052	0,00886	0,01002	0,01149	0,0134
70	0,01166	0,0102	0,00848	0,01115	0,0137	0,01319
80	0,01152	0,00981	0,01067	0,01182	0,01579	0,01285
90	0,01131	0,00949	0,01105	0,01203	0,01692	0,01257
100	0,01125	0,00945	0,01128	0,01204	0,01712	0,01268

Fonte: Dados do próprio autor

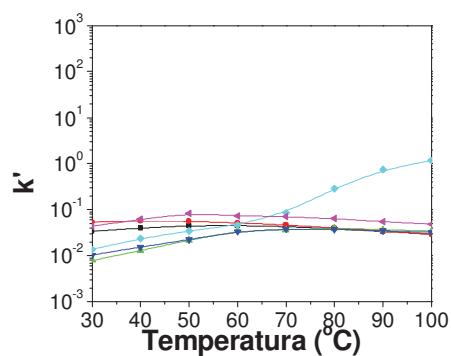
Outro fator analisado foi a influência do aumento da concentração das partículas de *CdS* na variação do valor da constante dielétrica real (k') do *PVAI*. Esses resultados esperados estão ilustrados na Figura 20 para o *PVAI* puro e para as concentrações de polímero/semicondutor de 99.95/0.05; 99.9/0.1; 99.8/0.2; 99.6/0.4 e 9.3/0.7, sendo que na Figura 20, (a) é para frequência de 10 Hz, (b) para frequência de 10 kHz e (c) para frequência de 10 MHz. Observa-se que em concentrações de 99.95/0.05; 99.3/0.7 as propriedades elétricas deste híbrido são determinadas pela fase amorfa do material e não mais pela fase cristalina do polímero, pois necessita de uma quantidade de energia menor para as moléculas se movimentarem. Quando adicionado às partículas de *CdS* em meio ao *PVAI*, estas em determinadas concentrações se alojam entre as cadeias na região amorfa do polímero, o que pode aumentar ou dificultar a mobilidade destas cadeias da região amorfa, causando variação do valor da constante dielétrica real (k').

As concentrações de 99.95/0.05 a 99.8/0.2 em peso de impurezas *CdS* em meio a matriz *PVAI* atuam como um antiplastificante, dificultando a mobilidade da cadeia e diminuindo o valor da constante para um valor menor que o valor da k' para o *PVAI* puro. Já as concentrações maiores que 99.6/0.4 a 99.3/0.7 atuam como um plastificante, aumentando o valor da k' para valor maior ou igual a k' do *PVAI* puro. Tal comportamento deve-se ao aumento de concentrações de partículas em uma determinada região, que faz com que uma nanopartícula deslize sobre a outra mais facilmente e assim aumente o valor da k' , respectivamente.

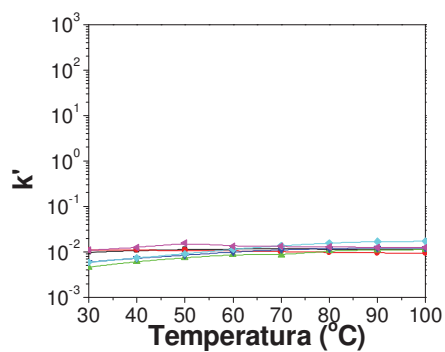
Figura 20 – Curva da constante dielétrica real (k') em função da temperatura para diferentes concentrações, onde a) 10 Hz; b) 10 kHz; e c) 10 MHz.



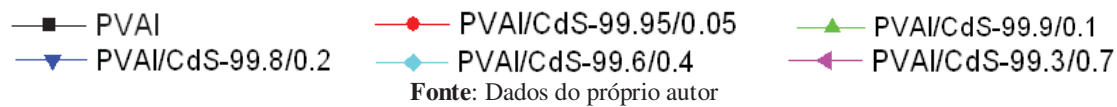
(a)



(b)



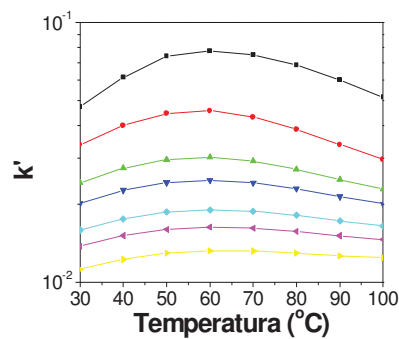
(c)



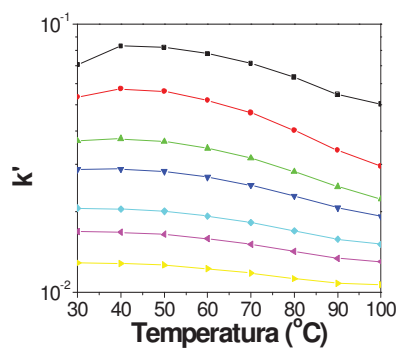
As Figuras 5.12 e 5.13 ilustram o comportamento da k' em função da temperatura para frequências de (0.4 a 10 kHz), em filmes de *PVAI* e do híbrido *PVAI/CdS*. Observa-se que a curva para o *PVAI* apresenta um largo pico em aproximadamente (50 e 70 °C), ou seja, nesta temperatura ($T_{máx}$) pode-se observar um comportamento típico dos materiais dielétricos com características polares como o *PVAI*.

Esse pico é atribuído ao aumento da mobilidade dos dipolos com o aquecimento e pela proximidade da temperatura de transição vítrea (T_g) do material polimérico. Pode-se observar também que k' varia com a temperatura e que esta variação em todos os gráficos deve-se a um processo de relaxação e que tais processos são termicamente ativados.

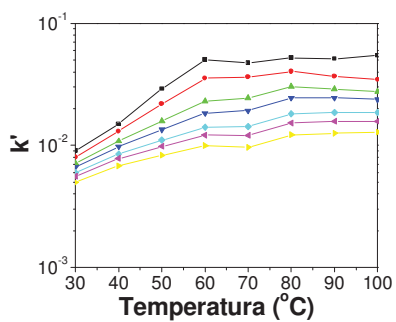
Figura 21 – Curva da constante dielétrica real (k') em função da temperatura para diferentes frequências, onde a) PVAI puro, b) 99.95/0.05, c) 99.9/0.1



(a)



(b)



(c)

—■— 0.4KHz
—◆— 40KHz

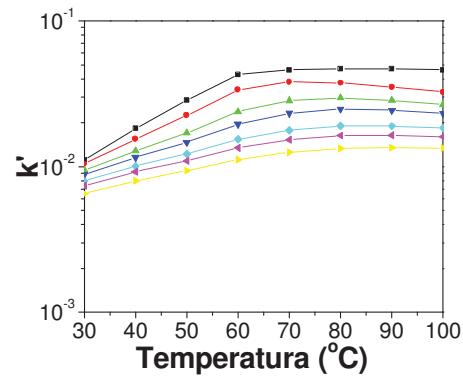
—●— 1KHz
—▼— 100KHz

—▲— 4KHz
—▶— 400KHz

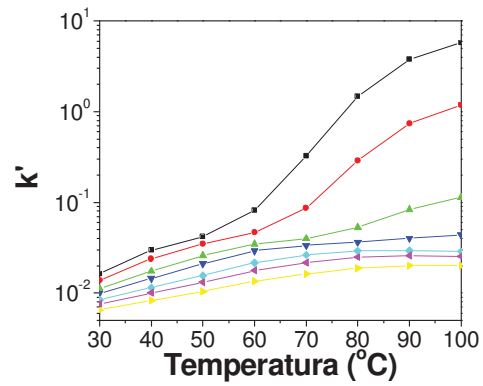
—▼— 10KHz

Fonte: Dados do próprio autor

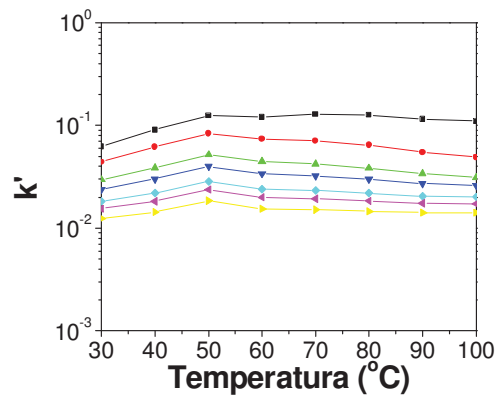
Figura 22 – Curva da constante dielétrica real (k') em função da temperatura para diferentes frequências, onde d) 99.8/0.2; e) 99.6/0.4 e f) 99.3/0.7



(d)



(e)



(f)

—■— 0.4KHz
—◆— 40KHz

—●— 1KHz
—▼— 100KHz

—▲— 4KHz
—▶— 400KHz

—▼— 10KHz

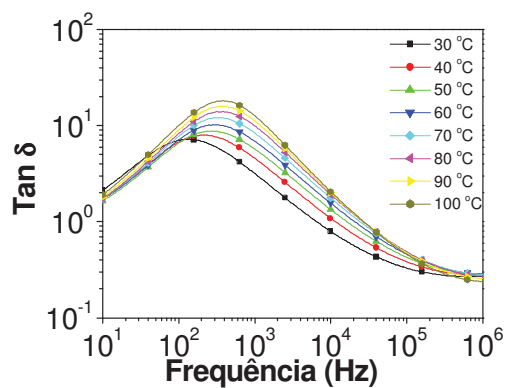
Fonte: Dados do próprio autor

Observa-se que no híbrido de *PVAL/CdS* em concentração de (0.05 %) para temperatura acima de (60 °C) ocorre o decréscimo do valor da k' , devido à agitação térmica dipolar que compete com o campo elétrico tendendo a produzir orientações aleatórias. Nas curvas pode-se perceber que a mobilidade das cadeias é reduzida, nas concentrações de (0.05 a 0.2 %) o *CdS* atua como um antiplastificante e nas concentrações de (0.4 a 0.7 %) como um plastificante.

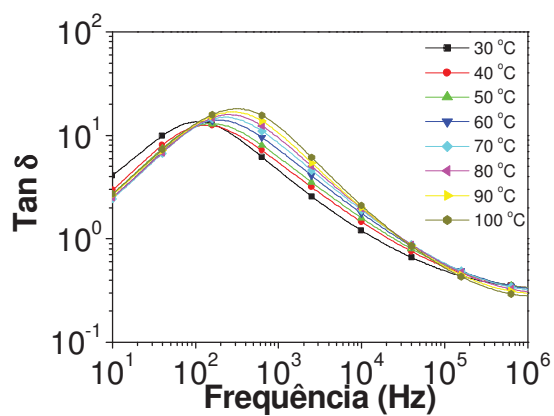
5.5.2 Fator de perda dielétrica ($\tan \delta$) em função da frequência e da temperatura.

Nas Figuras 5.14 e 5.15 são ilustrados os gráficos da tangente do ângulo de perda dielétrica versus a frequência. Um largo pico pode ser observado em quase todas as frequências e para o *PVAL* puro, também para o *PVAL* com diferentes concentrações de *CdS* que está relacionado com a perda de energia que ocorre durante os processos de polarização. O valor de máximos se desloca para valores maiores da temperatura, o que sugere ser um processo termicamente estimulado devido à distribuição de tempo de relaxação que é estimulado com as variações do valor da temperatura.

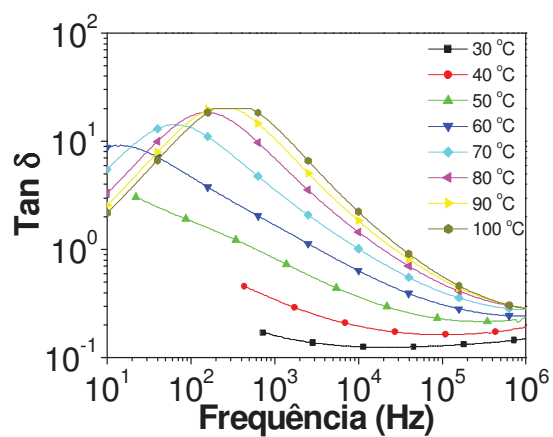
Figura 23 – Curva de $\tan \delta$ em função da frequência para diferentes temperaturas, onde a) PVAI puro e o híbrido PVAI/CdS em: b) 99.95/0.05; c) 99.9/0.1.



(a)



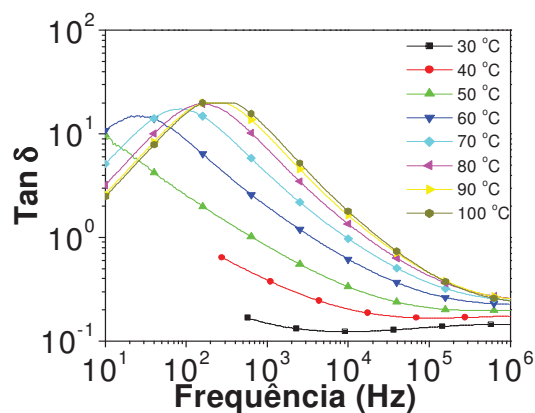
(b)



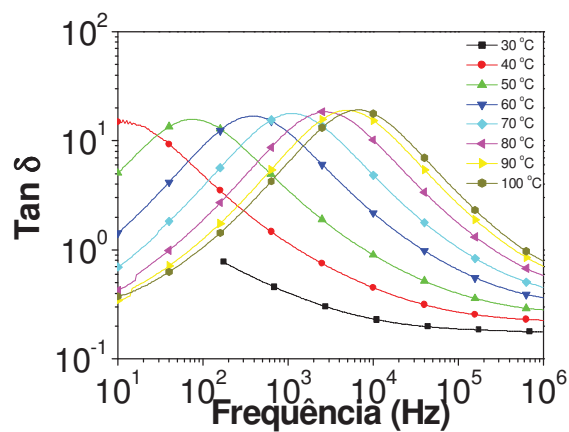
(c)

Fonte: Dados do próprio autor

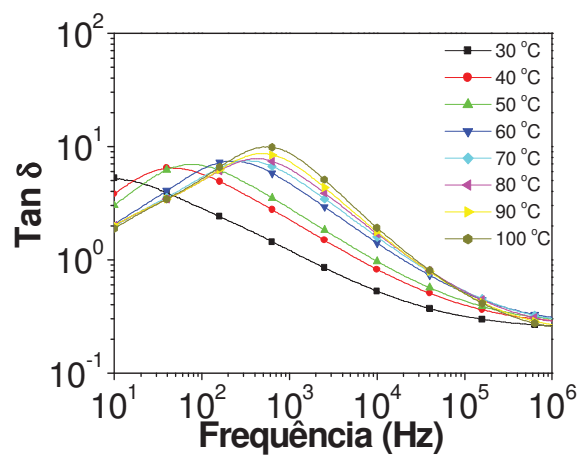
Figura 24 – Curva de $\tan \delta$ em função da frequência para diferentes temperaturas e a concentração do híbrido PVAI/CdS é: d) 99.8/0.2; e) 99.6/0.4 e f) 99.3/0.7.



(d)



(e)



(f)

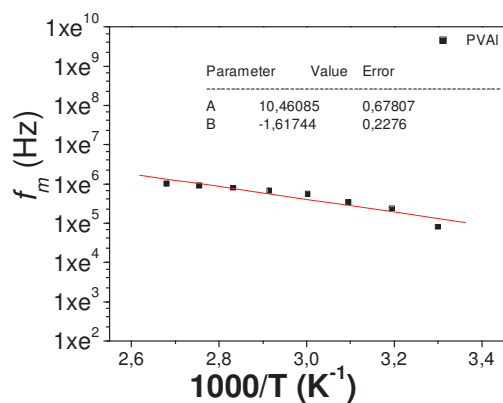
Fonte: Dados do próprio autor

As Figuras 5.14 e 5.15 mostram os gráficos do fator de perda dielétrica em função da frequência para várias temperaturas e os gráficos na Figura 25 e 5.17 mostram as curvas que foram obtidas a partir das frequências dos máximos da perda dielétrica em função do inverso da temperatura como mostra a Equação de Arrhenius no subcapítulo 2.5.3 a Figura (a) mostra o *PVAI* puro e na sequência b), c), d) e) e f) o polímero *PVAI* com diferente concentração de *CdS*.

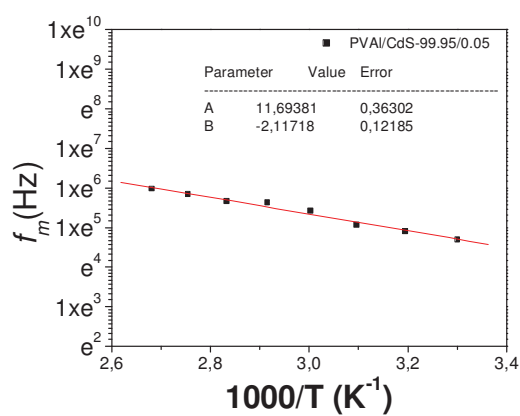
Para melhor entender o efeito da mobilidade molecular em função da variação da temperatura e frequência realizamos estudos em termos da energia de ativação molecular.

Através de um gráfico de $\ln$ da frequência (f_m) versus $1000/T$ (temperatura) mostrado na Figura 4.14, foram calculadas as energias de ativação de cada amostra, sendo (0.139 eV); (0.182 eV); (0.587 eV); (0.580 eV); (0.579 eV) e (0.383 eV) para (0.05 %); (0.1 %); (0.2 %); (0.4 %) e (0.7 %) de *CdS*, respectivamente.

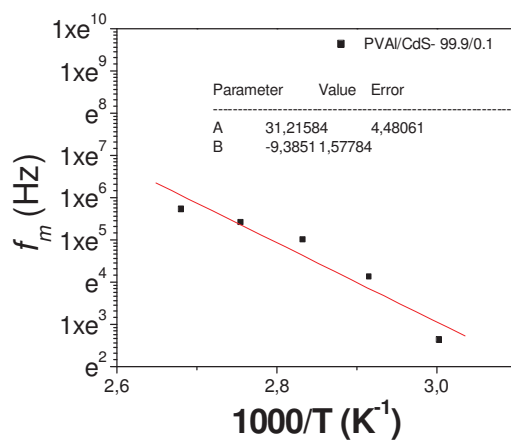
Figura 25 – Curva da variação da frequência em função de $1000/T$, onde: a) *PVAI* puro, e o híbrido *PVAI/CdS* b) 99.95/0.05; c) 99.9/0.1



(a)



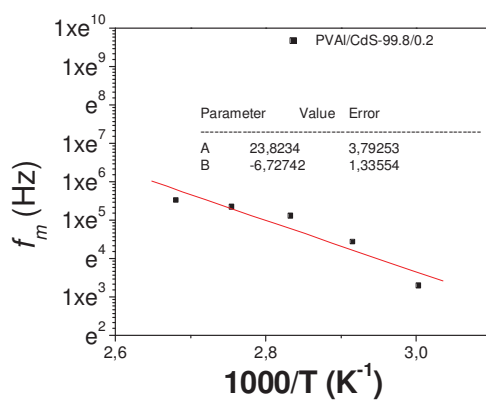
(b)



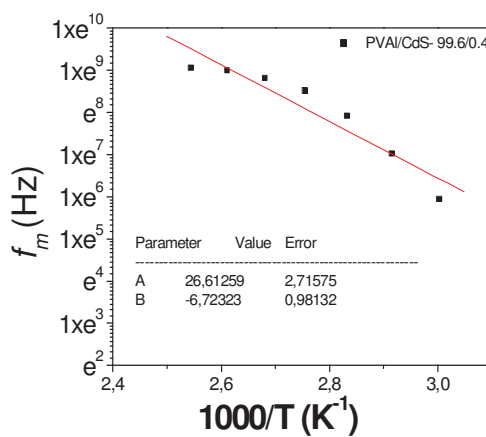
(c)

Fonte: Dados do próprio autor

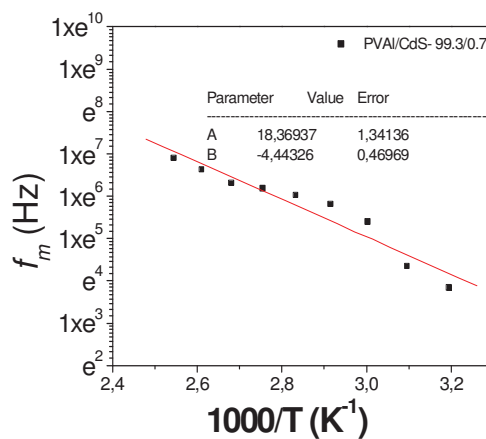
Figura 26 – Curva da variação da frequência em função de $1000/T$, o híbrido *PVAI/CdS* é: d) 99.8/0.2; e) 99.6/0.4 e f) 99.3/0.7.



(d)



(e)

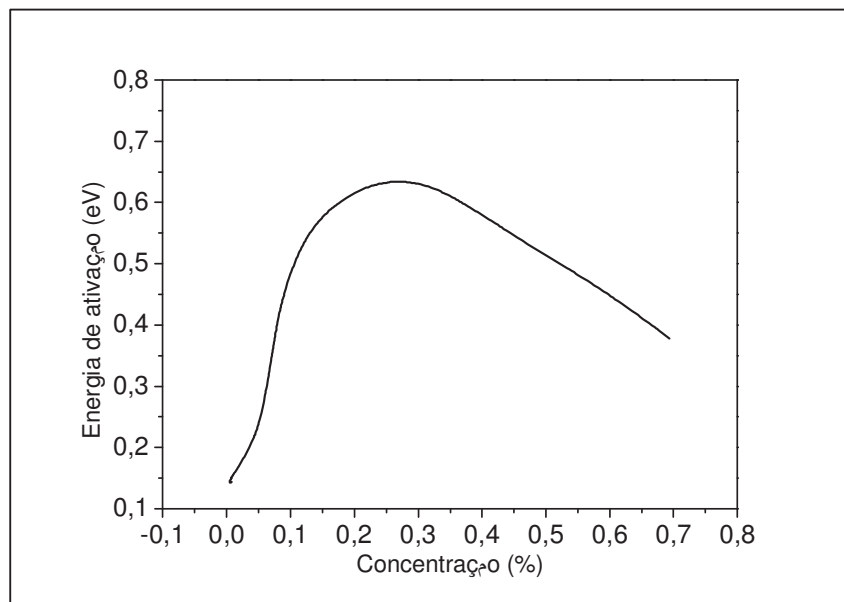


(f)

Fonte: Dados do próprio autor

A diferença entre os valores das energias de ativação está relacionada às interações entre a região amorfa e as partículas de *CdS*. Até a concentração de aproximadamente (0.3 %) de *CdS* as partículas que se alojam nos espaços vazios entre as cadeias na região amorfa atuam como um antiplastificante, como já mencionado.

Figura 27 – Curva da variação da energia de ativação em função da concentração de *CdS*.



Fonte: Dados do próprio autor

A curva da Figura 27 evidencia o comportamento da referida energia de ativação em função da concentração de *CdS* nas amostras. Pode ser observado que para a concentração de *CdS* próxima de (0.3 %) a energia de ativação aumenta, passa por um máximo valor e então decresce confirmando os resultados esperados inicialmente para a constante elétrica real.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÃO

O método “hidrotérmico in situ” mostrou ser eficiente na síntese do híbrido *PVAI/CdS*. Os filmes do híbrido feitos pelo método “casting”, apresentaram espessuras que variaram entre (20 a 100 μm) e apresentaram uma distribuição homogênea das partículas em seu volume.

Através de comparações entre a amostra padrão dos bancos de dados *JCPDS* do software conclui-se que amostra satisfaz o padrão difratométrico do sulfeto cádmio (*CdS*), apresentando um sistema cristalino hexagonal. A partir dos cálculos e usando a equação de Scherrer conclui-se também que as partículas são esféricas e o seu diâmetro médio variou de (70 a 113 nm).

Concluiu-se por meio dos espectros de *UV-vis* que as nanopartículas de sulfeto de cádmio (*CdS*) exercem influência sobre o *PVAI* puro nas menores concentrações. Os espectros mostram, em concentrações mais elevadas, um deslocamento na banda de absorção característica do *CdS* e também confirmam o efeito quântico provocado pelo tamanho reduzido do cristal ($x < 100$ nm), com um pequeno deslocamento para comprimento de ondas menores que o característico comparado ao seu estado “*Bulk*”.

As medidas da T_g realizadas por Calorimetria Diferencial Exploratória (*DSC*) mostraram que as concentrações de *CdS* utilizadas neste trabalho influenciaram no valor da T_g das amostras e também na capacidade de cristalização do polímero. Os cristais de semiconductor dificultam a organização das cadeias do *PVAI* na região amorfa do polímero, já que as nanopartículas de *CdS* se alojam entre as cadeias desordenadas.

Concluiu-se também que a variação do valor da T_g pode estar relacionado à presença das partículas de *CdS* que se alojam entre as cadeias na região amorfa do polímero. Para concentrações até (0.3 %) as partículas provocam um aumento nas interações entre as moléculas diminuindo a mobilidade molecular, ou seja, elas funcionam como um antiplastificante. Acima de (0.3 %) as partículas atuam como plastificante aumentando a mobilidade das macromoléculas diminuindo o valor da T_g .

Com as medidas de impedância também foi avaliado o comportamento da constante dielétrica real (k') em função da frequência e da temperatura. Os gráficos de impedância mostraram que os filmes do *PVAI* puro e híbrido *PVAI/CdS* possuem o mesmo comportamento nos processos de relaxação. Com a adição *CdS* ao *PVAI* pode-se observar que

ocorre um deslocamento dos picos, sugerindo que os processos de relaxação são termicamente ativados.

Também foram realizados estudos do fator de perda dielétrica ($\tan \delta$) em função de diferentes temperaturas e frequências. Devido à dificuldade de análises dos gráficos da tangente do ângulo de perda em função da temperatura, a opção foi analisar a fator de perda dielétrica ($\tan \delta$) em função da frequência. Pode-se concluir que existe uma distribuição do processo de relaxação do dielétrico ao longo da frequência, mas em uma determinada frequência (f_r) onde a mobilidade das cadeias e dipolos é máxima, apresentou um pico máximo, ocorre também a perda máxima de energia que foi dissipada pelo meio em forma de calor ou energia mecânica.

6.1 PLANO DE CONTINUIDADE DO TRABALHO

Torna-se necessário o estudo mais aprofundado da morfologia do *CdS* e do híbrido *PVAI/CdS*, devido à estrutura de nanopartícula e à necessidade de análises microscópicas por técnicas de Microscópio Eletrônico de Varredura de Emissão de Campo (FEG-SEM) e o equipamento necessário a realizar as medidas não serem disponibilizados no Departamento de Física e Química do Campus de Ilha Solteira, por isso priorizou-se utilizar técnicas com equipamentos disponíveis no departamento, também para evidenciar o trabalho com as análises dielétricas para uma possível aplicação em células fotovoltaicas.

Diante desse panorama, visa-se realizar o estudo do comportamento dos resultados experimentais obtidos para a constante dielétrica real (k') e do fator de perdas dielétricas ($\tan \delta$) aplicando-os em modelos teóricos já existentes, para desse modo, analisar os mecanismos de polarização que podem dar uma contribuição à constante dielétrica.

REFERÊNCIAS

- ALFREY, T.; GURNEE, E. F. **Polímeros orgânicos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1971. 133p.
- ALVARENGA, D. R. **Semicondutores cerâmicos**: um estudo estrutural de filmes espessos de CdS. 2006. 81 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo horizonte, 2006.
- ALVES, O. L. **Caracterização de catalisadores por UV_VIS DRS**. Campinas: Unicamp/Laboratório de Química do Estado Sólido, 2010. Disponível em: <<http://lqes.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: 28 maio 2010.
- ANTOLINI, F. et al. Formation of II-VI nanocrystals in polymeric matrix: thermolytic synthesis and structural characterization. **Crystal Research and Technology**, Brindisi, v. 40, n. 10-11, p. 948-954, 2005.
- ANTUNES, R. **Bioquímica/ bioquímica I prática**: introdução teórica (espectrofotometria). Açores: Universidade dos Açores, 2010. Disponível em: <http://www.uac.pt/~anaseca/pdf_bioquimica/introd_espectrof.pdf>. Acesso em: 21 maio 2010.
- ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. Poli (álcool vinílico) modificado com cadeias hidrocarbônicas: avaliação do balanço hidrófilo/Lipófilo. **Polímeros: ciência e tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 4, p. 174-181, 2001.
- BARSOUKOV, E. ;MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 583 p.
- BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. Os polimorfos de carbonato de cálcio: uma síntese fácil de aragonita. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 178-180, 2008.
- BHARGAV, P. B. et al. Electrical conduction and dielectric relaxation phenomena of PVA based polymer electrolyte films. **Journal of Macromolecular Science, part A**, Tirupati, v. 47, n. 2, p. 131-137, 2009.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-X em cristais**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2010. Disponível em: <<http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download/apostila.pdf>>. Acesso em: 01 mar. 2010.
- BOAS, G. Startups to watch in 2010. **Photonics Spectra**, Pittsfield, p. 35-36, jan. 2010. Disponível em <<http://www.daylightsolutions.com/assets/003/5252.pdf>>. Acesso em: 13 maio 2010.
- BRANCO, P. M. **Dicionário de mineralogia e gemologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008. 608 p.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 556 p.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogo e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006. 275 p.

CANTO, E.; PERUZZO, T. Qual é o polímero do vidro laminado dos veículos? Poliálcool com ligação cruzada de acetal é o escolhido pra essa aplicação. In: CANTO, E. L. **Química na abordagem do cotidiano**. São Paulo: Moderna, 2009. Disponível em: <<http://www.moderna.com.br/didaticos/em/quimica/cotidiano/boletins/026.pdf>>. Acesso em: 27 abr. 2010.

CHINAGLIA, D. L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Rio Claro, v. 30, n. 4, p. 4504, 2008.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001. 661 p.

EL-KADER, K. A. M. A. et al. Effect of the molecular weights on the optical and mechanical properties of poly(vinyl alcohol) films. **Polymer Testing**, Ismailia, v. 21, n. 7, p. 847-850, 2002.

EL-SHAHAWY, M. A.; ELKHOLY, M. M. Dielectric properties of cobalt-doped poly (vinyl alcohol). **European Polymer Journal**, Great Britain, v. 30, n. 2, p. 259-263, 1994.

ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégia de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.

FRANCH-MARIN, P.; TUNNICLIFFE D. L.; DAS-GUPTA, D. K. Dielectric properties and spatial distribution of polarization of ceramic + polymer composite sensors. **Materials Research Innovations**, Berlin, v. 4, n. p. 334-339, 2001.

GANGOPADHYAY, R.; AMITABHA, D.; GHOSH, G. Polyaniline-poly(alcohol) conducting composite: material with easy processability and novel application potential. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 123, n. 1, p. 21-31, 2001.

GONÇALVES, R. N. et al. Estudo da deposição química de filmes-finos de sulfeto de cádmio (CdS). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2005, Campinas. **Anais...** Campinas: Ed. da Unicamp, 2005. p 1-6.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, São Paulo, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânico: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

LIMA, C. R. P. **Recozimento de filmes fino de Sulfeto de cádmio**. 1997. 48 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006, 573 p.

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Edgard Blucher, 1985. 103 p.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros**, São Carlos, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MARINHO, J. D. **Macromolécula e polímeros**. Ilha Solteira: Manole, 2005. 506 p.

MARTINS, E. A. J. **Síntese e caracterização de sulfetos metálicos em baixas temperaturas por reação sólido-sólido utilizando-se gerador de sulfeto**. 2002. 96 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

MARTINS, M. **Biossensores de colesterol baseados no sistema poli (álcool vinílico) /ftalocianina**. 2006. 162 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Materiais para Engenharia) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2006.

MULLAUGH, K. M.; LUTHER, G. W. Espectroscopic determination of size of cadmium sulfide nanoparticles formed under environmentally relevant conditions. **Journal of Environmental Monitoring**, North Carolina, v. 12, p. 890-897, 2010.

MURA, J. **Espectroscopia de lente térmica e técnica convencionais aplicada no estudo de biopolímeros e do PVA em função da temperatura**. 2005. 196 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

MUSSOI, F. L. R. **Sinais senoidais: tensão e corrente alternada**. Florianópolis: CEFET/SC-Gerência Educacional de Eletrônica, 2006. v. 3.

POMPEI, R. C. S. **Estudo do processo de deposição química de filmes finos de Sulfeto de cádmio**. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

PORST, A. **Semicondutores**. São Paulo: Edgard Blucher, 1976. 191 p.

SANCHEZ, C. et al. Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks. **Chemistry of Materials**, Paris, v. 13, n. 10, p. 3061-3083, 2001.

QIAN, X. F. et al. Polymer-inorganic nanocomposites prepared by hydrothermal method: PVA/ZnS, PVA/CdS, preparation and characterization. **Journal of Materials Science Letters**, London, v. 19, p. 2235-2237, 2000.

RAMOS, A. **Desenvolvimento do método do circuito equivalente para análise numérica de processos elétricos em tecidos biológicos**. 2008. 146 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

REITZ, J. R.; MILFORD, J. F.; CHRISTY, R. W. **Fundamentos da teoria eletromagnética**. 9. ed. Rio de Janeiro: Campus, 1982.

ROBERT, R.; KOWALSKI E. L.; GOMES, D. M. Corrente de absorção e reabsorção em dielétricos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 3307, 2008.

RUSSELL, J. B. **Química geral**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1994.

SANTOS, F. L. **Polímeros condutores**. Recife: Universidade Católica do Pernambuco, 2010. Disponível em: <<http://www.unicap.br/Chico/polimeros1.htm>>. Acesso em: 20 maio 2010.

SANTOS, D. J.; BARBOSA, L. B.; MACEDO, Z. S. Caracterização elétrica e dielétrica do sistema policristalino $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. **Scientia Plena**, Sergipe, v. 5, n. 5, p. 1-7, 2009

SEO, J. H. et al. Organic thin film transistors with polyvinyl alcohol treated dielectric surface. **Semiconductor Science and Technology**, Daejeon, v. 22, n. 9, p. 1039-1043, 2007.

SILVA, M. J. **Preparação e caracterização elétrica do compósito de poliuretano/negro de fumo**. 2009. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

SILVEIRA, J. B. **Preparação e caracterização de resina epóxi transparente dopada com nanoestruturas semicondutoras de CdS**. 2009. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

SOUZA, P. H. O. **Comportamento elétrico da blenda polialcoolvinílico/polianilina**. 2004. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Materiais para a Engenharia) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2004.

THOMAS, M. J. K. **Ultraviolet and visible spectroscopy**. 2. ed. England: Analytical Chemistry by Open Learning, 1996. 227 p.

TOMCZAK, N. et al. Designer polymer- quantum dot architectures. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 34, p. 393-430, 2009.

WANG, H. et al. Synthesis and Characterization of CdS/PVA nanocomposite films. **Applied Surface Science**, Wuhan, v. 253, n. 20, p. 8495-8499, 2007.

YANG, C. C. et al. Quaternized poly(vinyl alcohol)/alumina composite polymer membranes for alkaline direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, Taipei, v. 195, n. 8, p. 2212-2219, 2010.