

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

CARLOS YAGO PEREIRA BATISTA

COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE PVA/PVDF/Li E CERÂMICO DE
 $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Ba}(\text{TiO}_3)_2$ COM ALTO POTENCIAL EM APLICAÇÕES ENERGÉTICAS.

MANAUS

2023

CARLOS YAGO PEREIRA BATISTA

COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE PVA/PVDF/Li E CERÂMICO DE
 $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Ba}(\text{TiO}_3)_2$ COM ALTO POTENCIAL EM APLICAÇÕES ENERGÉTICAS.

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas.

Orientador: Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz

Coorientadora: Profa. Dra. Lianet Aguilera Dominguez

MANAUS

2023

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

B333c Batista, Carlos Yago Pereira
Compósitos poliméricos de PVA/PVDF/Li e cerâmico de $\text{Bi}_0,5\text{Na}_0,5\text{Ba}(\text{TiO}_3)_2$ com alto potencial em aplicações energéticas / Carlos Yago Pereira Batista . 2023
79 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Yurimiler Leyet Ruiz
Coorientadora: Lianet Aguilera Dominguez
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. PVA - poli(álcool vinílico). 2. PVDF - poli(fluoreto de vinilideno) .
3. Eletrólitos. 4. BNT - titanato de sódio e bismuto . 5.
Ciprofloxacina. I. Ruiz, Yurimiler Leyet. II. Universidade Federal do
Amazonas III. Título

Aos meus pais, Rosano Paulo Reis Batista e Leomar Mendonça Pereira por todo amor, paciência e dedicação, por sempre incentivarem minhas escolhas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por minha vida, pelas oportunidades que Ele me proporciona e pelas pessoas que coloca em minha trajetória.

À minha família, por todo apoio, amor e carinho, em especial às minhas avós Maria Raimunda Mendonça Tavares, Maria do Perpetuo Socorro Reis Batista e Maria da Conceição Neves Reis.

Ao meu orientador e coorientadora, Dr. Yurimiler Leyet e Dra. Lianet Aguilar, pelo incentivo, apoio, amizade e por todas as oportunidades e ensinamentos que me proporcionaram durante a experiência do mestrado.

Aos colegas e amigos do grupo de pesquisa LPMAT (UFAM) Juliana Pereira da Silva, Yan Matheus, Rodrigo Lavareda, Jadson, Ana Paula, Elton Ribeiro, Letícia Alves e Salomão Costa por proporcionaram um ambiente de trabalho amigável, de cooperação e compartilhamento de informações.

Aos amigos Paulo Vinícius Silva Brilhante, Kevin Patrick Cavero Hage e Camila Correa da Silva pelo incentivo e força durante o curso.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas – FAPEAM pelo incentivo financeiro e suporte no desenvolvimento do trabalho.

Ao programa PPGCEM (UFAM) pela oportunidade do mestrado e suporte prestado.

À UFAM e ao Departamento de Engenharia de Materiais pela infraestrutura e liberação para realização do mestrado.

“O que vale na vida não é o ponto de partida e sim a caminhada. Caminhando e semeando, no fim, terás o que colher.”

Cora Coralina

RESUMO

Este trabalho apresenta uma abordagem sobre compósitos poliméricos e cerâmicos com alto potencial para uso em aplicações energéticas. Constitui-se de um estudo sobre compósitos poliméricos de poli (álcool vinílico) /poli (fluoreto de vinilideno) – PVA/PVDF dopados com lítio para possíveis aplicações como eletrólitos sólidos e compósitos cerâmicos na forma de filmes finos de $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Ba}(\text{TiO}_3)_2$ para aplicações eletrocatalíticas voltadas para degradação de moléculas orgânicas de ciprofloxacina. É realizado um estudo sobre as propriedades elétricas, térmicas, morfológicas, eletrocatalíticas e estruturais por meio das técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC), espectroscopia Raman e Microscopia de Força Atômica (AFM). Foi possível verificar que o aumento do conteúdo de PVA no compósito PVA/PVDF/Li favorece a redução da resistência elétrica. O DRX revelou que houve a formação do PVA e as fases α e β do PVDF com picos característicos do PVDF centrados em $2\theta = 18,3^\circ$, $2\theta = 19,9^\circ$, $2\theta = 26,06^\circ$ e do PVA em $2\theta = 19,6^\circ$ e $22,3^\circ$. O FTIR confirmou a coexistência das fases α –PVDF e β –PVDF. A EIC revelou uma redução da resistência elétrica com o aumento do conteúdo de PVA. A amostra com 75%PVA25%PVDF1% Li apresentou o menor valor ($1,3 \times 10^5 \Omega$) de resistência elétrica. Para as aplicações eletrocatalíticas, o DRX revelou que os filmes finos de BNT-BT recozidos mostraram uma orientação preferencial leve (001), e os tamanhos dos cristalitos aumentaram com a temperatura de recozimento de 14,76 para 27,88 nm e que os eletrodos fabricados com nossos filmes finos BNT-BT revelaram um excelente desempenho eletrocatalítico. No entanto, a degradação total das moléculas de ciprofloxacina foi observada apenas para o eletrodo obtido a 600°C após 60 min de eletrólise, o que é atribuído a uma combinação das propriedades estruturais e morfológicas que atuam juntas potencializando a atividade eletrocatalítica. Os resultados revelaram que os compósitos poliméricos e cerâmicos são materiais potenciais para uso em aplicações energéticas.

Palavras-chave: PVA, PVDF, eletrólitos, BNT, ciprofloxacina.

ABSTRACT

This work presents an approach to polymeric and ceramic composites with high potential for use in energy applications. It consists of a study on polymeric composites of poly (vinyl alcohol)/poly (vinylidene fluoride) – PVA/PVDF doped with lithium for possible applications as solid electrolytes and ceramic composites in the form of thin films of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ba}(\text{TiO}_3)_2$ for electrocatalytic applications aimed at the degradation of organic ciprofloxacin molecules. A study is carried out on the electrical, thermal, morphological, electrocatalytic and structural properties using the techniques of X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetry (TG), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Complex Impedance Spectroscopy (EIC), Raman spectroscopy and Atomic Force Microscopy (AFM). It was possible to verify that the increase in PVA content in the PVA/PVDF/Li composite favors the reduction of electrical resistance. XRD revealed that there was the formation of PVA and the α and β phases of PVDF with characteristic peaks of PVDF centered at $2\theta = 18.3^\circ$, $2\theta = 19.9^\circ$, $2\theta = 38.4^\circ$ and PVA at $2\theta = 19.6^\circ$ and 22.3° . FTIR confirmed the coexistence of the α -PVDF and β -PVDF phases. EIC revealed a reduction in electrical resistance with increasing PVA content. The sample with 75%PVA25%PVDF1% Li presented the lowest value ($1.3 \times 10^5 \Omega$) of electrical resistance. For electrocatalytic applications, XRD revealed that the annealed BNT-BT thin films showed a preferential light (001) orientation, and the crystallite sizes increased with annealing temperature from 14.76 to 27.88 nm and that the electrodes fabricated with our BNT-BT thin films revealed excellent electrocatalytic performance. However, the total degradation of ciprofloxacin molecules was observed only for the electrode obtained at 600°C after 60 min of electrolysis, which is attributed to a combination of structural and morphological properties that act together to enhance electrocatalytic activity. The results revealed that polymer and ceramic composites are potential materials for use in energy applications.

Key-words: PVA, PVDF, electrolytes, BNT, ciprofloxacin.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. OBJETIVOS.....	12
2.1. Objetivo Geral.....	12
2.2. Objetivos específicos.....	12
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
3.1. Eletrólitos Sólidos.....	13
3.1.1. Eletrólitos Cerâmicos Inorgânicos.....	14
3.1.2. Eletrólitos Poliméricos.....	14
3.1.3. Mecanismos de Condução.....	14
3.2. Poli(álcool vinílico) – PVA.....	15
3.3. Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF.....	19
3.3.1. Fase α	21
3.3.2. Fase β	22
3.3.3. Fase γ	22
3.3.4. Fase δ	23
3.4. Solvente NMP.....	23
3.5. Blendas Poliméricas.....	25
3.5.1. Blendas de PVA/PVDF.....	26
3.6. $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$	29
3.6.1. Características Estruturais.....	30
3.7. Sol Gel.....	31
3.7.1. Síntese Sol Gel.....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1. Síntese dos compósitos poliméricos PVA/PVDF/Li.....	34
4.1.1. Preparo da solução de PVDF.....	35
4.1.2. Preparo da solução de PVA e adição do sal de lítio.....	35
4.1.3. Mistura PVA/PVdF/Li.....	35

4.1.4.	Deposição e secagem	36
4.2.	Síntese dos compósitos cerâmicos de BNT-BT	37
4.2.1.	Preparação da solução precursora	37
4.2.2.	Deposição dos filmes finos	37
4.2.3.	Experimentos Eletrocatalíticos.....	38
4.2.3.1.	Materiais.....	38
4.3.	Caracterizações	38
4.3.1.	Difração de Raios – X.....	38
4.3.2.	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	38
4.3.3.	Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	38
4.3.4.	Espectroscopia de Impedância Complexa	39
4.3.5.	Espectroscopia Raman/Micro-Raman	39
4.3.6.	Microscopia de Força Atômica - AFM.....	39
4.3.7.	Espectros UV-Vis.....	40
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1.	Compósitos Poliméricos PVA/PVDF/Li	40
5.1.1.	Difração de raios – X	40
5.1.2.	Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	42
5.1.3.	Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	44
5.1.4.	Espectroscopia de Impedância Complexa	48
5.2.	Compósitos cerâmicos de BNT-BT	53
5.2.1.	Difração de Raios-X (DRX).....	53
5.2.2.	Espectroscopia Raman.....	55
5.2.3.	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	59
5.2.4.	Desempenho eletrocatalítico das superfícies de filmes finos	61
6.	CONCLUSÃO	63
7.	Participações e Publicações	64
8.	REFERÊNCIAS	65

1. INTRODUÇÃO

Materiais compósitos poliméricos e cerâmicos tem sido desenvolvidos para aplicações sustentáveis e energéticas nos últimos anos visando suprir o rápido desenvolvimento da indústria e da população global e frear à escassez de energia e a poluição. Por esse motivo, pesquisadores tem buscados novas formas de combinações de materiais que resultem em alta eficiência energética. ^[01,02] Nesse sentido, este trabalho propõe o uso de materiais compósitos para aplicações em eletrólitos sólidos para dispositivos de armazenamento de energia e para dispositivos eletrocatalíticos visando a limpeza do meio ambiente por meio de uso energético.

Por isso, nas últimas décadas com o advento de novos dispositivos eletrônicos e a crescente demanda energética levaram pesquisadores a encontrar novas fontes de armazenamento de energia. ^[01] Desde então, as baterias de íon de Li (LIBs) ganharam uma atenção especial por possuírem alta densidade de energia, potência, longo ciclo de vida e alta segurança. ^[02,03,06] As LIBs são usadas atualmente em diversos dispositivos portáteis, desde notebook a telefones celulares até em aplicações que requerem maiores capacidades energéticas como veículos elétricos e para armazenamento de energia eólica em redes inteligentes. ^[03,04]

Um dos componentes da bateria é o eletrólito, que pode ser sólido ou líquido, o primeiro fornece vantagens em relação aos eletrólitos líquidos, pois possuem maiores densidade de energia, estabilidade química e segurança, além de fácil fabricação e ampla janela de operação de trabalho. ^[05] Os eletrólitos sólidos são classificados em inorgânicos e poliméricos, porém, trabalhos reportados na literatura revelam que apesar de os eletrólitos inorgânicos possuírem alta condutividade elétrica a temperatura ambiente, apresentam baixa estabilidade ao interagir com água e ar. ^[06]

Em comparação com os eletrólitos sólidos inorgânicos, os eletrólitos sólidos poliméricos possuem vantagens consideráveis como maior compatibilidade interfacial com eletrodos de lítio, facilidade de processamento, custo-benefício viável e podem ser flexíveis, facilitando seu uso em diversas configurações de baterias e se conformando fisicamente melhor entre os eletrodos, sendo mais adequado para a produção em massa. ^{[05],[06]} Dessa forma, esse tipo de eletrólito tem recebido

bastante atenção na última década, sendo realizado diversos estudos para o aprimoramento de sua fabricação, propriedades elétricas e mecânicas, mostrando melhor perspectiva de desenvolvimento.

Muitos desses estudos voltados aos eletrólitos poliméricos tem sido focado na potencialização de suas propriedades, como o aumento da condutividade iônica à temperatura ambiente.^[07] Uma das formas de alcançar uma condutividade iônica alta é realizando uma mistura polimérica adicionando sais condutores, pois a mistura de polímeros favorece melhor a mobilidade dos íons.^{[07],[08]} Essa mistura tem como uma de suas principais vantagens a simplicidade na síntese e no controle de propriedades físicas por mudanças de composição, o que permitiu criar materiais com propriedades melhoradas para aplicação desejada a um baixo custo.^[09]

O poli(álcool vinílico) ou popularmente chamado de PVA, é um dos polímeros mais investigados por pesquisadores, se tornando uma escolha favorável para eletrólitos sólidos poliméricos, pois apresentam um valor de condutividade para aplicações em baterias secundárias.^[10] Além disso, o PVA é bastante utilizado em outros segmentos da tecnologia e possui boa resistência mecânica, alta resistência a tração, a abrasão e estabilidade eletroquímica.^[07,08,11,12]

O poli(fluoreto de vinilideno) ou simplesmente PVDF, é um dos polímeros alternativos que podem ser misturados com PVA e ajudar na potencialização da condução iônica dos eletrólitos, pois é um polímero bastante utilizado como material de membrana, apresentando boa estabilidade física e térmica. O PVDF possui natureza semicristalina, sendo eficiente na dissociação do sal de lítio para gerar uma grande concentração de portadores de carga para a condução elétrica.^{[02],[08],[13]} O sal escolhido para aumentar os portadores de carga foi o LiOH, pois facilmente cede elétrons para formar Li^+ com raios iônicos pequenos (0,6 Å), o que favorece a sua dissolução e agregação na cadeia polimérica.^[14]

Para aplicações energéticas utilizando compósitos cerâmicos estão os materiais de estrutura do tipo perovskita que podem combinar notáveis propriedades técnicas, elétricas, magnéticas e mecânicas para a produção de um material único. Há vários anos, a comunidade científica começou a estudar extensivamente esses materiais devido ao seu potencial no desenvolvimento de novas aplicações^[16], e hoje as cerâmicas multifuncionais à base de perovskita são amplamente utilizadas

em transdutores, atuadores, sensores, filtros, osciladores, piezoelétricos motores e memórias não voláteis [17,18]. Uma forma comum de utilização desses materiais é a de filmes finos, principalmente para sistemas eletrônicos e microeletrônicos, aplicação para qual os compostos à base de chumbo têm sido os mais utilizados atualmente, devido às suas excelentes propriedades piezoelétricas [19,20,22]. Um dos materiais mais utilizados desta classe é o titanato de chumbo e $(\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ com $0 \leq x \leq 1$ (PZT)). No entanto, como o chumbo representa um risco à saúde humana e ao meio ambiente devido à sua alta toxicidade, os materiais piezoelétricos sem chumbo foram estudados com mais intensidade recentemente [23,24]. O titanato de sódio e bismuto $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT), um composto de estrutura do grupo perovskita, é um dos materiais mais promissores para substituir os compostos à base de PZT, devido às suas propriedades piezoelétricas e ferroelétricas [25,26,27]. No entanto, as cerâmicas BNT puras apresentam propriedades piezoelétricas e ferroelétricas mais baixas do que as cerâmicas PZT [28]. Para contornar esse problema, foi sugerida a formação de soluções sólidas, sendo necessária a adição ao BNT, compostos como o titanato de bário - BaTiO_3 (BT) [29]. Materiais compostos alternativos identificados nos últimos anos e com resultados promissores são $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (BNT-BT) e $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT-BKT),

Nas últimas décadas, a eletrocatalise tem sido crucial para diversas aplicações industriais e energéticas. Entre os diferentes materiais cerâmicos utilizados estão os óxidos de perovskita de sítio A, que são uma classe de óxidos mistos com fórmula geral ABO_3 , conhecidos por serem materiais ferroelétricos promissores para possível atividade catalítica [30]. O desempenho eletrocatalítico do BNT pode ser significativamente afetado pela tecnologia de preparação, que determina a morfologia, tamanho e resposta piezoelétrica, mas não há nenhuma visão relatada na literatura que tenha esclarecido o potencial eletrocatalítico dos eletrodos BNT-BT.

Neste estudo, focamos em avaliar o efeito da proporção de polímeros nos compósitos PVA/PVDF/Li para aplicações em eletrólitos sólidos e as propriedades estruturais e micromorfológicas em eletrodos de filmes finos de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ designando uma aplicação viável de sua eficiência eletrocatalítica por meio da observação da taxa de degradação da ciprofloxacina, um antibiótico utilizado em

diversas infecções causadas por bactérias que atingem os sistemas respiratórios, urinário e reprodutor.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar as propriedades térmicas, morfológicas, estruturais e elétricas do compósito polimérico PVA/PVDF/Li e do compósito cerâmico de $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ para aplicações energéticas.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar compósitos poliméricos na forma de membranas com diferentes proporções de PVA/PVDF dopadas com hidróxido de lítio;
- Sintetizar compósitos cerâmicos na forma de filmes finos de $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$;
- Realizar análise térmica (TG/DSC), caracterização estrutural (DRX, FTIR) e caracterização elétrica nos compósitos poliméricos para verificar a estabilidade térmica, formação de fases, grupos funcionais e resistência elétrica, respectivamente.
- Caracterizar os compósitos cerâmicos por microscopia de força atômica (AFM), DRX, espectroscopia Raman e UV-Vis para avaliar a influência estrutural, morfológica e eletrocatalítica.
- Avaliar a influência dos compósitos cerâmicos na taxa de degradação das moléculas orgânicas do antibiótico ciprofloxacino.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Eletrólitos Sólidos

O eletrólito é um componente essencial em uma bateria (Figura.1), ele está em contato com os eletrodos e é responsável pelo transporte dos íons por meio das reações de oxidação e redução.^{[04], [31]} São classificados em eletrólitos sólidos e líquidos. Os eletrólitos sólidos tem vantagens diante dos eletrólitos líquidos, como a alta densidade de carga e maior segurança contra explosões. Normalmente são divididos em dois tipos, em eletrólitos cerâmicos inorgânicos e eletrólitos poliméricos, como indicado na Figura 2.^[31,32]

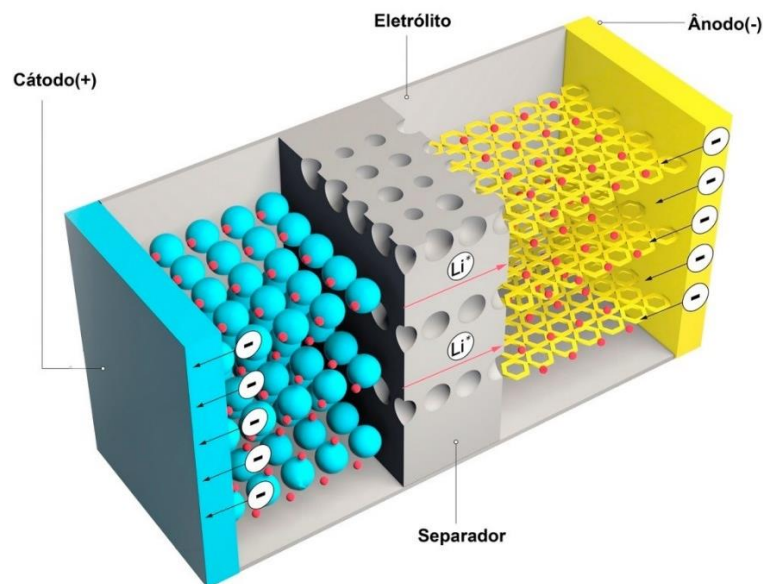


Figura 1 – Componentes da bateria.

Fonte: Ref.15

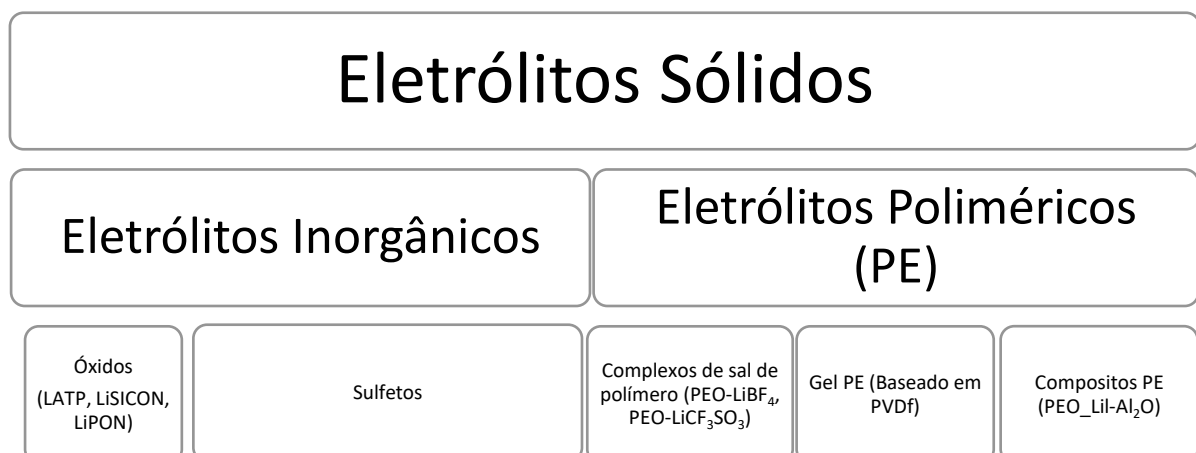


Figura 2 – Grupos de Eletrólitos Sólidos.

Fonte: Ref.16

De maneira geral, os eletrólitos sólidos possuem uma boa estabilidade térmica e mecânica. Esse grupo de eletrólito trouxe avanços para o sistema da bateria, pois sugeriram como uma alternativa para resolver problemas encontrados em separadores e em eletrólitos orgânicos.^[32] Os eletrólitos sólidos dominaram o mercado nas últimas décadas e estudos estão sendo realizados para o aperfeiçoamento de suas propriedades elétricas, mecânicas e térmicas.

3.1.1. Eletrólitos Cerâmicos Inorgânicos

Os eletrólitos inorgânicos cerâmicos são classificados normalmente em dois grandes grupos, óxidos e sulfetos.^[32] São interessantes por terem uma alta condutividade a temperatura ambiente, alta estabilidade em contato com lítio metálico e por possuírem larga janela eletroquímica, porém, apresentam baixa estabilidade ao interagir com água e ar, para o caso dos sulfetos, baixa condutividade elétrica, no caso dos óxidos de nitrogênio, alta resistência e formação de dendritos de lítio na interface, limitando suas aplicações em LIBs.^{[06][32,33]}

3.1.2. Eletrólitos Poliméricos

Os eletrólitos de polímeros são obtidos dissolvendo sais em um solvente ou em um líquido iônico adicionando-o em uma matriz polimérica, que age como um hospedeiro polimérico. As principais propriedades desse tipo de eletrólito são a estabilidade eletroquímica, condutividade iônica e propriedades mecânicas. A literatura revela para que esse tipo de polímero seja utilizado em baterias de íon-lítio em computadores e smartphones, entre outros, deve apresentar condutividade iônica entre 10^{-4} a 10^{-1} S cm⁻¹ a temperatura ambiente.^[32,34]

3.1.3. Mecanismos de Condução

As baterias de íon-lítio de uma maneira geral envolvem uma reação reversível, sofrem reações de oxidação e redução, ocorrendo o transporte iônico entre os polos do sistema.^[32,33,34] O mecanismo é descrito na Figura 3. Esse movimento de carga (figura 3a) ocorre a partir de uma reação de oxidação no eletrodo positivo fazendo com que os elétrons migrem através do circuito interno. Com isso, íons de lítio são liberados da estrutura para se ter um equilíbrio da carga. Através do eletrólito os íons são transportados do eletrodo positivo para o eletrodo negativo, onde ocorre uma reação de redução. Essa reação de redução no eletrodo

negativo permite que esse componente armazene os elétrons oriundos do cátodo a partir de um balanceamento pela inserção de íons de lítio. Na descarga, Figura 3b, os íons de lítio se desprendem do ânodo e a migração dos elétrons para o cátodo geram uma corrente elétrica no circuito externo. Essa reação é espontânea e a descarga está completa quando estrutura hospedeira do eletrodo positivo estiver totalmente preenchida. [31,33]

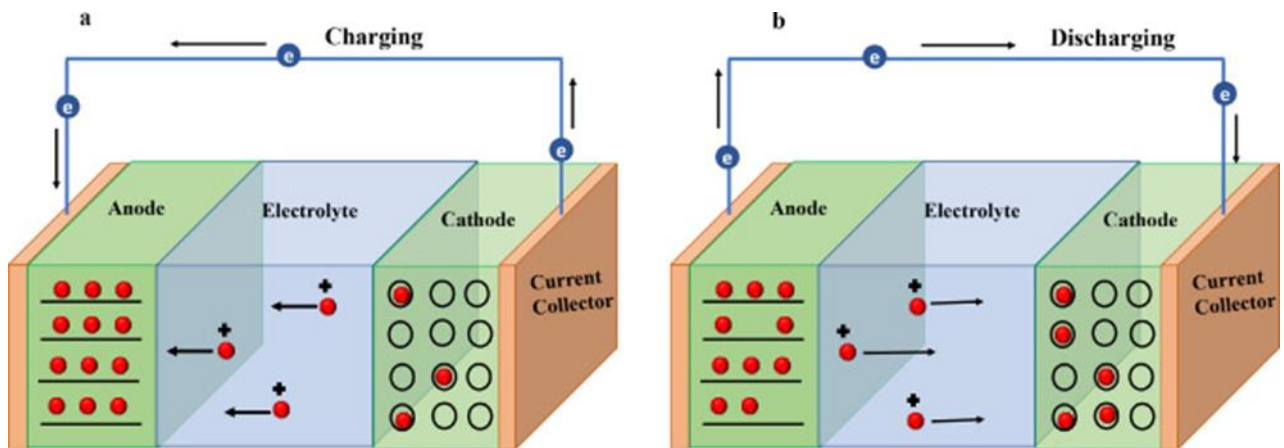


Figura 3 – Mecanismo de condução: a) redução, movimento de carregamento, b) oxidação, movimento de descarga.

Fonte: Ref.15.

Nos eletrólitos poliméricos o mecanismo de condução iônica é caracterizado pela dissolução dos sais no polímero ou na matriz polimérica, formando complexos polímero/sal. É importante ressaltar que a constante dielétrica do polímero deve ser alta para suportar a dissolução dos íons. Na maioria dos polímeros, o transporte de íons ocorre através das regiões amorfas da estrutura com movimentos das cadeias suportando a migração dos íons de um sítio da cadeia para outros. Essa migração pode ocorrer também através de saltos de cadeias através do volume livre, pelo auxílio de um campo elétrico aplicado. [31,33,35]

3.2. Poli(álcool vinílico) – PVA

O poli(álcool vinílico) ou PVA é um polímero sintético, criado em 1924 por Willy O. Herrmann e Wolfram Haehnel, na Alemanha. O PVA é membro da família dos polímeros vinílicos, sendo solúvel em água, inodoro, hidrofílico e translúcido. Pode ser disponível na forma de pó granulado e com ótima processabilidade para a obtenção na forma de hidrogéis, fibras e filmes. Além disso, é um polímero semicristalino, atóxico, portanto, não prejudicial ao ser humano e ao meio ambiente.

Possui características não iônicas, boas propriedades elásticas, resistência térmica, química e mecânica.^[36]

O PVA é obtido a partir da polimerização do monômero acetato de vinila para poli acetato de vinila (PVAc), onde ocorre a hidrólise dos grupos de acetato, como indicado na Figura 4. Vale ressaltar que essa reação de hidrólise não é completa, o que gera polímeros com diferentes graus de hidrólise dependendo da extensão da reação.^{[33][37]}

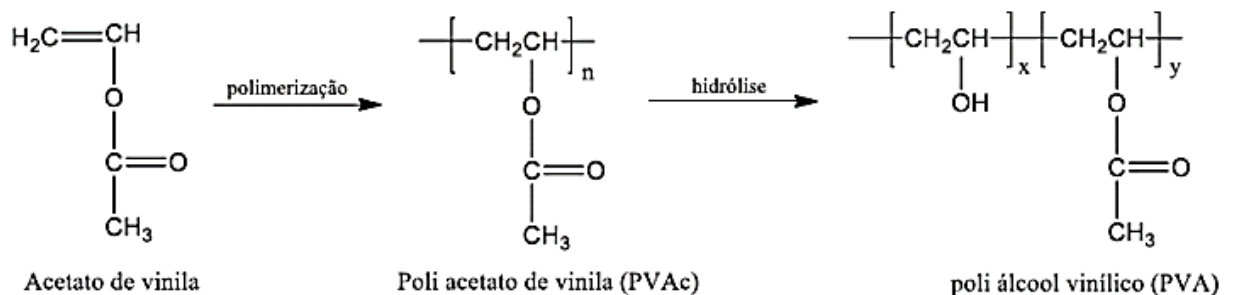


Figura 4 – Formação do PVA.

Fonte: Ref.20

O PVA é formado por uma cadeia polimérica principal com um grupo funcional carbonáceo (vinil) e grupos de hidroxilas pendentes, constituído pela repetição das unidades monoméricas (CH₂CHOH), e por possuírem muitos grupos de hidroxilas, as cadeias sofrem ligações de hidrogênio, dessa forma, a permeabilidade ao vapor de água e ao gás são menores que outros polímeros que possuem menos ligações desse tipo.^[36,38]

Por esse motivo, podem também auxiliar na formação de compósitos poliméricos na forma de blendas. Outros estudos revelaram que a condutividade dos complexos de PVA apresentam elevados valores devido à mistura de PVA com outros polímeros similares, esses estudos mostram outro bom indicativo para que esse material seja utilizado como constituinte de compósitos poliméricos.^[39,40] Algumas propriedades gerais estão indicadas na tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades gerais do PVA.

Propriedade	Grânulo branco ou pó
Massa específica	0,4 – 0,7
Temperatura de transição vítrea	58°C (parcialmente hidrolisado), 85°C (completamente hidrolisado)
Ponto de fusão	150–190°C (parcialmente hidrolisado) 210–230°C (completamente hidrolisado)
Estabilidade Térmica	Descoloração gradual em 100°C, Escurece rapidamente acima de 160°C Decomposição gradual acima de 180°C

Fonte: Adaptado de Costa Jr 2008, e Hodgkinson e Taylor 2000)

O PVA é bastante utilizado em solução e o solvente mais utilizado para dissolvê-lo é a água. Dessa forma, a solubilidade do polímero depende da capacidade do mesmo em formar ligações de hidrogênio com a água. Essa dissolução depende de fatores como o grau de hidrólise, grau de polimerização e temperatura da solução.^[39,40] O grau de hidrólise é importante, pois tem influência sobre as propriedades finais do PVA, quanto maior o grau de hidrólise, maior será a presença de grupos hidrofílicos, grupos esses que geram fortes ligações moleculares, o que impede as ligações com a molécula de água e sua solubilidade. Porém, os grupos hidrofóbicos presentes nos polímeros parcialmente hidrolisados aumentam a solubilidade, uma vez que as ligações com as moléculas de água são enfraquecidas.^[41,42]

Outro fator importante é o grau de polimerização, pois o mesmo está relacionado com o tamanho da cadeia principal, conseqüentemente, na massa molecular. Quanto maior o tamanho da cadeia principal ou grau de polimerização, menor será a solubilidade, ao passo que a solubilidade aumenta com a diminuição do grau de polimerização.^[42]

A temperatura de síntese ou a temperatura da solução causa efeito na solubilidade de forma significativa, pois o aumento da temperatura faz com que ocorra a quebra das ligações intramoleculares e intermoleculares, provocando o aumento da solubilidade.^{[33],[41]} A influência do aumento do peso molecular e do grau de hidrólise estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Influência do peso molecular e grau de hidrólise.

Aumento do peso molecular	Aumento do grau de hidrólise
Reduz a solubilidade	Reduz a solubilidade
Aumenta a resistência à água	Aumenta a resistência à água
Aumenta a viscosidade	Aumenta a viscosidade
Aumenta a resistência à tração	Aumenta a resistência à tração
Aumenta o poder de dispersão	Reduz o poder de dispersão
Reduz a flexibilidade	Reduz a flexibilidade
	Aumenta a adesão em superfícies hidrofílicas
	Aumenta a cristalinidade

Fonte: Adaptado de Costa Jr 2008, e Hodgkinson e Taylor 2000)

Comercialmente, os tipos de PVA são classificados de acordo com seu grau de polimerização e hidrólise. Quando ocorre a substituição de acima de 98% de mol de grupos de acetatos por grupos de álcool, o PVA é denominado totalmente hidrolisado. Quando ocorre uma substituição cerca de 87% a 89%, o polímero é denominado parcialmente hidrolisado.^{[40],[41]}

As aplicações e o campo de atuação do PVA são inúmeros. Devido a sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade é possível utilizá-lo nas áreas da engenharia de tecidos, materiais antibacterianos, tinta condutiva, blindagem UV, fotocatalizadores, na indústria alimentícia, em supercapacitores, tratamento de água, como membranas reticuladas, entre outros. É um polímero diversificado, sendo conhecido e utilizado em todo o mundo. Seu emprego se torna cada vez mais essencial em aplicações como materiais eletrolíticos por possuírem boas propriedades mecânicas e térmicas.^[41,43]

O PVA é interessante também por possuir outras propriedades que determinam seu uso em uma grande janela de aplicação, como a fácil preparação, ótima capacidade de formar materiais na forma de filmes, possuindo propriedades adesivas e mumificantes. Na área estrutural pode ser utilizado em cimentos e na área da saúde, para cicatrização de ferimentos.^[40,41,42]

Eletrólitos a base de PVA estão sendo estudados nos últimos anos para diferentes aplicações. Esses eletrólitos apresentam, a condutividade na faixa de 10^{-7} a 10^{-3} Scm^{-1} à temperatura ambiente. Esses trabalhos revelam que muitas pesquisas estão dedicadas ao desenvolvimento de condução de íons de Li^+ e conseqüentemente nas aplicações de baterias. Dessa forma, as membranas não podem ter condutividade muito baixa. Foi relatado também que existe uma correlação entre a cristalinidade do polímero com a condutividade de filmes eletrolíticos.^[43]

A cristalinidade de um polímero pode ser determinada utilizando a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e pela Difração de Raios-X. Dessa forma, pesquisadores revelam que os filmes que contém baixa cristalinidade apresentam valores de condutividades máximas. Essa influência pode ter ocorrido pelo fato de que o aumento da fase amorfa reduz a barreira de energia para o transporte iônico, o que facilita seu transporte de forma rápida.^[44]

O PVA como elemento para eletrólito pode ser utilizado com um hospedeiro, dessa forma, é essencial reduzir sua fase cristalina e aumentar a fase amorfa utilizando sais apropriados, plastificantes, cargas ou até mesmo a mistura com outro polímero hospedeiro, como o fluoreto de polivinilideno, melhorando as propriedades elétricas, mecânicas, térmicas e eletroquímicas do eletrólito polimérico.^[44,45]

3.3. Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF

O poli(fluoreto de vinilideno) ou PVDF é um polímero semicristalino, com cadeia disposta na forma linear e possui temperatura de fusão de 160°C e temperatura de transição vítrea de -39°C . Sua massa molar é da ordem de 10^5 g.mol^{-1} .^[46] É um material conhecido desde a década de 40 e tem sido estudado constantemente a partir de 1969. Suas propriedades mais estudadas são as piroelétricas e piezoelétricas. Possui alta permissividade e fator de dissipação baixo com alta constante dielétrica, com valor de $\epsilon = 8,4$. Sua cadeia linear é formada por 2000 unidades repetidas de $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$. Na Figura 5 a estrutura desse monômero é representada.^[46]

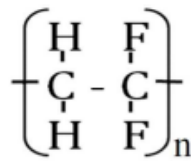


Figura 5 – Estrutura do monômero do PVDF.

O PVDF apresenta cerca de 40 a 60% de cristalinidade, essa variação depende do método de síntese. O PVDF disponível de forma comercial normalmente contém 59,4% em massa de flúor e 3% em massa de hidrogênio, sendo produzido a partir da polimerização em suspensão ou emulsão, formando a unidade de repetição da Figura 5. Ele pode apresentar até quatro estruturas cristalinas distintas, sendo que existe uma dependência significativa entre as propriedades piroelétricas e piezoelétricas com relação a sua orientação, estado de polarização e estrutura. [46,47]

O PVDF apresenta dipolos elétricos permanentes, uma vez que possui uma diferença de eletronegatividade entre os átomos de flúor e carbono. Esse polímero pode apresentar várias conformações moleculares e conseqüentemente diferentes estruturas cristalinas, favorecido pelo pequeno tamanho do raio atômico do flúor, pois não oferece grandes impedimentos para que a molécula se reorganize. [46]

A estrutura do PVDF tem forma esferulita, que são formadas por lamelas constituída por uma região amorfa e cristalina. A região amorfa cresce radialmente a partir de um centro comum e está envolvida pelas lamelas cristalinas como indicado na Figura 6. Nota-se que a cadeia do polímero está disposta na forma zig-zag, pois a mesma possui cerca de 100 vezes a espessura das lamelas, dobrando-se então no interior, com eixo perpendicular a orientação do raio do esferulito. [48]

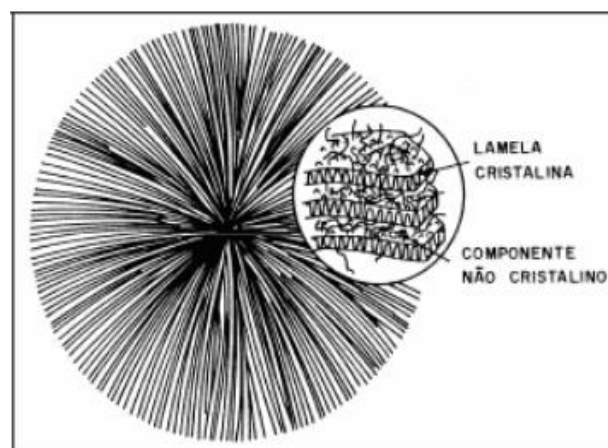


Figura 6 – Estrutura do monômero do PVDF. Fonte: Ref.19

O PVDF é um polímero que pode se cristalizar e apresentar até quatro fases, α , β , γ e δ , diferenciadas pela conformação das ligações C–C ao longo da cadeia polimérica principal. Essas fases podem coexistir dependendo da forma de síntese do polímero.^[47]

3.3.1. Fase α

É a fase cristalina mais comum do PVDF. Tem natureza apolar, pois a forma que as cadeias estão empacotadas, resultam em momentos dipolos dispostos da forma antiparalela, sendo assim, não é uma fase piezoelétrica. Pode ser obtida pelo resfriamento rápido a partir de seu estado fundido em temperaturas abaixo de 160°C, onde é sintetizada por meio de técnicas convencionais de extrusão ou estiramento mecânico acima de 120°C. Outra maneira de obtenção é por meio da síntese de soluções a altas taxas de evaporação do solvente. Em solventes como dimetilformamida, a taxa de evaporação é utilizada em temperatura acima de 120°C.
[46,47]

A cadeia polimérica nesta fase se organiza de forma helicoidal, como mostrado na Figura 7, nesta configuração existe um maior distanciamento dos átomos de flúor ao longo da cadeia. Dessa forma, a energia potencial é a menor se comparado com as outras fases desse polímero, apresentando uma densidade de 1,92 g/cm³ e estrutura ortorrômbica.^[46,47]

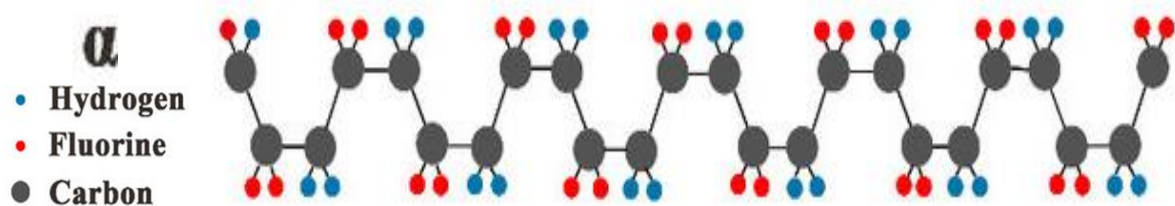


Figura 7 – Estrutura molecular da fase α - PVDF.

Outras três fases podem ser encontradas a partir da fase α . Para isso, é preciso realizar tratamentos térmicos adequados. Além disso, aplicação de um campo elétrico próximo a 150MV/m polariza esta fase, transformando-a em fase δ . Essa mudança induzida pela ação de um campo elétrico externo gera a rotação dos

átomos de flúor ao redor da ligação C–C ou pela rotação do eixo da cadeia principal. [46,47]

3.3.2. Fase β

A segunda forma cristalina é a fase β . É a fase mais estudada e de maior importância devido as aplicações na área da piezoelectricidade. Ela é cineticamente estável em temperatura e pressão ambiente. Esta fase pode ser obtida através do estiramento mecânico ou polarização elétrica do polímero originalmente na fase α . Pode ser obtida também pela cristalização por meio de solução a temperaturas inferiores a 70°C ou pelo estiramento da amostra γ , utilizando como solvente dimetilformamida (DMF). [46,47]

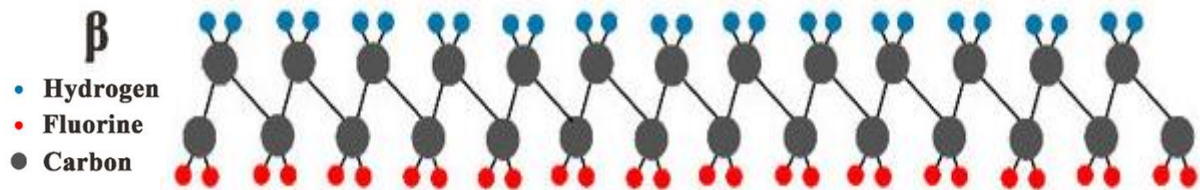


Figura 8 – Estrutura molecular da fase β - PVDF.

Nesta fase, as cadeias possuem uma conformação do tipo zig-zag planar com uma deflexão de 7° entre as ligações de carbono–flúor adjacentes, como apresentado na Figura 8. Nota-se que os átomos de flúor estão de um lado da cadeia e os átomos de hidrogênio no outro, portanto, essa fase é polar e possui densidade de 1,97 g/cm³. A célula unitária é ortorrômbica com dimensões a= 8,58, b= 4,91 e c= 2,56 Å e é composta por duas cadeias. [46,47]

Esta fase é muito importante devido as aplicações piroelétricas e piezoelétricas. Materiais obtidos com essa fase podem ser usados em sensores, transdutores e em dispositivos de colheita de energia.

3.3.3. Fase γ

É uma fase polar obtida a partir da cristalização de solução a elevada temperatura, acima de 160°C por longo período de tempo e acima de 6 horas. Também pode ser obtida pelo recozimento de filmes da fase α acima de 4 horas utilizando uma temperatura maior que 155 °C, ocorrendo a transformação no estado sólido. [47,48]

Por muito tempo essa fase foi considerada como uma mistura das fases α e β , porém, depois de estudos concluiu-se que se trata de uma nova fase que possui uma célula unitária monoclínica, com parâmetros de rede $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,58 \text{ \AA}$, $c = 9,23$ e ângulo $\theta = 92, 9^\circ$. Nesta fase as cadeias poliméricas estão dispostas numa forma conformacional cis e trans, onde se tem três conformações trans e uma conformação cis ($T^3C+T^3C^-$) como indicado na Figura 9. [48]

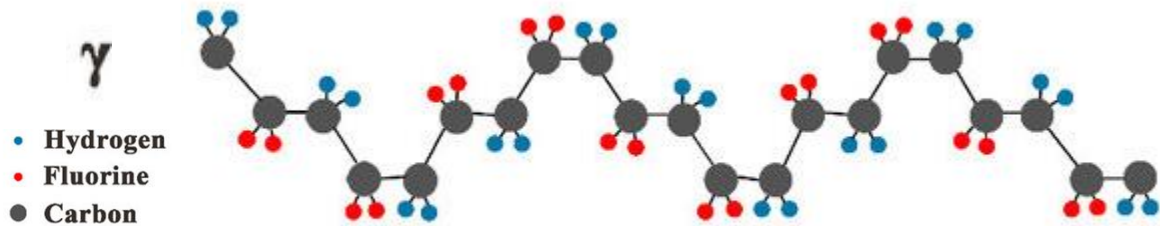


Figura 9 – Estrutura molecular da fase γ - PVDF.

3.3.4. Fase δ

Esta fase é obtida pela aplicação de um campo elétrico intenso na fase α . É considerada como uma versão da fase α polarizada, pois a aplicação de um campo provoca uma inversão de dipolos elétrico das cadeias. Sendo assim, as duas fases (α e δ) possuem a mesma conformação de cadeia, cis trans, com diferentes empacotamentos. A Figura 10 mostra a conformação molecular dessa fase. Seus parâmetros de rede são $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,64 \text{ \AA}$, $c = 4,62 \text{ \AA}$, mesmas configurações da fase α . [47,50]

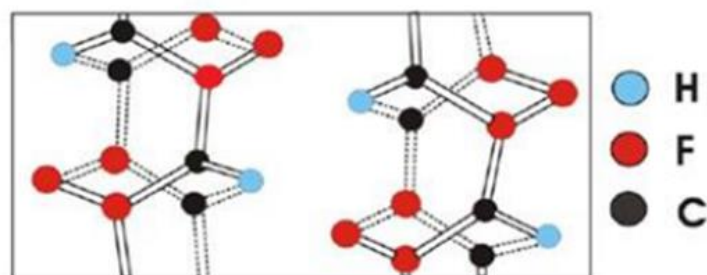


Figura 10 – Estrutura molecular da fase δ - PVDF.

3.4. Solvente NMP

N-Metil-2-pirrolidona (NMP) é um solvente orgânico de coloração ligeiramente amarelada com forte polaridade, baixa toxicidade e viscosidade. É um

líquido incolor com um odor fraco de amina e alta resistência ao calor e a produtos químicos, além disso é um solvente biodegradável e possui um alto ponto de ebulição de 204,3°C e um baixo ponto de fusão de – 23,6°C. [51] Com solubilidade superior em uma ampla de produtos químicos, O NMP é utilizado na indústria petroquímica, em tratamentos de superfície de metais e em polímeros, tem excelente estabilidade química e térmica, sendo um solvente aprótico dipolar, ou seja, é um solvente que não possui ligações de OH e NH. [52]

Sua massa molar é de 99,1 g/mol. É um solvente obtido através de um processo convencional de éster em amida, constituído através da conversão de butirolactona em amida cíclica de 5 membros e sua fórmula química é C₅H₉NO como indicado na Figura 11. Esse solvente é muito utilizado na indústria, pois ele é um solvente multiuso e é usado como meio de reação. Sua utilidade envolve, entre outros, as áreas da eletrônica, processamento petroquímico, agroquímicos, tintas, revestimentos e processos farmacêuticos.[49]

O NMP é fortemente utilizado na produção de baterias de íons de Li quando se utiliza PVDF, dissolvendo-o completamente a temperatura ambiente. O solvente age como agente dispersante, expandindo as macromoléculas com facilidade e opera também como ligante de última geração com desejáveis propriedades físicas e estabilidade eletroquímica para proteção catódica. [52,54]

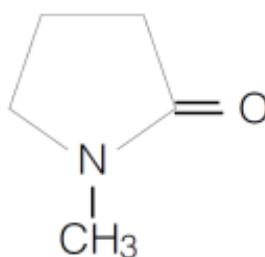


Figura 11 – Formula molecular do NMP

De maneira geral, é utilizado como solvente de soluções poliméricas e segundo estudos, atua como melhor agente de dispersão de polímeros, além disso, possui miscibilidade alta com água, tendo características hidrofílicas e um papel importante na determinação da morfologia final da membrana, influenciando em seu desempenho. [49,50,51] NMP é um solvente bastante utilizado na indústria farmacêutica e figura como solubilizante. É importante na extração e cristalização de diversos produtos da área. [56]

Este solvente possui excelente compatibilidade com diversos tipos de eletrodos, dessa forma sua aplicação solvente-ligante foi estendida a outros sistemas de baterias, como as baterias de íons de sódio e íons de lítio. [36] NMP também é utilizado em tratamentos para melhorar a atividade fotocatalítica na região da luz visível, como foi o caso do trabalho de kaewgun et al (2009) que revelou a condição de melhora da atividade de titânia polimorfa estreitando o intervalo de sua banda. [53]

Wang et al (2012) em seu trabalho verificou que o aumento da estabilidade química do NMP resulta em um alto desempenho das células e que é importante evitar a decomposição de NMP na superfície de eletrodos porosos. É revelado ainda que o NMP aumenta a duração de cristalização do PVDF devido a menor taxa de evaporação do solvente em consequência de ter um ponto de ebulição alto. [55] Em comparação com DMF, o trabalho relata ainda que o NMP contribui para a formação de um filme termicamente estável na fase β do PVDF e com menor porosidade.

Segundo um estudo sobre os efeitos do NMP na saúde e no ambiente como solvente na fabricação de membranas de hemodiálise são necessários cerca de 2000 a 4000 toneladas de NMP por ano para a produção de membranas. [51] Vale ressaltar que esse solvente deve ser utilizado com bastante atenção do ponto de vista ambiental devendo ser descartado adequadamente. Na saúde humana, dispositivos devem ser utilizados e fabricados de forma correta e segura para evitar a contaminação e problemas como nos rins e no fígado. Seguindo essas orientações, seu uso deve ser utilizado para novas aplicações.

3.5. Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas são uma importante classe dos materiais compósitos poliméricos desenvolvidas por meio da mistura de dois ou mais polímeros com propriedades e fases diferentes, o que resulta em um material com propriedades dos ambos os polímeros ou propriedades potencializadas de um único polímero, ampliando assim a gama de aplicações, uma vez que o polímero puro pode não atender a requisitos de diversas aplicações. A mistura de polímeros também permite o aperfeiçoamento de propriedades a um custo menor em comparação com apenas um único polímero sem que tenha a necessidade de desenvolver um novo material.

As blendas poliméricas podem ser classificadas como miscíveis e imiscíveis. Utracki (1989) define que uma blenda miscível é formada pela mistura de duas ou mais matrizes amorfas que apresentam homogeneidade até o nível molecular, satisfazendo as condições termodinâmicas. [57] A miscibilidade da blenda dependerá da compatibilidade química, forma, tamanho e distribuição das cadeias. Por outro lado, as blendas imiscíveis não são capazes de satisfazer as condições de estabilidade de fase termodinâmica. Uma mistura com compatibilidade ocorre quando se tem uma mistura de polímeros que sejam opticamente homogêneos e com propriedades melhoradas. [59,60]

Segundo Callister (2016), as propriedades da blenda é um fator que está relacionado diretamente com a morfologia. Esse fator é determinado pelo comportamento reológico dos polímeros, compatibilidade e miscibilidade dos constituintes, tensão interfacial, condições de processamento e composição da mistura. [67]

3.5.1. Blendas de PVA/PVDF

Os polímeros PVA e PVDF têm sido misturados para serem alcançadas propriedades desejadas seja elétrica, óptica, mecânica, entre outras. Essas blendas poliméricas tem atraído a atenção e o interesse dos pesquisadores nas últimas décadas devido suas aplicações. Como foi descrito anteriormente, o PVA tem natureza hidrofílica diferente do PVDF que tem natureza hidrofóbica, é utilizado nas diversas aplicações industriais, seja na área médica e de embalagens, além do mais é um polímero que é amplamente utilizado como matriz polimérica e na mistura com alguns polímeros. O PVDF é um termoplástico que possui boa resistência química, mecânica e ao desgaste, sendo bastante utilizado na indústria têxtil, nuclear, de embalagens, médica de equipamentos eletrônicos. [61]

Muthuvinayagam (2015) relata em seu trabalho que preparou um novo eletrólito polimérico de alta condutividade para dispositivos eletroquímicos com a blenda de PVA/PVDF adicionando o sal de tiocianato de amônio (NH_4SCN). O autor revela que a mistura de polímeros melhorou a condutividade iônica e outras propriedades dos eletrólitos. Confirmou ainda que o eletrólito preparado apresentou baixa temperatura de transição vítrea e de grau de cristalinidade, em contrapartida

apresentou uma condutividade de $1,09 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ em temperatura ambiente revelando que a blenda contribuiu para os resultados tendo boa compatibilidade. [62]

O sistema PVA/PVDF também mostrou efetividade como eletrólito em gel para capacitores eletrolíticos conforme relata Despeje (2020) em seu trabalho, a capacitância de reatância e a resistência em série equivalente do supercapacitor baseado em CNTs com os eletrólitos em gel de PVA/PVDF foram de 90Ω e 25Ω . Despeje (2020) também revela que o produto apresenta alto desempenho com uma estrutura flexível. [67]

Tamilselvi (2014), M. Hem em seu trabalho sobre o estudo da condutividade do compósito polimérico PVA/PVDF dopado com LiCF_3SO_3 relata que a adição de sal na matriz do polímero aumenta a condutividade iônica dos eletrólitos formados. A análise realizada pelo autor confirma que a dependência da condutividade iônica com a temperatura para todos os filmes preparados obedece a relação de Arrhenius, revelando que a composição 80PVA:20PVDF:15 LiCF_3SO_3 foi a que exibiu a maior condutividade iônica com valor de $2,7 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ a 303K. A preparação das amostras foi pela técnica evaporação por solvente. Por fim, o autor confirma que a blenda sintetizada adicionando o sal é adequada para ser usada como eletrólito em baterias de íons de lítio que necessitam de alto desempenho. [67]

No trabalho realizado por Kolonelou (2023), a blenda de PVA/PVDF apresentou compatibilidade e eficiência quando reforçada com nanopartículas de grafeno. O material produzido pela técnica solution casting pelos autores se mostrou eficaz para o funcionamento como eletro-interruptores induzidos por pressão. Eles investigaram ainda a influência da heterogeneidade, propriedades térmicas e transições de fases que ocorrem na matriz polimérica e na condutividade elétrica revelando que os grãos de PVDF possuem fraca influência nas propriedades térmicas e elétricas do nano compósito produzido. [67]

A mistura de PVA e PVDF pode também ser utilizada como componente de membranas utilizadas para dessalinização de corantes e tratamento de águas residuais como mostrou Li (2014) em sua publicação. Em seu trabalho ele adicionou nanopartículas de TiO_2 no compósito de PVA/PVDF pela técnica dip-coating. Em seus resultados revela que a membrana obteve alta eficiência na separação de

corante e sais, revelando mais uma vez que a mistura constituída pelos polímeros estudados se mostra eficaz quanto a sua compatibilidade. [65]

No trabalho Kusworo (2023), a mistura PVA/PVDF com MoS_2 e WO_3 foi utilizada para formação de membrana altamente durável e hidrofílica para limpeza e tratamento de águas residuais de borracha natural carregada de poluentes acionada por luz visível. O trabalho revela que os resultados da caracterização confirmaram o sucesso da mistura do material, inclusive o PVA, com a membrana de PVDF, exibindo um desempenho satisfatório com alta eficiência de fotodegração e autolimpeza. [62] Neste artigo, o PVDF foi utilizado como a matriz polimérica devido a sua excelente resistência mecânica, entre outros. Zheng (2022) revela que foi desenvolvida uma membrana Janus com molhabilidade subaquática oleofóbica e hidrofóbica através da mistura de PVA/PVDF com Cu-BTC, confirmando que a mistura dos polímeros confere propriedades melhoradas para diversas aplicações. [63]

Misturas de PVA/PVDF também são utilizadas na forma de membranas para filtração de caldo de fermentação do bioetanol para contribuir com aumento de sua produção. A membrana PVDF com óxido de grafeno e dióxido de titânio com PVA foi fabricada e caracterizada revelando que esse material possui excelentes perspectivas para o processo de filtração de líquido de fermentação para separar células vivas e substratos residuais. [64]

Qingchen (2021) em seu trabalho também revelou que a mistura PVA/PVDF foi desenvolvida como membrana de ultrafiltração, nesse caso, ela foi utilizada para remoção rápida de compostos aromáticos da água, obtida através da dissolução de PVA em água destilada e agitada a 70°C formando uma solução homogênea, seguida pela introdução de uma membrana de PVDF, formada através da absorção em dimetil sulfóxido. [65]

Sakkar (2020) estudou a avaliação da carga de PVA/ TiO_2 sobre membrana de PVDF para remoção de corantes têxteis. O autor revela que o aumento de PVA de 0 a 12% em peso na solução aumentou a hidrofilicidade, resistência à tração e o módulo de elasticidade das membranas de PVDF. [66]

3.6. $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3

Um das principais propriedades que a cerâmica BNT-BT possui é o efeito piezoelétrico, efeito esse que foi descoberto por Jacques e Pierre Curie, em 1880, quando descobriram que cristais de quartzo apresentava cargas positivas e negativas em algumas partes de sua superfície durante o tempo que era comprimido em certas direções. As propriedades piezoelétricas dos materiais são devidas à natureza de sua estrutura cristalina, ^[116] e por serem proporcionais à pressão aplicada. As cargas desapareciam no momento que a pressão é cessada. ^[116,117] Desde então, diversas pesquisas científicas foram realizadas para a compreensão e aplicação desse efeito.

Basicamente, esse efeito denominado direto, é a conversão de energia mecânica em energia elétrica. ^[118] Acontece que no material piezoelétrico, a polarização é induzida e um campo elétrico é estabelecido através de uma amostra pela aplicação de forças externas. ^[58]

Os irmãos Curie não imaginavam que esse efeito poderia funcionar de modo inverso, ou seja, quando o material exposto a determinados potenciais elétricos, sofrem uma deformação, se expandindo ou contraindo. Um ano depois da descoberta do efeito piezoelétrico direto, também denominado eletrostrição, em 1881, a piezoeletricidade inversa foi matematicamente deduzida a partir dos princípios fundamentais da termodinâmica por Lippmann. ^[116,117,119,120]

Os piezoelétricos representam um grande avanço científico, devido a sua aplicabilidade em várias áreas tecnológicas, como na eletrônica, funcionando como elemento ativo em sensores, transdutores, atuadores, geradores e motores, ^[121] também estão sendo vastamente estudados para aplicação em geração de energia limpa e sustentável. ^[117]

Um dos materiais mais utilizados nas últimas décadas é o titanato zirconato de chumbo - PbTiO_3 - PbZrO_3 (PZT), sólido branco e insolúvel em todos os solventes, porém, devido a questões ambientais, o chumbo tem sido removido de muitas aplicações comerciais e de materiais por apresentar uma toxicidade significativa, ^[121,122] abrindo novas portas para pesquisas de materiais piezoelétricos livres de chumbo. ^[121,123,124]

Essas pesquisas estão relacionadas a novos compostos que possuem mesmas características do titanato zirconato de chumbo, e entre vários materiais piezoelétricos livres de chumbo, está o composto titanato de sódio bismuto - $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT), um dos compostos de perovskita, considerado um dos materiais mais favoráveis a substituição do PZT devido à sua boa ferroeletricidade e temperatura Curie relativamente alta. [125]

Estudos também verificaram que o desempenho eletromecânico desse composto pode ser melhorado quando adicionado outros tipos de materiais na forma ABO_3 , como por exemplo, o titanato de bário - BaTiO_3 , [125] devido a suas características específicas. Além do mais, as soluções sólidas baseadas no composto BNT apresenta uma potencialidade para aplicações como atuadores. [132]

3.6.1. Características Estruturais

O titanato de bário é um material cerâmico com estrutura cristalina do tipo perovskita, com fórmula química BaTiO_3 , é encontrada uma transição de fase ferroelétrica até 120°C , denominada temperatura de Curie do material ou temperatura de transição de fase. Acima dessa temperatura ocorre então mudanças de fase e conseqüentemente mudanças em sua estrutura e propriedades, tanto elétrica, piezoelétrica e estrutural. A partir de 120°C . a sua estrutura passa a ter uma configuração cúbica, onde os íons de Ba^{+2} estão localizados nos vértices da célula, um íon Ti^{4+} no centro e os íons de O^{-2} estão localizados em cada face do cubo, representado na figura 12. [58]

O composto titanato de bário pode apresentar também estrutura hexagonal em temperaturas acima de 1460°C , que não é estável em temperaturas inferiores. A fase hexagonal pode ser encontrada em temperaturas ambientes como resultado de impurezas ou desequilíbrio. [58]

O composto titanato de sódio e bismuto, que tem como fórmula química $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ foi descoberta por Smolensky et al, em 1961. É um composto de estrutura do tipo da perovskita, com temperatura de Curie de 320°C , considerado um material ferroelétrico. [133, 126] Os materiais ferroelétricos são constituídos de uma series de compostos que exibem polarização espontânea, polarização esta que permanece mesmo com a ausência de um campo elétrico. Esse tipo de classe de materiais apresentam um comportamento magnético permanente, tanto o titanato de

bário quanto o titanato de sódio e bismuto apresentam esta característica, além da piezoelectricidade. [58]

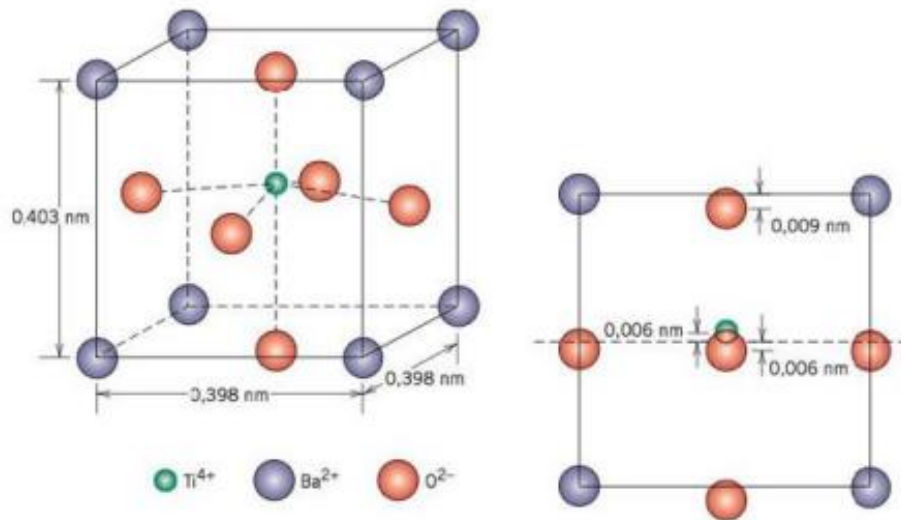


Figura 12 – Célula Unitária de BaTiO₃

Os materiais ferroelétricos apresentam constantes dielétricas muito altas sob frequências baixas do campo aplicado. No titanato de bário, por exemplo, a polarização espontânea é decorrente da posição dos íons de Ba²⁺, Ti⁴⁺ e O²⁻ na célula unitária. [58]

3.7. Sol Gel

Nos últimos séculos, os óxidos e as cerâmicas despertaram interesse por possuírem uma boa estabilidade química e térmica, porém, eles eram preparados a partir de reações de estado sólido, que necessariamente precisa de altas temperaturas de processamento, uma vez que os precursores estão na forma de pós, dessa forma, os precursores, difundem-se entre os grãos, o que demanda uma alta energia para quebrar as ligações dos cristais.

Nesse tipo de técnica, a formação de rede de óxidos ocorre a baixas temperaturas e a formação de materiais ocorrem geralmente em um solvente. Outro fator importante, é que os precursores moleculares podem ser purificados, para posteriormente processamento e ainda, realizar a síntese de materiais com composições complexas, além do mais, os produtos das reações apresentarem nanopartículas, o que torna esta técnica atrativa para a nanotecnologia. [127]

O processo sol gel foi usado pela primeira vez em escala industrial pela empresa Schott Glass, para deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros, em 1939. Kistler mostrou, na mesma época, em seu trabalho pioneiro, que a estrutura do gel não é destruída quando é realizada uma secagem com temperatura crítica, o que demonstrou uma estrutura sólida no interior dos géis e materiais com porosidade superior a 95%, características estas que são aplicadas para isolamento térmico e acústico. [132]

O processo sol gel pode ser usado para sintetizar materiais com boas propriedades eletrônicas e físico-químicas, uma vez que essa técnica oferece um nível de controle da composição e estrutura molecular diferente quando comparado com os métodos tradicionais de sinterização ou precipitação. Nesse tipo de rota de síntese, a microestrutura também pode ser controlada para produzir filmes ópticos, filmes finos, e suportes de catalisadores. [127]

Outro fator essencial da técnica, é que esta apresenta melhor densificação nos materiais, conseqüentemente, são necessários uma temperatura muito mais baixa do que temperaturas usuais de sinterização convencional. A técnica sol-gel fornece uma alternativa para formação de filmes ou partículas, como por exemplo a CVD (decomposição química a vapor). Estudos já realizados apontaram que o produto de sol-gel apresenta pureza comparativamente alta, composições variadas, baixa temperatura de sinterização, taxas de reação e concentrações de reagentes. [128]

3.7.1. Síntese Sol Gel

Na química e física dos materiais, ter uma definição clara é sempre uma tarefa bastante difícil, principalmente por que a ciência evolui continuamente com o tempo. Nesse sentido, definir o que é sol e gel merece uma atenção especial, pois a partir da noção desses termos tem-se uma ideia do processo sol-gel.

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), sol se caracteriza por ser um sistema coloidal fluido de dois ou mais componentes. [129] Sendo que um sistema coloidal é um estado onde as partículas dispersas em um meio tem dimensões, aproximadamente entre 1nm e 1µm. De outra forma, pode -se dizer que o termo sol é um sistema com dispersão de partículas estáveis em um fluido, onde há uma combinação de um meio dispersivo e fase dispersa. É

importante ressaltar que o equilíbrio do sistema é governado pelo movimento Browniano, uma vez que a dimensão crítica ser de $1\mu\text{m}$.

Vale ressaltar que o termo sol e solução apresentam definições bem diferentes. Uma solução se caracteriza pela presença de solvente e soluto que formam apenas uma fase, enquanto que em um sol, devem se ter pelo menos duas fases, uma fase dispersa de partículas em suspensão e uma fase contínua, o líquido, que é o meio de suspensão. A estabilidade temporal de um sol também é importante, uma vez que se as partículas suspensas precipitarem em curto tempo, a definição de sol não é tão verdadeira. Isso ocorre quando as forças gravitacionais das partículas são mais intensas que as interações de curto alcance, como as de Van der Waals. [127, 129]

Outro termo que é importante destacar neste trabalho, é o termo gel, uma vez que o sistema coloidal estável ou coloide, se transforma, por meio de reações químicas em um gel. A IUPAC introduz uma definição de um material não fluido de rede coloidal ou rede de polímeros que é expandida em todo o seu volume por um meio, fluido. Ou seja, o gel é um sistema formado pela estrutura de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas, que aprisiona a fase líquida nos interstícios. [129,130]

A fase líquida é aprisionada em uma rede sólida, o que implica numa expansão dessa fase, portanto, se houver a secagem, o mesmo apresentará um encolhimento do sistema. No gel, existe uma coexistência de duas fases, um sólido contínuo e um componente líquido, sendo esse último, material residual do sol. [129]

Dessa maneira, é possível ter uma definição mais concisa do processo sol-gel, processo onde há a formação de uma rede oriunda a partir de uma solução por uma mudança progressiva de precursores líquidos, sol em um gel. Envolve então uma transformação de um sistema coloidal para um sistema gel, obtido através da remoção do líquido por meio da secagem. [130]

A síntese sol gel inclui geralmente 4 etapas importantes e que contribuem para as propriedades e estrutura do gel: I - Preparação do sol, II - Transição de sol para gel, III - Envelhecimento do gel, IV – Secagem.

Na preparação do sol, uma suspensão coloidal é formada devido a dispersão de partículas sólidas, oriunda de um material precursor dentro de um solvente, como já descrito anteriormente. Após a preparação do sol, ocorre então a ramificação de partículas, resultado da adição de um catalisador ácido ou básico, bem como o efeito da energia adicionado ao sistema por meio do aumento da temperatura e rotação. Nesta etapa se inicia a polimerização formando uma cadeia interconectada, com ligações cruzadas, por meio de reações de hidrólise e poli condensação. Em seguida, há o envelhecimento do gel para aumentar a cadeia principal e força mecânica. Por fim, ocorre a secagem dos géis por meio da evaporação, extração e sublimação dos solventes presentes na estrutura e sua transformação respectivamente em aerogel, xerogel ou criogel. [131]

O produto aerogel, xerogel e criogel são derivados de um gel processado na síntese, por esta razão esses termos apresentam o sufixo gel. O termo xerogel é usado para definir o material obtido da secagem do gel, neste caso, o gel é depositado por camada em um substrato e a fase líquida ou solvente residual é eliminado pela evaporação mesmo, por exemplo. [130]

O aerogel é termo dado ao material fabricado da substituição ou extração do solvente por um gás, através de uma secagem supercrítica. Os gases mais utilizados são metanol, etanol e CO₂ líquido. É obtido um material como porosidade extremamente alta, sendo o ar o componente principal. [130, 131]

O criogel é obtido pelo congelamento da fase líquida ou solvente residual, e removido por sublimação. Resfria-se o gel até a solidificação da fase líquida e remoção da mesma por uma bomba de vácuo. Possui propriedades semelhantes com aerogel, porém o tempo de preparação é longo. [130]

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese dos compósitos poliméricos PVA/PVDF/Li

A blenda de PVA/PVDF foi sintetizada pelo método solvent casting, onde realizou-se a dissolução de PVA e PVDF em solventes adequados para completa homogeneização do polímero e a dopagem com o sal de lítio, seguindo as informações da Tabela 3. Importante ressaltar que a quantidade escolhida de Li foi determinada utilizando outros trabalhos na literatura e por ser um trabalho experimental inicial, devendo verificar a sua variação em trabalhos futuros.

Tabela 3 – Proporção dos materiais presente no eletrólito.

AMOSTRA	PVA (%)	PVDF (%)	LiOH (%)
C1	0	100	1
C2	25	75	1
C3	50	50	1
C4	75	25	1
C5	100	0	1

Fonte:Autor

4.1.1. Preparo da solução de PVDF

N-Metil-Pirrolidona (NMP) foi utilizado como solvente do polímero PVDF, no qual foi dissolvido em diferentes proporções em uma concentração de 1mol.L^{-1} . A solução foi submetida por 30 minutos à agitação magnética com 4000 rotações por minuto e uma temperatura de 80°C , empregando-se um equipamento MYLABOR equipamentos, modelo SSAGa. Nesse intervalo de tempo, a solução apresentou uma coloração amarelada e diminuição em seu volume cerca de 10% do inicial, aumentando sua viscosidade.

4.1.2. Preparo da solução de PVA e adição do sal de lítio

PVA foi dissolvido em água destilada sob agitação magnética durante 20 minutos a uma temperatura constante de 45°C e rotação de 5000 por minutos, empregando o equipamento SP Labor, modelo SP-161. Após a solução apresentar características homogêneas, o hidróxido de lítio foi então dissolvido na solução na proporção de 1% da massa total da blenda. Neste momento aumentou-se a temperatura a 65°C durante 30 minutos até redução do volume da solução PVA-Li.

4.1.3. Mistura PVA/PVdF/Li

Com o objetivo de confecção das blendas poliméricas, nesta etapa, a solução de PVDF dissolvido em NMP foi adicionado gota a gota à solução constituída de PVA-Li1%. O líquido apresentou uma coloração escura com o aumento da temperatura a 90°C para a evaporação da água e formação da fase α do PVdF. A homogeneização ocorreu em cerca de 20 min.

4.1.4. Deposição e secagem

Após a completa homogeneização da solução, a mesma foi depositada em uma placa de Petri 4cm. Para cada amostra foi depositada 1g da solução. Em seguida, ocorreu a secagem em estufa a 65°C/6h. A amostra foi então resfriada bruscamente a temperatura ambiente. Todos os passos do procedimento experimental estão representados na Figura 13. Os eletrólitos apresentaram características plásticas e flexíveis com coloração escura como apresentado na Figura 14.

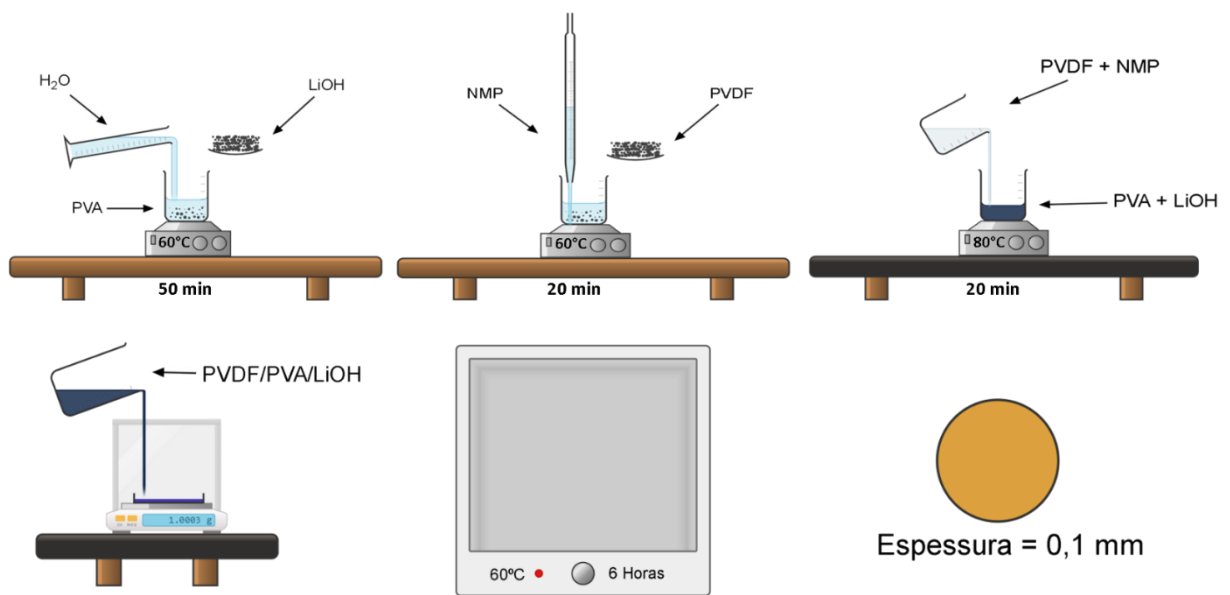


Figura 13 – Procedimento experimental.

Fonte: Autor

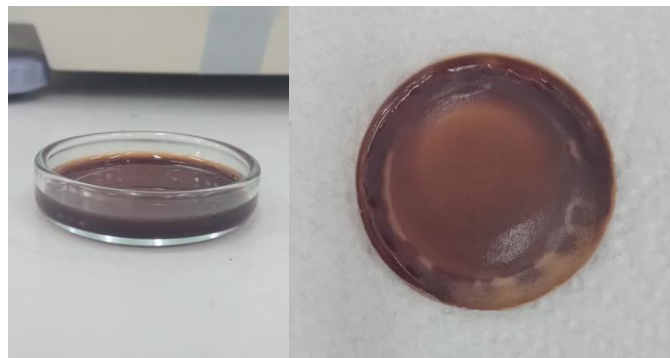


Figura 14 – Membras poliméricas de PVA/PVDF/Li.

Fonte: Autor

4.2. Síntese dos compósitos cerâmicos de BNT-BT

4.2.1. Preparação da solução precursora

Nitrato de bismuto (98%, Synth, P.A.), carbonato de bário (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich $\geq 97\%$) e isopropóxido de titânio (Sigma-Aldrich, $\geq 97\%$) foram usados como materiais; etilenoglicol, álcool etílico (J.T. Baker 99,8% PA), ácido nítrico (Neon, 65% P.A./ACS), ácido acético (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) foram usados como solventes e ácido cítrico (Synth $\geq 90\%$) foi escolhido para uso como ligante. Para preparar a solução de BNT, primeiro foi feita uma mistura 1:3:3 (em peso) de $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, álcool isopropílico e etilenoglicol, à qual foi adicionado ácido acético glacial. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi então dissolvido na solução resultante e uma quantidade de álcool isopropílico, equivalente ao volume da mistura de ácido cítrico, ácido acético glacial e ácido nítrico na proporção molar de 4:2:1 foi adicionada. NaOH foi então dissolvido na solução. A solução de BT foi preparada com $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, semelhante ao método descrito acima para a solução de BNT. Em seguida, uma quantidade apropriada de $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ foi adicionada a cada uma das duas soluções acima, com subsequente agitação por 2 h. Finalmente, as soluções de BNT e BT foram misturadas e agitadas por mais 12 horas à temperatura ambiente (RT), para obter uma solução precursora de BNT-BT.

4.2.2. Deposição dos filmes finos

As soluções precursoras de BNT-BT foram revestidas por spin-coating em substratos de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si (empresa SVM, EUA) de 1,2cmx1,2cm de tamanho, a 3000 rpm por 1 min, usando um aparelho VTC-50A (LaiZhou Weiyi, Shandong, China). Em seguida, os substratos revestidos foram secos a 80°C por 1 min e tratados termicamente a 350°C por 10 min. Um gel de rede híbrida formou-se no substrato na secagem, enquanto no recozimento os grupos orgânicos e as moléculas de água foram eliminados, formando o óxido e permitindo o controle da estrutura desejada [19]. Em seguida, os filmes processados de cada tipo de solução foram recozidos separadamente a 600°C (BNT-BT600), 650°C (BNT-BT650) e 700°C (BNT-BT700) por 1 h. Finalmente, eles foram resfriados a 25°C em atmosfera de ar a 10°C/min.

4.2.3. Experimentos Eletrocatalíticos

4.2.3.1. Materiais

Para os ensaios eletrocatalíticos, ciprofloxacina (Sigma-Aldrich, 99%), cloreto de potássio (Synth, 98%) e ferricianeto de potássio (Synth, 98%) foram usados sem qualquer purificação adicional. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente e todas as soluções foram preparadas com água ultrapura MilliQ (padrão da Millipore, St.Louis, MO, EUA, com resistividade elétrica $\rho \geq 18,2$ M Ω cm).

4.3. Caracterizações

Os compósitos poliméricos foram caracterizados por difração de raios-x (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC) para verificar as características microestruturais e elétricas.

Os filmes finos de BNT-BT foram caracterizados por difração de raios-x (DRX), Microscopia de Força Atômica (AFM), Espectroscopia Raman e UV-VIS para analisar a atividade eletrocatalítica.

4.3.1. Difração de Raios – X

Os padrões DRX de todas as amostras em foram registrados com um difratômetro LabX XRD-6000 (Shimadzu, Kyoto, Japão) usando radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å). As medições foram realizadas na faixa 2θ de 10° a 80° , com um tamanho de passo de $0,01^\circ$.

4.3.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As medidas de (FTIR) foram realizadas em um equipamento Shimadzu modelo IR Prestige-21 na região entre 800 e 4000cm^{-1} e utilizando o modo de transmissão, onde as amostras foram preparadas com dimensões $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$.

4.3.3. Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas no analisador térmico SDT Q600 da marca TA Instruments,

realizando as duas técnicas simultaneamente na mesma amostra utilizando uma rampa de 10°C/min até 300°C.

4.3.4. Espectroscopia de Impedância Complexa

Utilizando um analisador de impedância Solartron 1260, a caracterização elétrica das amostras foi realizada por meio de Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC), para esta caracterização, as amostras foram preparadas na forma de membrana de 10 mm de diâmetro e 0,1 mm de espessura. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente (25 °C) utilizando um potencial de 0,5 V em uma faixa de frequência de 100Hz a 10MHz.

4.3.5. Espectroscopia Raman/Micro-Raman

Os espectros Raman dos filmes foram obtidos em RT usando um espectrômetro iHR550 (Horiba Jobin Yvon, Piscataway, NJ, EUA) equipado com um CCD resfriado eletricamente (modelo Synapse), um passa-faixa e um filtro de borda para a linha de laser de 532nm. O laser utilizado nos experimentos foi um comprimento de onda de 532nm, CW Millennia eV DPSS (Spectra Physics, Santa Clara, CA, EUA), acoplado a uma fibra ótica multimodo, entregando nas amostras luz não polarizada com cerca de 70mW de potência. A grade de difração utilizada nos experimentos tinha 1800g/mm, dando uma resolução espectral de 0,5 cm⁻¹. O monocromador foi acoplado a um microscópio óptico Olympus com óptica corrigida ao infinito, equipado com uma objetiva M Plan Achromat 100X com NA=0,9, resultando em uma resolução espacial de 10 µm (tamanho do ponto na superfície da amostra). Cada espectro apresentado é uma média de 10 espectros com tempo de integração de 200s.

4.3.6. Microscopia de Força Atômica - AFM

As amostras foram cortadas em pedaços quadrados de ~2 x 2 cm² e fixadas em lâminas de vidro com fita adesiva dupla face. O mapeamento topográfico das superfícies do filme foi realizado com um AFM Innova (Bruker, Billerica, MA, EUA), operando no modo Tapping com uma sonda de silício RFESPA (Bruker), com constante nominal da mola cantilever, frequência de ressonância e raio da ponta de 3N/m, 75 kHz e 8nm, respectivamente. As imagens foram adquiridas com 256 x 256 pixels em uma área de varredura de 2,5 x 2,5 µm, com taxa de varredura de linha de 0,5 Hz. Quatro imagens foram adquiridas, em posições aleatórias, em cada uma das

três amostras diferentes. As imagens obtidas foram analisadas com o software MountainsMap Premium versão 8.4.8872 (Digital Surf, Besançon, França) de acordo com a norma ISO 25178-2:2012, conforme feito em trabalhos anteriores recentes [20–24]. Primeiro, parâmetros morfológicos de rugosidade quadrática média raiz (Sq), rugosidade média (Sa), assimetria da superfície (Ssk) e curtose (Sku) e densidade do espectro de potência (PSD) foram avaliados.

4.3.7. Espectros UV-Vis

Os experimentos de eletrocatalise foram realizados utilizando 50 mL de solução de ciprofloxacina (30 mgL^{-1}) e 0,1 M KCl como eletrólito. Em intervalos consecutivos de 10 min, alíquotas de 2 mL de solução foram coletadas e os espectros de absorvância foram adquiridos, usando um espectrômetro UV-vis Genesys 10S (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, EUA).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Compósitos Poliméricos PVA/PVDF/Li

5.1.1. Difração de raios – X

A Figura 15 apresenta os padrões de DRX à temperatura ambiente das membranas sintetizadas pela técnica *solvent casting* e a composição indicada na Tabela 4. O difratograma da amostra de PVDF puro com 1% Li (cor preta – C1) revela quatro reflexões em $2\theta = 18,3^\circ$, $2\theta = 19,9^\circ$, $2\theta = 38,4^\circ$ e $2\theta = 39,5^\circ$. As quatro primeiras correspondem à fase α do PVDF, enquanto a última é característica da fase β , como reportado. [67] Apesar do difratograma revelar que existe uma coexistência de fases, nota-se a predominância da fase α devido ao modo de processamento, pois foram realizadas a uma alta taxa de evaporação do solvente a temperatura de 100°C conforme relatado na literatura. [46,47]

Tabela 4 – Composição em % massa das amostras.

AMOSTRA	PVA(%)	PVDF(%)	LiOH(%)
C1	0	100	1
C2	25	75	1
C3	50	50	1
C4	75	25	1
C5	100	0	1

Fonte: Autor

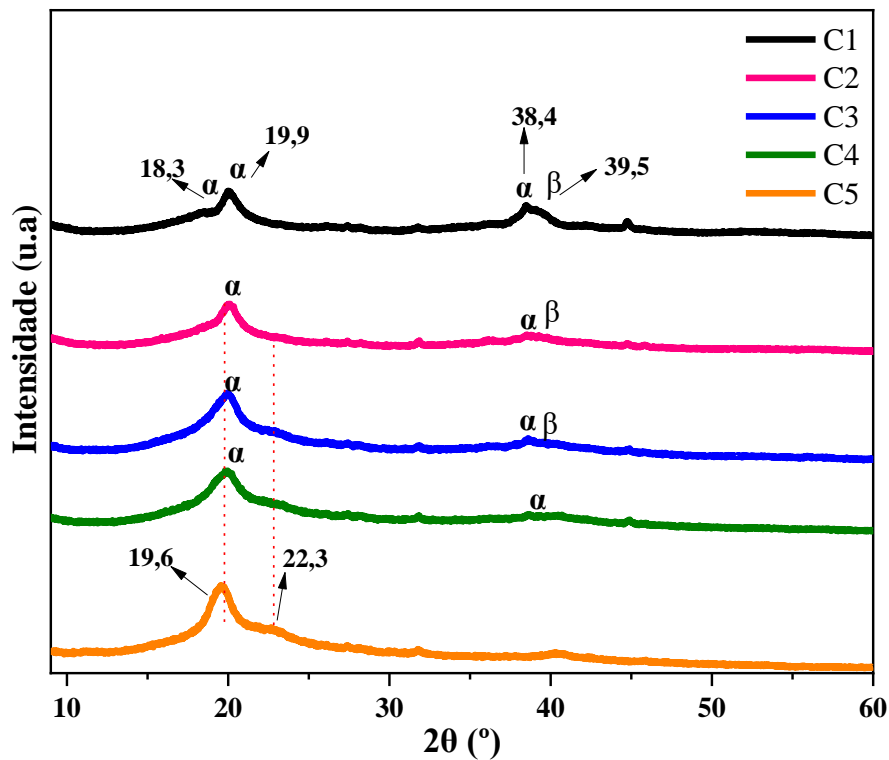


Figura 15 – Espectros de DRX das amostras C1, C2, C3, C4 e C5.

A presença da fase β na amostra C1 em $2\theta = 39,4^\circ$ revela que as duas fases estão coexistindo no polímero e alargamento dos picos pode estar relacionado com a presença do Li na estrutura, diminuindo a cristalinidade do PVDF e PVA como indicam resultados reportados na literatura. [68]

Nos difratogramas das amostras C2 e C3, com 75% e 50% de massa de PVDF, respectivamente, há a presença de um pico pouco intenso característico da fase polar β centrada em $36,2^\circ$. Este pico desaparece na amostra com composição de 25% de massa do polímero. Isso deve estar relacionado à dissolução do pó de PVDF no solvente NMP e a cristalização em temperaturas intermediárias (90°C a 100°C), o que resulta em misturas de fases α e β . [69,70] É possível observar ainda que existe uma sobreposição dos picos correspondente ao PVDF e a resposta do aglomerado das cadeias de PVA referente as difrações em $2\theta = 19,6^\circ$ e $19,9^\circ$, respectivamente. Nota-se também que todas as amostras possuem grau de

cristalinidade baixo devido ao grande alargamento dos picos, o que caracteriza um material com natureza mais amorfa.^[69]

A amostra C5, que como dito anteriormente corresponde ao PVA puro com 1% de Li, apresenta um padrão DRX com picos centrados em $2\theta = 19,6^\circ$ e $22,3^\circ$, indicando que houve a formação de fase associada a porção semicristalina. Assim como em amostras (C2, C3, C4 e C5), essa apresenta características mais amorfas. Com o aumento da concentração de PVA nota-se que há uma diminuição da intensidade do pico centrado em $2\theta = 38,4^\circ$ até a amostra C4, apesar disso, a amostra não perdeu sua característica da fase α , apenas tornou-se mais amorfa.

Nota-se também que não foi possível encontrar as difrações dos picos correspondentes ao LiOH. Isto aponta que nesta amostra houve a completa dissolução do sal nas matrizes poliméricas, o que influenciou a estrutura dos polímeros, promovendo uma natureza mais amorfa, como tem sido reportado na literatura, a introdução de dopantes induz uma desordem significativa na estrutura do polímero, portanto, a cristalinidade dos polímeros diminui.^[69]

5.1.2. Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho das blendas poliméricas são apresentados na Figura 16. Observa-se que as amostras apresentam perfis de infravermelho diferentes à medida que a concentração de PVA e PVDF são alteradas, surgindo bandas vibracionais ou ocorrendo mudanças na intensidade. Os espectros das amostras constituídas apenas de PVA/Li e PVDF/Li estão similares com trabalhos reportados na literatura ^[69,69]

As bandas em torno de 1070 , 1167 e 1230 cm^{-1} estão presentes nos espectros que contém PVDF (curva C1, C2, C3 e C4) e correspondem, respectivamente aos modos de oscilação de C–H₂, estiramento de C–F₂ e estiramento de C–F.

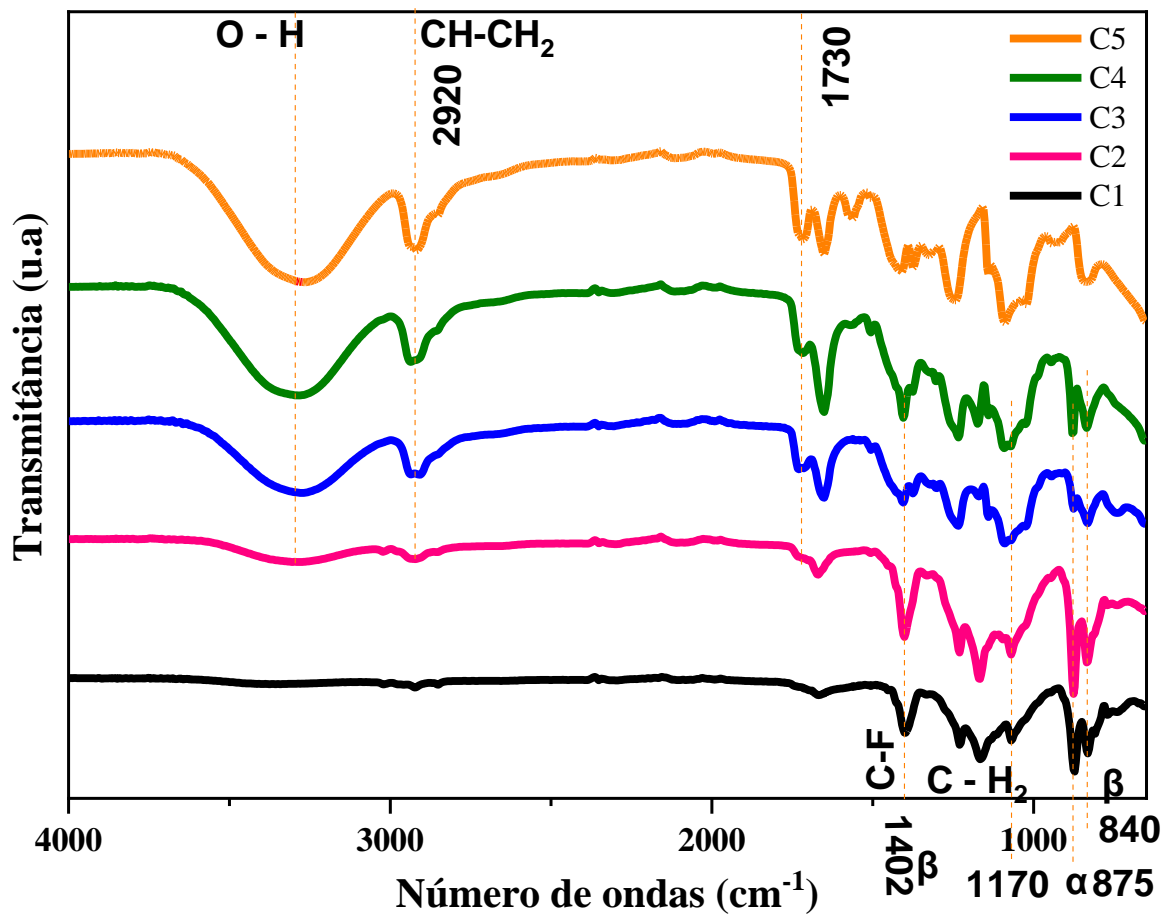


Figura.16 – Espectros FTIR das amostras poliméricas C1, C2, C3, C4 e C5.

Fonte: Autor

Há também a presença de modos de alongamento simétrico de C–F₂ em 833 cm⁻¹, alongamento assimétrico de C–F₂ em 874 cm⁻¹ e estiramento simétrico C–F em 1402cm⁻¹.^[69]

Os espectros das blendas C1, C2 e C3 apresentam bandas de baixa intensidade observadas em torno de 700 e 1450 cm⁻¹ e são normalmente atribuídas a defeitos da cadeia do polímero devido às ligações –CH₂(–CF₂–CF₂) CH₂– e –CF₂(–CH₂–CH₂–) CF₂–.^[69] A vibração em 840 e 1402 cm⁻¹ correspondem a fase cristalina β do PVDF, e os picos em 875 e 1070 cm⁻¹ correspondem à fase α do PVDF em conformidade com os difratogramas de DRX que revelam a presença das duas fases coexistentes. Observa-se que a preparação das blendas favoreceu para que houvesse essa interação das duas fases do PVDF. À medida que a quantidade PVDF é diminuída em contrapartida do acréscimo do PVA, nota-se que há uma diminuição da intensidade dos picos até a blenda com 50% com cada polímero (C3). No entanto em C4 houve novamente o aumento da intensidade indicando que a

composição desta blenda favorece o aprimoramento das fases novamente. Dessa forma, a blenda possui a menor quantidade de PVDF interagindo com o PVA que teve seu conteúdo aumentado, melhorando a hidrofiliabilidade do PVDF.

Nota-se que alguns modos como em 1070 e 1167 cm^{-1} diminuem com o acréscimo de PVA, devido a interações moleculares na matriz, dessa forma, esses estiramentos passam a vibrar menos. A fase amorfa pode ser um indicativo para a diminuição das intensidades, fazendo com que essas ligações estejam vibrando menos. [60,61]

A partir do espectro C2, surgem novas bandas que ficam mais largas e com picos mais intensos devido o acréscimo de massa de PVA, como a banda larga entre 3600 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} indicando o modo de vibração O – H do grupo hidroxila. Esse modo de alongamento é predominante de álcoois e fenóis. Uma vibração de alongamento assimétrico CH–CH₂ do PVA também aparece em 2920 cm^{-1} , se tornando menos intenso à medida que o conteúdo de PVDF, dificultando a vibração desse grupo como se observa. Os picos da faixa $1000 - 1600\text{ cm}^{-1}$, observados nos números de onda 1089 , 1320 e 1425 cm^{-1} são devidas as vibrações de estiramento das ligações de C – O na molécula da parte amorfa do PVA. [60-64] O braço em 1140 cm^{-1} é atribuído a vibração de alongamento de C = O da parte cristalina do PVA. [72]

O pico vibracional que aparece em torno 860 cm^{-1} é atribuído ao modo de oscilação C–H do PVA. A presença de Li também na blenda é confirmada na banda de vibração em 1730 cm^{-1} devido a interação com o oxigênio do grupo carbonila, quanto mais intensa essa complexação, maior a perturbação espectral. [70]

5.1.3. Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de TG e DSC das membranas poliméricas do sistema PVA-PVDF-Li são mostradas na figura 17 e 18. As curvas apresentam condições da maioria dos polímeros que são parcialmente cristalinos e parcialmente amorfos. Em conjunto, as curvas revelam condições de perda de massa em função da temperatura, como no caso da TG, características da fase amorfa, como a transição vítrea, e características da fase cristalina, como transição de fusão, como no caso do DSC. A análise térmica é realizada entre o intervalo de 0 a 300°C , regiões que ocorrem eventos de mudança de fase das blendas, importante ao presente trabalho. Os picos endotérmicos são os representados para baixo.

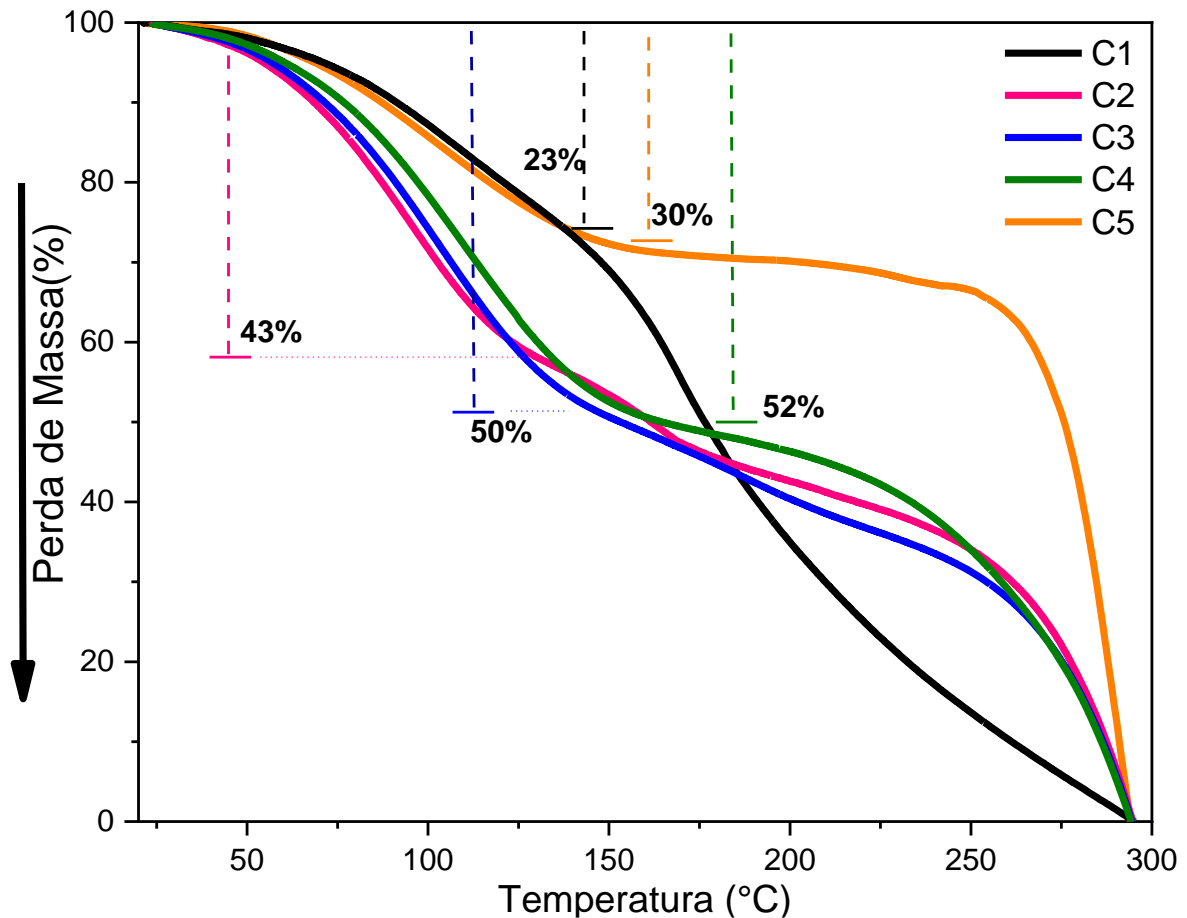


Figura.17 – Perda de massa em função da temperatura das amostras C1(PVDF-1%Li), C2(25%PVA-75%PVDF1%Li), C3(50%PVA-50%PVDF-1%Li), C4(75%PVA/25%PVDF1%Li), C5(PVA-1 %Li),

Fonte: Autor

A amostra de PVA puro dopada com 1% de Li apresenta três estágios de mudança de massa, conforme revela a curva de TG, o primeiro estágio constituído por um pico endotérmico na curva de DSC ocorre na faixa de 38°C a 140°C corresponde a perda de umidade, com uma perda de peso de 19,3 % atribuída a evaporação da água devido o PVA ter natureza hidrofílica e degradação de compostos orgânicos. O segundo estágio com pico endotérmico em 196°C estar associado a temperatura de fusão (T_m) do material como revela a curva DSC. Um terceiro estágio tem origem em torno da temperatura 270°C correspondente a decomposição do PVA, seguida com redução de massa significativa. [73-75, 35]

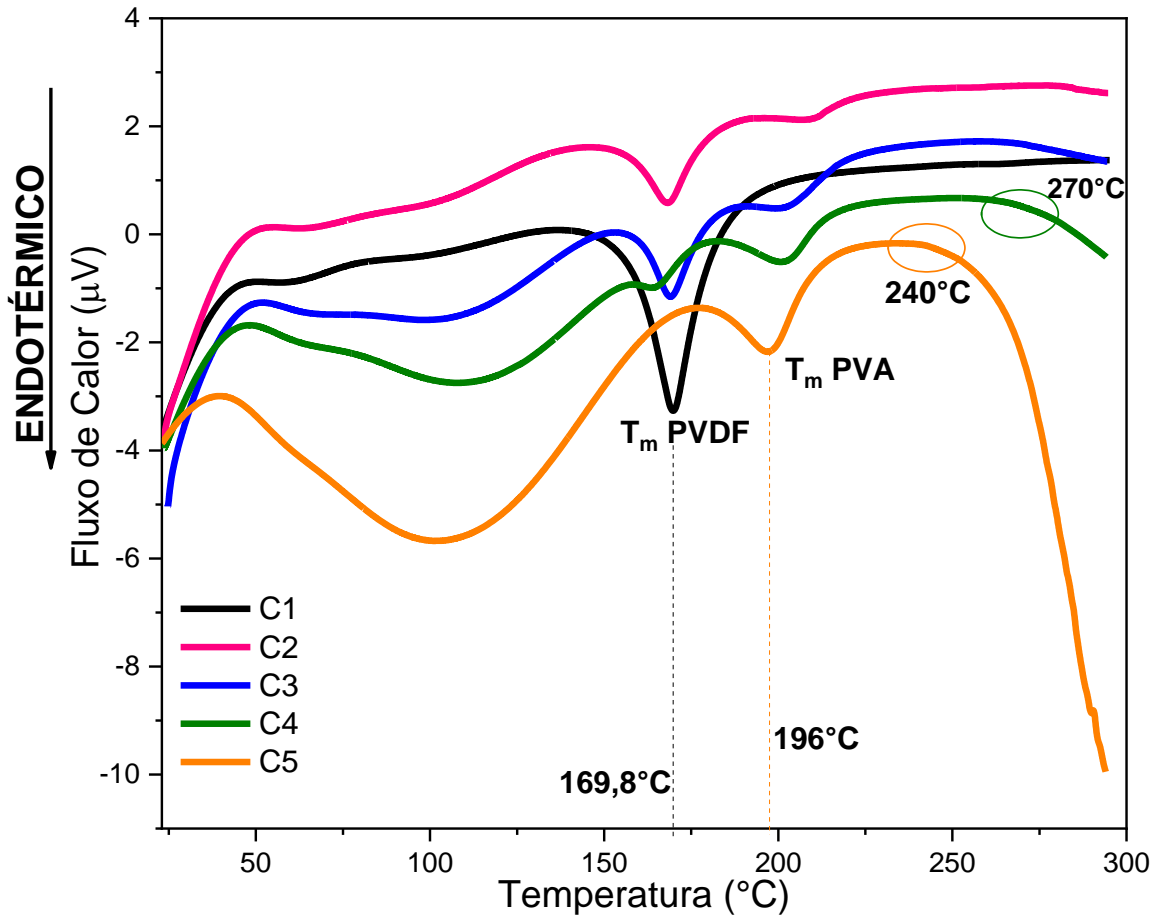


Figura.18 – DSC das amostras C1(PVDF-1%Li), C2(25%PVA-75%PVDF1%Li), C3(50%PVA-50%PVDF-1%Li), C4(75%PVA/25%PVDF1%Li), C5(PVA-1 %Li),

Fonte: Autor

A Curva de TG da amostra de PVDF puro dopada com 1% de Li revela que houve uma redução de 23% de massa do polímero até em torno da temperatura de 150°C. A partir desta temperatura inicia um novo estágio de mudança de massa, a intensidade máxima desse estágio está caracterizado por um pico endotérmico na curva de DSC, que corresponde a T_m desse polímero em 169,8°C. Esses resultados são similares aos reportados na literatura. ^[35, 75] Haikuan e Ren (2017) relataram em seu trabalho que a T_m de PVDF puro tem valor de 171,7°C.

A blenda constituída de 25%PVA e 75% de PVDF com 1% Li, denominada por C2 nos gráficos de TG e DSC é caracterizada por 3 estágios de mudança de massa. O primeiro estágio é devido a evaporação de água uma vez que 25% da composição constitui-se de PVA de natureza hidrofílica, seguida por um estágio de transição de primeira ordem, revelando o valor de T_m na curva de DSC em 168,3°C, correspondente a fase PVDF. É possível ainda verificar um leve pico endotérmico em

207,2°C devido a presença de PVA em sua estrutura. Em seguida, próximo a temperatura de 300°C nota-se uma leve inclinação, o que caracteriza o início da decomposição da blenda.

Para a blenda constituída de 50%PVA 50%PVDF com 1%Li ocorrem também 3 estágios de redução de massa conforme a curva C3 na figura 16, o primeiro estágio que ocorre também nas outras blendas é devido a evaporação de água e de solventes orgânicos enclustados nas cadeias poliméricas. Nota-se um comportamento semelhante entre as blendas, o que caracteriza que tanto o PVA e PVDF tiveram a mesma contribuição nessa redução de massa. O gráfico de DSC revela dois valores de transições de primeira ordem, o primeiro valor de T_m surge em 169,1°C e tem a contribuição da fase do PVDF, logo em seguida ocorre outro pico endotérmico com T_m de 200,7°C com a contribuição da fase do PVA, assim como ocorre nas outras blendas.

Com a composição de 25%PVDF 75% PVA dopada com 1% Li, a blenda denominada C4 possui dois picos endotérmicos correspondente a dois pontos de fusão conforme observa-se na figura 18, o primeiro com valor de T_m de 163,9°C referente contribuição do PVDF, menos intenso do que o segundo com T_m igual a 201,3°C devido o polímero PVA. Com relação a redução de massa (figura 17), nota-se que a curva mantém o padrão das outras blendas, denotando que houve estabilidade com a mistura de polímeros apesar de terem apresentado certa incompatibilidade devido a presença de dois pontos de fusão.

Os resultados da análise termica também revelam que a medida que aumenta a quantidade de PVA e diminui a quantidade PVDF a blenda fica menos estável com picos menos intenso ocorrendo então a diminuição calorífica do material, ou seja, é necessário que a amostra absorva menos energia para a ocorrência da fusão, além disso, não há miscibilidade entre os polímeros devido a diferentes pontos de fusão, determinando que a blenda é imiscível.

Importante destacar que a presença de PVDF favorece para que a temperatura de decomposição da blenda aumente. Em PVA puro a temperatura de decomposição ocorre em 241,7°C enquanto que para a composição 75%PVA/25%PVDF-1%Li a temperatura aumenta para 267,1°C, como é revelado nos gráficos TG/DSC.

5.1.4. Espectroscopia de Impedância Complexa

A Figura 19, 20 e 21 mostra o diagrama de Nyquist, também conhecido como diagrama de Cole-Cole, das amostras C1, C2, C3, C4 e C5 das blendas poliméricas obtidas neste trabalho. O diagrama apresenta o plano complexo de impedância, relacionando sua componente real (Z') e imaginária (Z'').^[77] A condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos depende principalmente da concentração real de portadores de carga e de sua mobilidade na estrutura. Dessa forma, os valores de condutividade podem ser calculados a partir da relação $\sigma = \frac{l}{R_b A}$, onde l é a espessura do filme, A é a área da superfície do material, R_b corresponde a resistência, sendo obtida através da intercepção da curva na componente real do gráfico de impedância Cole-Cole.^[78]

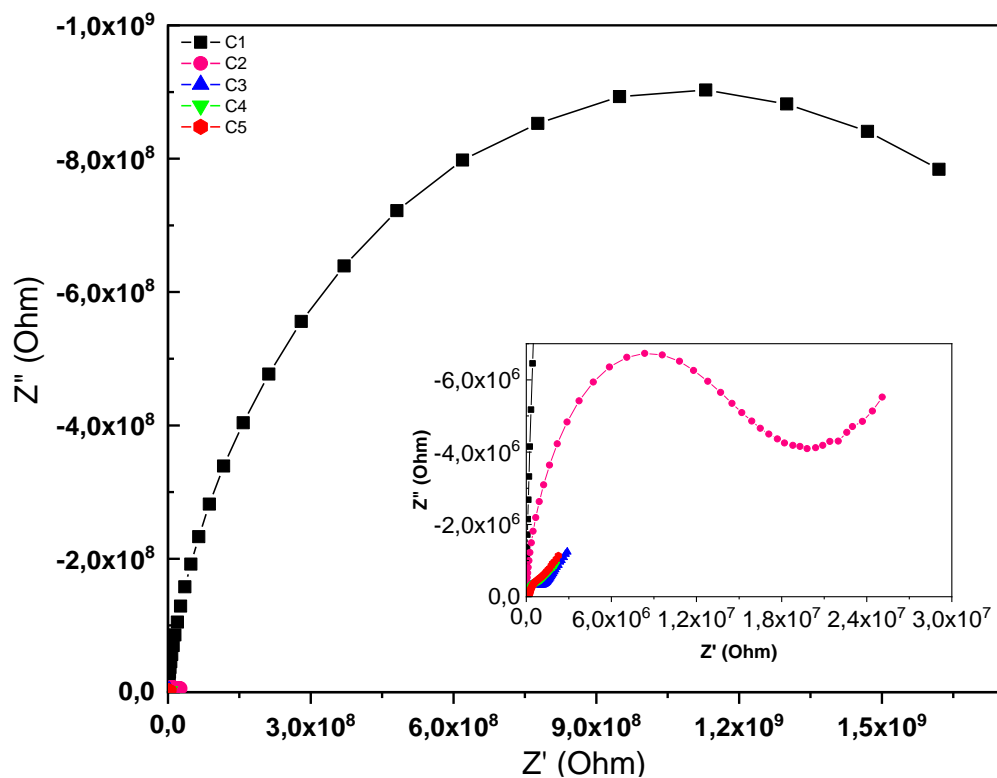


Figura.19 – Diagramas de Cole-Cole das membranas poliméricas C1, C2, C3, C4 e C5 medidas em temperatura ambiente; Impedância Real Z' .

Fonte: Autor

Existem duas regiões a serem estudadas nos gráficos de Cole-Cole. A primeira é a região que apresenta frequências mais altas. Essa região está associada à resposta do bulk do material, pois ela é a mais homogênea da amostra em termos de resposta elétrica, o que prevalece as características mais

semicondutora das amostras. [77,80] A resposta observada em frequências mais baixas é devido a interface entre o material e o eletrodo. Essa região é menos condutiva devido ser mais suscetível a alta concentração de defeitos e impurezas oriunda do momento do processamento do material, isso acarreta uma maior resistência do material.

Nos polímeros ocorre dois tipos de mecanismos de movimento de portadores de carga, a difusão e migração. O movimento de difusão está associado ao gradiente de concentração, enquanto a migração está corresponde aos efeitos do campo elétrico, relacionado com a carga. [80]

Como pode ser observado na Figura 19, a curva C1, que corresponde à amostra com maior composição de PVDF (100% em massa) se revela um comportamento de Z'' vs Z' com diâmetro do semicírculo da ordem de grandeza de $10^8 \Omega$. Esta amostra apresenta o comportamento com maior resistência, provavelmente isto pode estar associado a ligação de primeira ordem que os íons de Li fazem com o flúor da estrutura do PVDF, ocasionando então menos mobilidade do portador de carga entre a cadeia polimérica imóvel. [71]

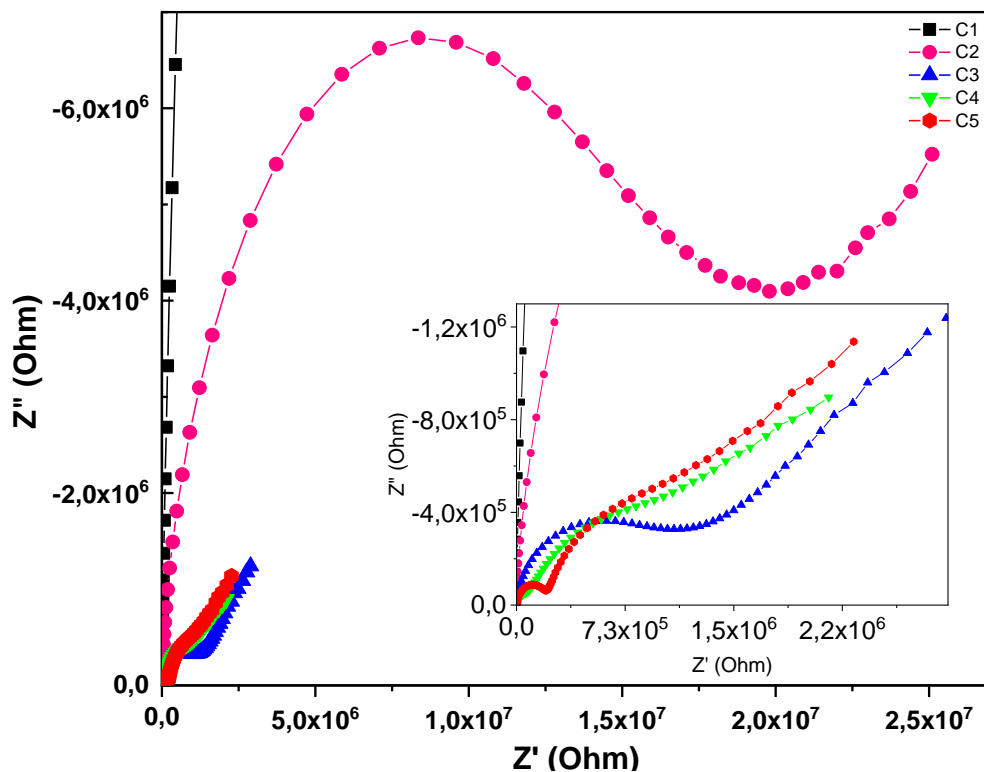


Figura.20 – Aproximação dos diagramas de Cole-Cole das membranas poliméricas C1, C2, C3, C4 e C5 medidas em temperatura ambiente; Impedância Real Z' .

Fonte: Autor

A curva C5, apresentada pela cor vermelha, corresponde à amostra com maior composição de PVA (100% em massa) em sua estrutura, o gráfico Cole-Cole revela que a ordem de grandeza da resistência é de $10^6 \Omega$. Este valor possui uma ordem de grandeza a menos que o reportado em outros trabalhos encontrados na literatura ^[42] Isto pode ser um efeito claro da influência do hidróxido de lítio presente nesta amostra. O comportamento de C5 pode ser observado na Figura 20. Na região de alta frequência há a presença de um semicírculo incompleto e uma linha inclinada na região de baixa frequência, indicando um comportamento típico de filmes. ^[72]

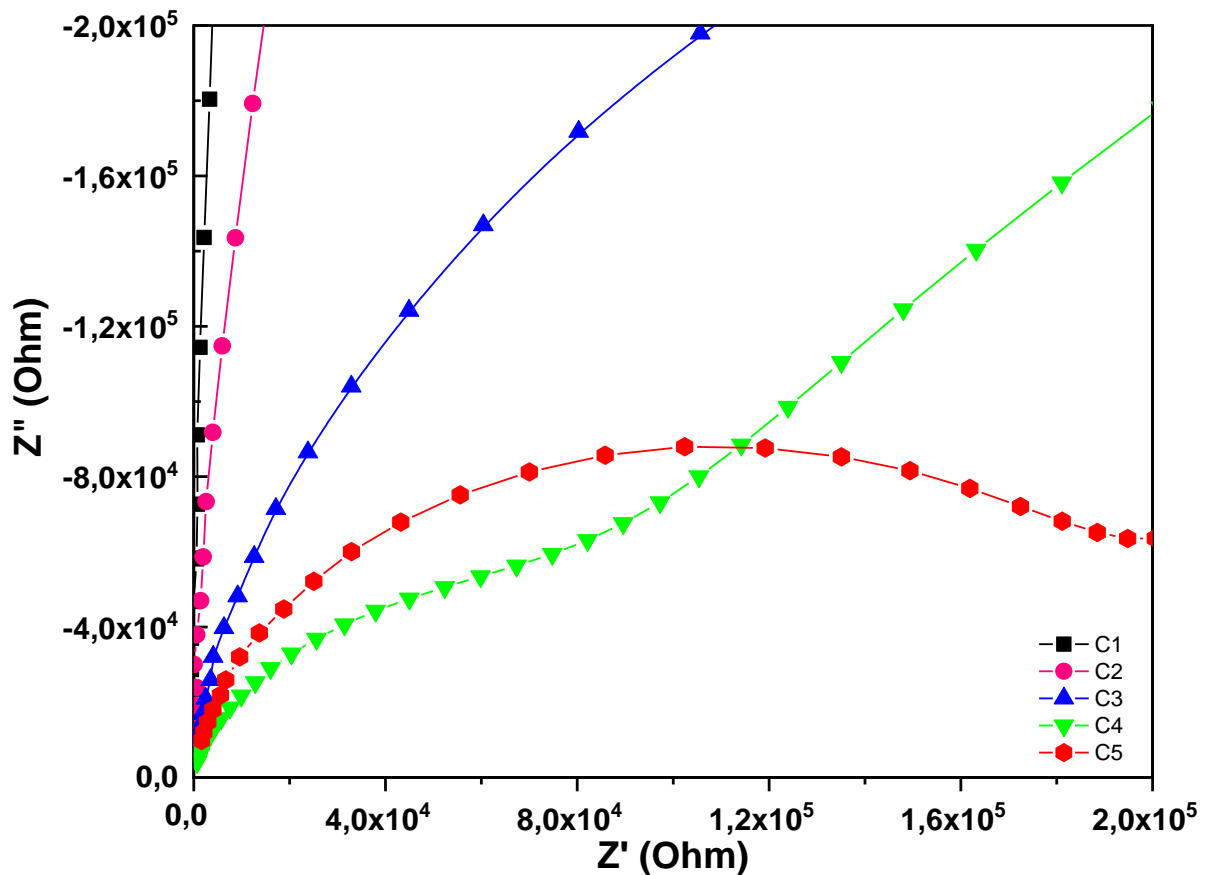


Figura.21 – Aproximação dos diagramas de Cole-Cole das membranas poliméricas C4 e C5 medidas em temperatura ambiente; Impedância Real Z' .

Fonte: Autor

Normalmente, a presença do semicírculo relaciona a resistência da amostra. Já a linha inclinada é associada com efeitos da eletro-polarização. Na região do semicírculo em altas frequências ocorre o mecanismo de migração devido a interação das cadeias do polímero PVA com os portadores de carga do sal de lítio. Na região vertical, delimitada por uma reta, o mecanismo que ocorre é o de difusão das espécies dentro do eletrólito e à rugosidade da interface eletrodo-eletrólito ^[08].

Ao verificar a Figura 19, 20 e 21 nota-se que ocorre a diminuição da resistência elétrica até a amostra C4, a qual corresponde a proporção 75% de PVA e 25% de PVDF. A amostra C2 que apresenta 75% em massa de PVDF e 25% de PVA, tem uma resistência elétrica com valor aproximado de $1,5 \times 10^7 \Omega$. Neste caso tem-se a contribuição da difusão envolvendo a interação dos polímeros e sal de lítio, assim apresentado na amostra C5.

A literatura reporta que quando há a ausência de semicírculos nos gráficos de impedância complexa, indicam a prevalência do componente resistivo dos polímeros, ^[40] o que difere dos resultados encontrados neste trabalho, pois há a presença de semicírculos e retas inclinadas a 45° . Devido a isso, a presença de semicírculos de alta frequência está relacionado ao processo de condução iônica dos eletrólitos. ^[71]

A contribuição do sal de lítio na condutividade elétrica se dá pelo fato de ter um aumento na densidade dos portadores de carga, fazendo com que haja uma diminuição da ordem de grandeza e conseqüentemente redução da resistência elétrica. De maneira geral, observa-se que a amostra C4, como apresentado nos espectros de DRX e nas vibrações de FTIR, possui apenas a fase apolar α PVDF e possui baixa cristalinidade. Essa característica pode beneficiar o mecanismo de condução do material e pode contribuir com a diminuição da sua resistência elétrica. A literatura revela que estrutura amorfa produz maior difusividade iônica levando ao aumento da condutividade iônica ^[60]

A Figura 22 apresenta o comportamento da impedância imaginária em função da frequência. É possível observar que ocorre a diminuição de Z'' à medida que o conteúdo de PVA aumenta até chegar na faixa de 75%. É possível verificar ainda que ocorre uma variação do tempo de relaxação das blendas. O tempo de relaxação é o tempo que a amostra leva para não sofrer ações do campo elétrico externo e pode ser determinado a partir da razão entre o valor máximo da componente imaginária da impedância e a frequência máxima, $\tau = Z''_{max}/f_{max}$. O deslocamento dos picos de Z'' em direção a frequências mais altas indicam que há um aumento no tempo de relaxação. ^[114,115]

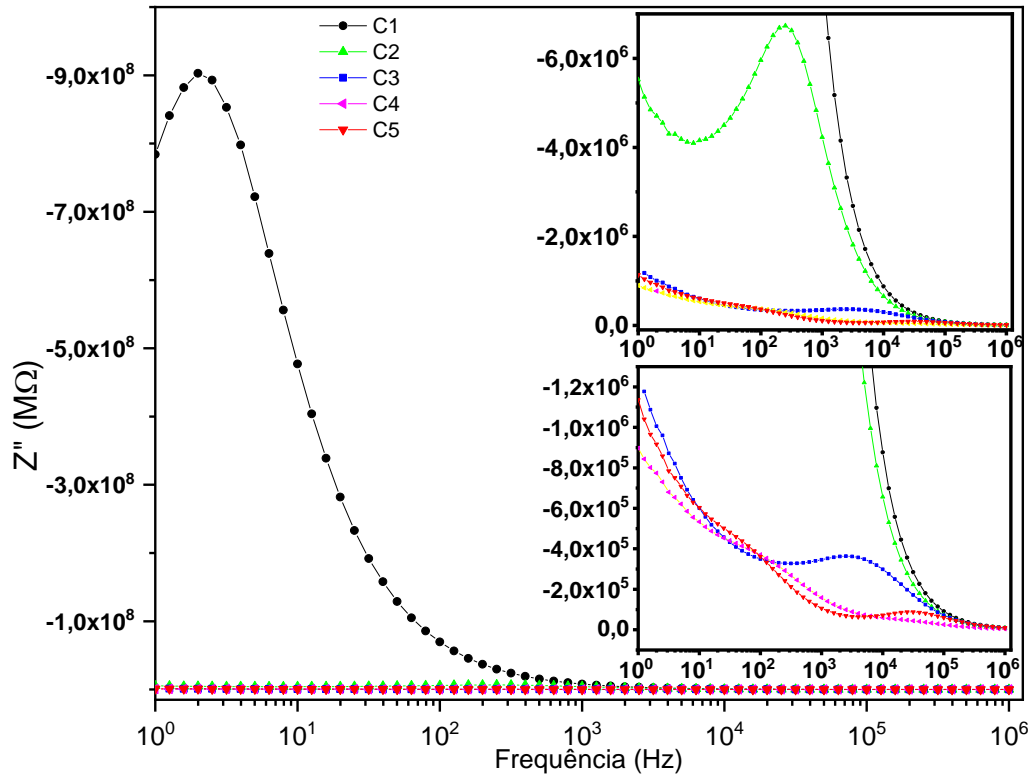


Figura.22 –Impedância Imaginária Z'' em função da frequência.

Fonte: Autor

De maneira geral, a resposta da amostra C1 constituída puramente de PVDF e Li não foi efetiva devido o Li^+ fazer ligação química com flúor da estrutura do polímero, com isso, como a união desses elementos é forte, quando é aplicada baixas frequências na amostra, não ocorre a condução por difusão. À medida que há a diminuição do PVDF, essa força de ligação tem menos influência no resultado global, uma vez que os íons de Li passam a ter mais interação com a hidroxila da estrutura PVA até ocorrer a saturação da carga total das amostras. Por esta razão, a composição que teve melhor resposta foi da mostra C4, pois apresentou a menor porcentagem de PVDF. Apesar da amostra C5 ter a maior porcentagem de PVA, ela não apresenta uma condição suficiente para a dissolução do Li^+ , o que a torna menos eficiente do que a amostra C4. [60].[66].[68]

5.2. Compósitos cerâmicos de BNT-BT

5.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

Os padrões de DRX de ângulo rasante dos filmes finos BNT-BT fabricados são mostrados na Fig. 23. Foi relatado que os filmes finos BNT-BT puros apresentam uma formação de fase cristalina incipiente, caracterizada pela presença de planos (100), (110), (200), (211) e (220) [75]. De fato, todos os padrões na Fig. 23 para os filmes recozidos em diferentes temperaturas mostram o mesmo perfil bem definido, que é característico de uma fase policristalina. Os quatro picos que aparecem nos valores 2θ de $22,20^\circ$, $30,98^\circ$, $46,00^\circ$, $57,20^\circ$ e $67,32^\circ$, podem ser atribuídos aos planos acima mencionados, respectivamente. Segundo a literatura [26,27], este perfil é atribuído à estrutura tetragonal com grupo espacial de $P4mm$ (padrão: cartão ICSD n°. 230435). Além disso, um pico mais proeminente aparece em $39,80^\circ$, que pode ser atribuído à estrutura multicamada do substrato de Pt/Ti/TiO₂/Si com estrutura cúbica, e é marcado na Fig.1 com (Pt). Para a amostra recozida a 650°C (linha azul na Fig.22), uma fase menor de pirocloro também apareceu em torno de $20,02^\circ$, marcada com (*). O ajuste espectral dos padrões DRX aplicando o modelo March Dollase mostra uma orientação preferencial (001). Os parâmetros quantitativos de rede extraídos desses padrões, incluindo tamanho do cristalito e deformação induzida f , são apresentados na Tabela 5. Além disso, a tabela relata os parâmetros nominais de rede esperados para cerâmicas BNT-BT, de acordo com a literatura [76].

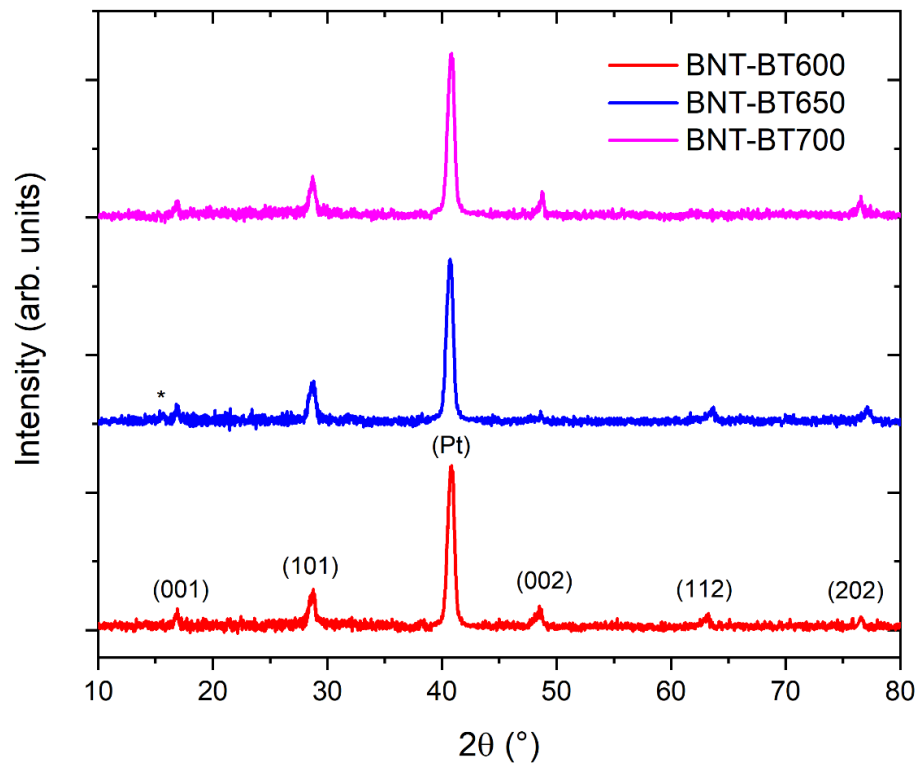


Figura. 23. Padrões DRX de ângulo rasante de filmes finos de BNT-BT recozidos em diferentes temperaturas de 600 °C (linha vermelha), 650 °C (linha azul) e 700 °C (linha magenta).

Tabela 5. Parâmetros de rede dos filmes BNT-BT recozidos a 600 °C, 650 °C e 700 °C, atribuídos à estrutura tetragonal $P4mm$, ver Fig.1. O tamanho do cristalito (D_{DRX}), tensão induzida f e densidade de deslocamento $\delta_d(1/D^2_{DRX})$ também são relatados.

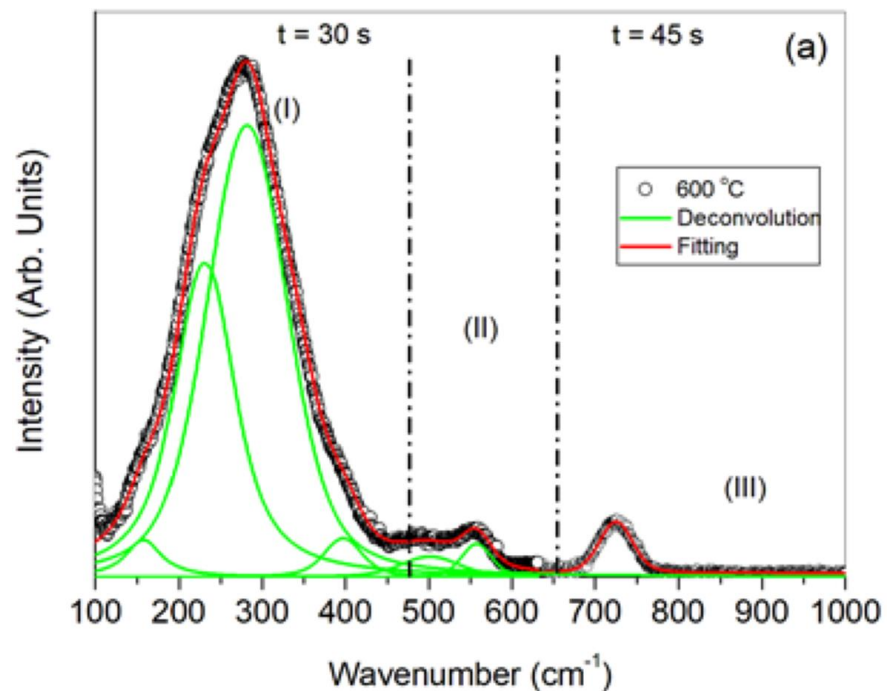
Amostra	Parâmetro a (Å)	Parâmetro b (Å)	Parâmetro c (Å)	D_{DRX} (nm)	f_a (%)	f_b (%)	f_c (%)	$\delta_d(1/D^2_{DRX})$ (nm ⁻²)
BNT-BT600	4.123	4.123	4.043	14.76	5.71	5.71	2.58	0.00459
BNT-BT650	4.129	4.129	4.038	16.82	5.86	5.86	2.47	0.00354
BNT-BT700	4.124	4.124	4.037	27.88	5.74	5.74	2.44	0.00129
BNT-BT cerâmica	3.887	3.887	3.938	-	-	-	-	-

Embora a concordância geral seja boa, os parâmetros de rede obtidos para nossos filmes BNT-BT são ~5% maiores do que aqueles relatados para a mesma massa de cerâmica. Este resultado é consistente com a tensão de tração observada na estrutura tetragonal BNT-BT, de alguma forma relacionada à correspondência da interface filme-substrato. Essa tensão de tração ao longo dos três eixos (f_a , f_b e f_c) obviamente se converte em uma deformação induzida pelo substrato [86]. Essa expansão no eixo da rede encontra valores máximos para as direções a e b na temperatura intermediária (650°C), enquanto na direção c é máxima na temperatura mais baixa (600°C), portanto, pode ser apenas parcialmente associada ao aumento do tamanho do cristalito. Além disso, um caso mostra que o tamanho do cristalito aumenta de 14,76 nm para 27,88 nm, o que corresponde a uma diminuição na quantidade de contornos de grão ao longo da superfície. Notavelmente, esse comportamento promoveu uma diminuição na densidade de deslocamento dos defeitos estruturais de 0,00459 para 0,00129 nm⁻², sugerindo que em altas temperaturas uma maior estabilização da rede é alcançada. Os defeitos estruturais gerados em sistemas BNT são principalmente devidos a vacâncias de oxigênio [79] na interface das partículas.

5.2.2. Espectroscopia Raman

A Fig. 24 mostra os espectros Raman para os filmes BNT-BT recozidos em diferentes temperaturas, na faixa de 100–1000 cm⁻¹. Medições fora desta faixa (de 50 a 4000 cm⁻¹) foram registradas, mas nenhum outro pico, possivelmente devido a qualquer modo fônon (E) foi registrado. A assinatura espectral geral que aparece na Fig. 23 apresenta três bandas largas, centradas em cerca de 290 cm⁻¹ (banda I), 520 cm⁻¹ (banda II) e 740 cm⁻¹ (banda III). O alargamento pode ser atribuído à desordem da rede induzindo uma sobreposição dos modos Raman devido à anarmonicidade da rede. Além disso, alguns modos Raman-ativos também são infravermelho-ativos, então sua frequência depende de suas características longitudinais e transversais, levando ao alargamento de banda em amostras policristalinas. A banda com maior intensidade é de longe a banda de energia mais alta I, enquanto as bandas de energia mais baixa II e III mostram intensidade muito menor, com a primeira sendo apenas um nível ligeiramente mais alto nas mesmas condições de aquisição (ou seja, II>III≈IIII). De fato, devido ao alto contraste entre as intensidades do modo principal, foi necessário adquirir os espectros com diferentes tempos de integração

(identificados em cada caso na Fig. 24 como separados para a respectiva parte dos espectros por linhas pontilhadas verticais). Portanto, os picos em cada região da Fig.24 não podem ser comparados diretamente por sua intensidade relativa, mas a proporcionalidade pode ser estimada indiretamente. Sobreposto às medições (círculo preto preenchido), na Fig.24 para cada temperatura de recozimento, o melhor perfil de ajuste geral (linha vermelha) e a deconvolução para picos de componentes individuais (linha verde) também são mostrados. A deconvolução para o caso da temperatura de recozimento de 700 °C (Fig. 24a) identificou sete picos, a saber: três modos sobrepostos na banda A (fônons com frequência de vibração no eixo c), centrados em 173, 242 e 286 cm^{-1} ; dois modos na banda II, centrados em 517 e 555 cm^{-1} ; e dois modos na banda III centrados em 738 e 791 cm^{-1} . As medições estão de acordo com os dados relatados anteriormente ^[80,81] para filmes recozidos a 700 °C.



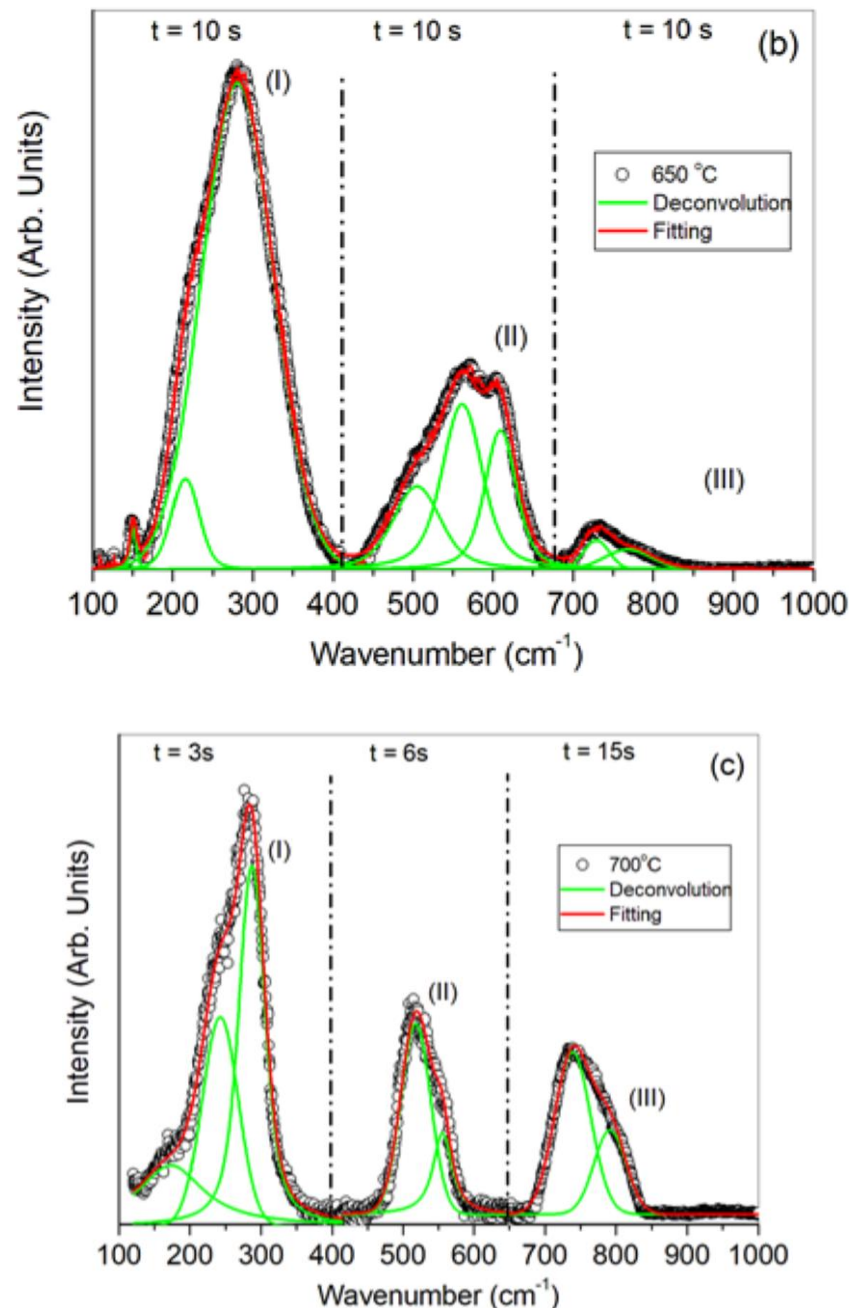


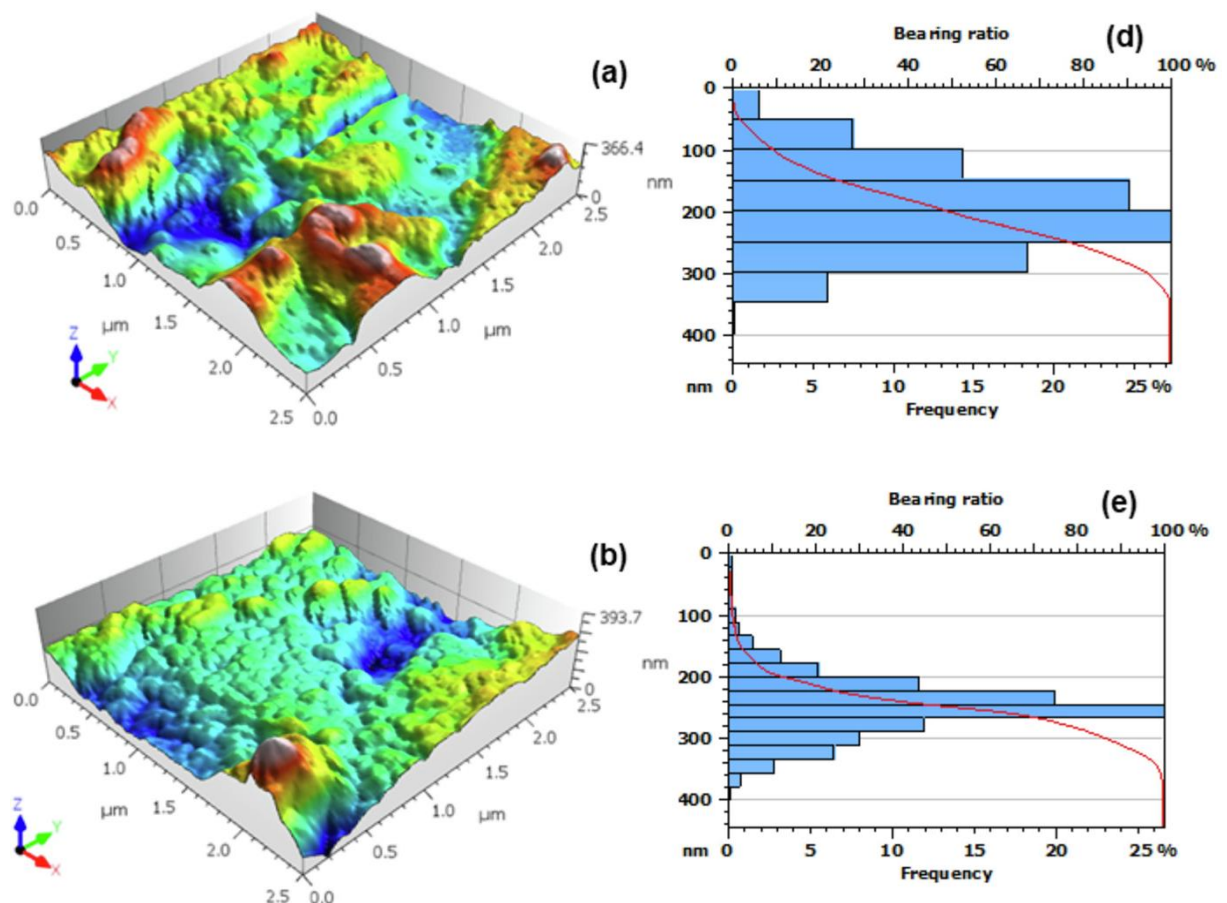
Figura. 24. Espectros Raman de filmes BNT–BT recozidos em diferentes temperaturas: (a) 600 °C, (b) 650 °C, (c) 700 °C. Os círculos pretos são os dados experimentais obtidos em RT, e as linhas vermelhas são as curvas de ajuste. A deconvolução de cada modo único (linhas verdes) foi obtida pela divisão em curvas lorentzianas. O tempo de integração para cada faixa espectral (limitado por linhas pontilhadas verticais, quando aplicável) é apresentado para cada caso. As bandas resultantes são identificadas pelas letras I (centradas em cerca de 290 cm⁻¹), II (centradas em cerca de 520 cm⁻¹) e III (centradas em cerca de 740 cm⁻¹).

As propriedades de simetria de BNT e BT são amplamente discutidas na Ref. [32], onde é prevista a presença de 13 modos Raman ativos, em representação irreduzível $\Gamma_{\text{Raman}}=7A_1+6E$. Os perfis apresentados na Fig. 23 indicam sobreposição de vários modos; além disso, cada modo E é duplamente degenerado. As bandas I e II se dividem em três picos proeminentes, enquanto a banda III se divide em apenas dois picos. Essas divisões ocorrem devido a forças eletrostáticas de longo alcance na fase ferroelétrica tetragonal para cada modo A_1 e E em modos longitudinais e transversais. O modo em 173 cm^{-1} é atribuído à simetria A_1 associada à vibração Na-O, que muda para frequências mais baixas à medida que a concentração de Ba aumenta [83]. O modo 242 cm^{-1} está relacionado com as vibrações de alongamento Ti-O, e o modo 286 cm^{-1} está relacionado com a flexão O-Ti-O. Toda a banda II é um modo TO_3 e está relacionada ao alongamento simétrico (O-Ti-O) dos clusters octaédricos $[TiO_6]$ (típicos de materiais com estrutura de perovskita). Finalmente, os dois modos em 738 cm^{-1} e 811 cm^{-1} na banda III, estão relacionados com a presença de vacâncias de oxigênio [84].

Comparando as medições na Fig. 24c com as das Figs. 24b e 24a, pode-se notar o surgimento de um segundo pico na banda C. Inicialmente, para recozimento a baixa temperatura (até $600 \text{ }^\circ\text{C}$) as vacâncias de oxigênio ocorrem principalmente devido à quebra da ligação O-Ti-O. Porém, para temperaturas de recozimento acima de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ surge outro pico nesta banda, devido a vacâncias de oxigênio na ligação Na-O que também se rompe. A banda II da Fig. 24c apresenta dois picos para recozimento a 600°C (501 e 557 cm^{-1}), sendo o modo 501 cm^{-1} duplamente degenerado. Vacâncias de oxigênio induzem uma quebra de simetria e periodicidade, resultando na divisão e deslocamento dos modos II relacionados às vibrações TO_3 . O mesmo processo promove um deslocamento dos modos sobrepostos da banda I. O estreitamento de todas as bandas quando a temperatura de recozimento é aumentada, indica uma tendência de aumento da cristalinidade do material, conforme observado acima nos padrões DRX. Assim, os resultados obtidos nas espectroscopias DRX e Raman confirmam a estrutura tetragonal $P4mm$ e a variação das características estruturais dos filmes preparados, em comparação com a cerâmica bulk.

5.2.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Na literatura existente, o AFM provou ser uma ferramenta essencial para a análise morfológica na avaliação da microestrutura do filme fino do material em termos de padrão em nanoescala [85-87], distribuição de altura [88-90], fractal [91-94] e poder de densidade do espectro [76,95,96]. O desempenho geral de nossas amostras de filmes finos pode ser influenciado por sua morfologia de superfície, que pode desempenhar um papel significativo na interação do material com outros sistemas. Portanto, para possivelmente estabelecer uma conexão com a funcionalidade dos filmes finos BNT-BT, caracterizamos extensivamente suas propriedades morfológicas. Imagens únicas de topografia de superfície 3D medidas por AFM e assumidas como representativas dos filmes finos BNT-BT obtidos após diferentes tratamentos térmicos, foram relatadas na Fig. 25. Observando a distribuição (FWHM) das distribuições de altura nas Figs. 25d-f, pode-se ver que, para essas áreas selecionadas, o BNT-BT600 apresentou a superfície mais rugosa ($S_q=68$ nm) e o BNT-BT650 o mais liso ($S_q=47$ nm), enquanto o BNT-BT700 foi um pouco intermediário ($S_q = 53$ nm).



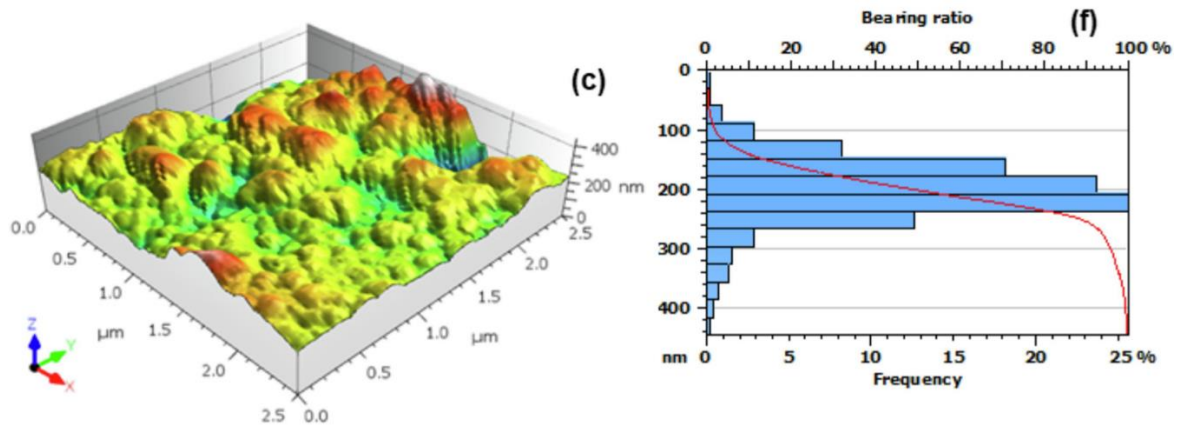


Figura 25. Micrografias AFM representativas e distribuições de altura relativa de amostras: a,d) BNT-BT600, b,e) BNT-BT650 e c,f) BNT-BT700.

No entanto, quando todas as quatro imagens para cada amostra foram consideradas, verificou-se que as médias de S_q , relatadas na Tabela 6, embora aparentemente descrevessem um aumento com a temperatura do tratamento térmico, ainda não apresentaram diferença estatisticamente significativa ($p > 0,05$). Isso se deve aos grandes desvios padrão de S_q que é um indício de processo de deposição não uniforme dos filmes, provavelmente também associado a uma baixa coalescência dos grãos na faixa de temperatura considerada. Além disso, a assimetria S_{sk} e S_{ku} não apresentaram diferença significativa entre as três amostras ($p > 0,05$), apresentando valores médios em torno de 0, o que pode estar associado a uma distribuição simétrica tipo gaussiana. No entanto, a assimetria média de BNT-BT700 foi negativa, apresentando características dominantes na forma de poros, enquanto BNT-BT600 e BNT-BT600 apresentaram valor positivo, associado a grãos. Para S_{ku} , apesar da ausência de diferença estatisticamente significativa, enquanto todas as amostras apresentam comportamento leptocúrtico global ($S_{ku} > 3$), associado à forma pontiaguda dominante das feições, aparece uma tendência de médias crescentes, indicando um aumento da espícula com a temperatura de tratamento.

Tabela 6. Momentos de distribuição de altura das superfícies de filmes finos BNT-BT.

Parâmetros	Unidade	BNT-BT600	BNT-BT650	BNT-BT700
S_q^*	[nm]	62 ± 7	70 ± 44	76 ± 37
S_{sk}^*	[-]	0.2 ± 0.2	0.0 ± 0.4	-0.3 ± 0.3
S_{ku}^*	[-]	3.3 ± 0.6	3.4 ± 1.4	4.2 ± 1.0

* Amostras sem diferença estatisticamente significativa

5.2.4. Desempenho eletrocatalítico das superfícies de filmes finos

A Fig. 26 mostra o espectro UV-vis da solução de ciprofloxacina catalisada em diferentes tempos e sua taxa de degradação (C/C_0) extraída desses dados brutos, para os diferentes eletrodos de filme fino. Em todos os espectros, aparece a banda de absorvância característica da ciprofloxacina dissolvida em solução aquosa, em ~ 276 nm ^[108]. Esta banda mostra uma diminuição contínua com o aumento do tempo de exposição em diferentes valores de densidade de corrente para todos os três diferentes eletrodos (Fig. 26a-c). No entanto, em termos de taxa de degradação D_r , o BNT-BT600 apresenta o melhor desempenho em comparação com o BNT-BT650 e o BTN-700, com valores de 100%, $93\pm 7\%$ e $85\pm 4\%$, respectivamente.

A diminuição da absorvância máxima para soluções de ciprofloxacino se deve à oxidação das moléculas por espécies com altos potenciais oxidantes e redutores, formadas pela excitação/recombinação de elétrons provenientes da transferência de carga nos eletrodos ^[109]. Dentre essas espécies, as lacunas (h^+), que são geradas pela excitação de elétrons (e^-) da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), apresentam alto potencial oxidante ^[105]. Uma vez formados, os buracos presentes no VB oxidam as moléculas de água adsorvidas na superfície dos eletrodos, resultando em radicais hidroxila HO^\bullet e em H^+ ^[61]. Por outro lado, os elétrons excitados para a banda de condução são capturados pelas moléculas de oxigênio, resultando nos radicais superóxidos, $O_2^{\bullet-}$ ^[62]. Além disso, a oxidação direta das moléculas de ciprofloxacino, adsorvidas na superfície do eletrodo, ocorre pela ação de orifícios que migram para a superfície do eletrodo ^[113].

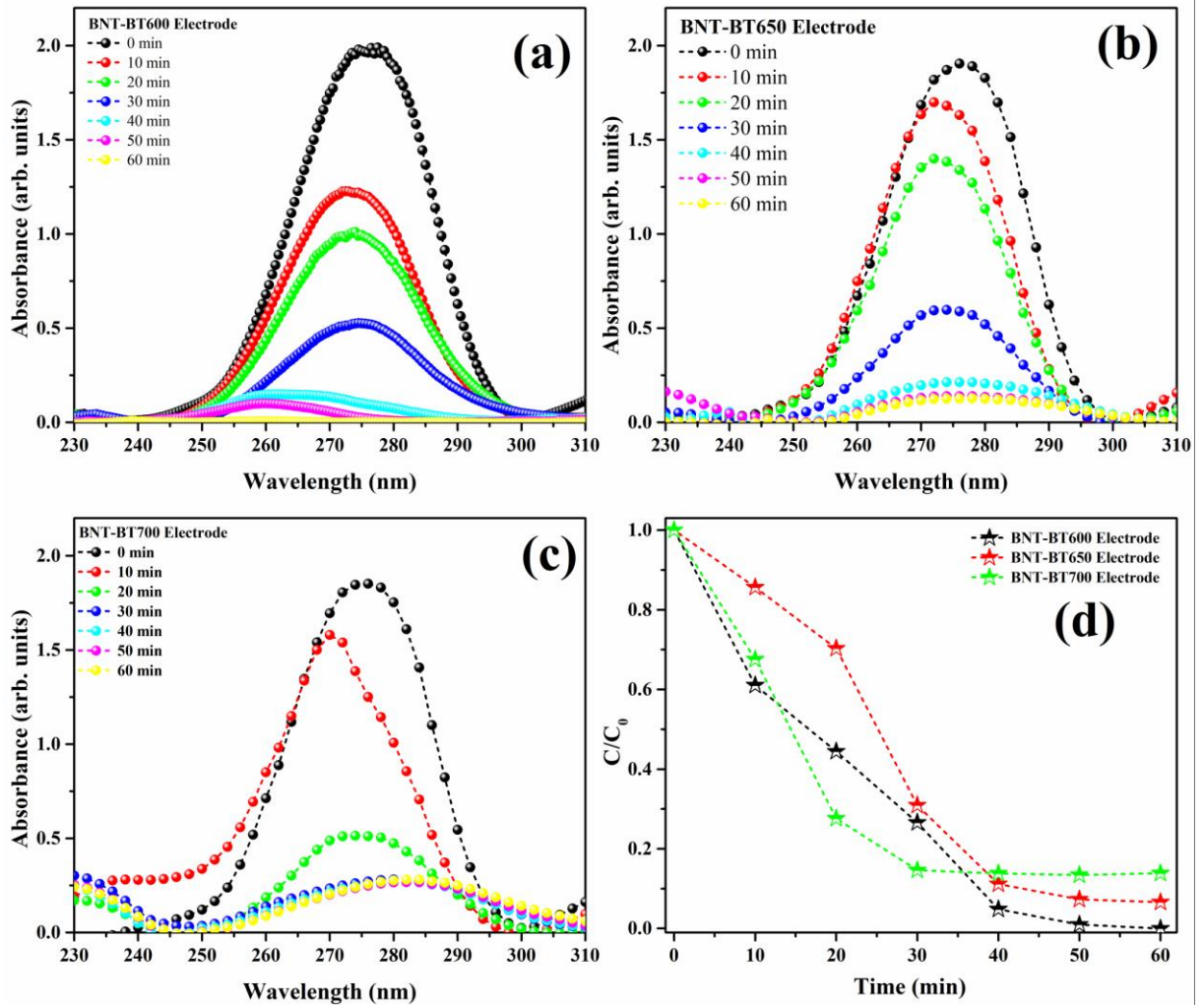


Figura 26. Espectros UV-VIS de soluções de ciprofloxacina catalisadas usando os eletrodos (a) BNT-BT600, (b) BNT-BT650 e (c) BNT-BT700 e (d) taxa de degradação (C_n/C_0). Condições experimentais: concentração de ciprofloxacina 30mgL^{-1} , eletrólito: 50 mL KCl na concentração de 0,1 M; $I = 10\text{ mA}$.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível sintetizar compósitos cerâmicos de filmes finos de BNT-BT pelo método sol-gel e compósitos poliméricos de PVA–PVDF–Li em diferentes proporções de polímeros pelo método evaporação por solvente. Nos compósitos poliméricos, o difratograma de raios-X revelou que houve a formação dos polímeros PVA e PVDF, apresentando uma coexistência de fases. O DRX mostrou os picos característicos do PVDF em $2\theta = 18,3^\circ$, $2\theta = 19,9^\circ$, $38,4^\circ$ e $2\theta = 39,4^\circ$, e do PVA em picos centrados em $2\theta = 19,6^\circ$ e $22, 3^\circ$. Nos compósitos cerâmicos, o DRX dos filmes finos de BNT-BT recozidos a 600°C , 650°C e 700°C mostraram uma orientação preferencial leve (001), e os tamanhos dos cristaltos aumentaram com a temperatura de recozimento de 14,76 para 27,88nm, mostrando que o filme recozido em baixa temperatura teve um maior número de defeitos superficiais, especialmente aqueles associados aos contornos de grão. Em geral, os parâmetros de rede dos filmes foram maiores do que os relatados para a cerâmica simples BNT-BT.

Através da análise de Infravermelho por Transformada de Fourier foi possível confirmar que as vibrações moleculares das amostras dos compósitos poliméricos estão em conformidade com a literatura e que houve a coexistência de fases, corroborando com o DRX. Uma das vibrações mais significativas foi a banda larga entre 3600 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} indicando o modo de vibração O – H do grupo hidroxila do PVA, não existindo, portanto, na amostra pura de PVDF.

Na espectroscopia de impedância complexa verificou-se que a amostra C4, com a proporção de 75% de massa de PVA e 25% de PVDF e 1% de LiOH demonstrou o menor valor resistência elétrica de valor $1,3 \times 10^5 \Omega$, possivelmente pelo fato dos íons de Li estarem fazendo ligações secundárias com a hidroxila (OH), favorecendo sua movimentação quando a amostra sofre ação do campo externo.

Nos filmes de BNT – BT, as distribuições de altura da micromorfologia não foram afetadas pelo aumento da temperatura de recozimento e as medições eletroanalíticas revelaram um excelente desempenho eletrocatalítico dos eletrodos fabricados em temperaturas de recozimento diferentes. No entanto, a degradação total das moléculas de ciprofloxacina foi observada apenas para o eletrodo obtido a 600°C após 60 min de eletrólise, o que atribuímos a uma combinação das

propriedades estruturais e morfológicas que atuam juntas potencializando a atividade eletrocatalítica.

Os resultados deste estudo sugerem que os compósitos cerâmicos de filmes finos à base de perovskita têm grande potencial para serem usados como dispositivos eletrocatalíticos para degradação de moléculas orgânicas e revelou ainda que o aumento do conteúdo de PVA no compósito polimérico C4 (75%PVA25PVDF1%Li) promove uma redução na resistência tornando-os promissores para aplicações como eletrólitos para baterias de estado sólido.

7. Participações e Publicações

- BATISTA, C.Y. P; BARCELAY, Y. R; MATOS, R.S.; DOS SANTOS A.P; AMARAL, M.A.; KOUROUMA, A; LEYET, Y.R; EDUARDO, A.C.; BRITO, W.R.; MARÍA, A.D.G; NASCIMENTO, M.V.; NOBRE, F.X.; SANTOS, N.F; SALERNO, M.; FONSECA FILHO, H.D. **Morphology, microstructure, and electrocatalytical properties of sol-gel spin-coated $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ba}(\text{TiO}_3)_2$ thin films.** Applied Surface Science, v. 615, p. 156374, 2023.
- BATISTA, C. Y. P. RUIZ, Y.L.; BARCELAY, Y. R.; BRITO, W. R; NOBRE, F.X, FONSECA FILHO, H.D. **Structural, morphological and Electrocatalytic properties, of $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_2\text{-BaTiO}_3$ thin films synthesized by sol gel.** Apresentação de Trabalho em XX Encontro Brasileiro de MRS, Foz Iguaçu-PR, 25 a 29 de Setembro de 2022.

8. REFERÊNCIAS

- [01] MA, Y., LI, L., GAO, G., YANG, X. **Effect of montmorillonite on the ionic conductivity and electrochemical properties of a composite solid polymer electrolyte based on polyvinylidene difluoride/polyvinyl alcohol matrix for lithium ion batteries.** *Electrochimica Acta*. V. 187, p. 535-542, (2016).
- [02] HEMA, M., TAMILSELVI, P. **Lithium ion conducting PVA:PVdF polymer electrolytes doped with nano SiO₂ and TiO₂ filler.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. V. 96-97, p. 42-48, (2016).
- [03] LIU, T., CHANG, Z., YIN, Y et al. **The PVDF-HFP gel polymer electrolyte for Li-O₂ battery.** *Solid State Ionics*. V.318, p.88-94, (2018).
- [04] FAN, L., WEI, S., LI, S., LU, Y. **Recent Progress of the Solid-State Electrolytes for High-Energy Metal-Based Batteries.** *Adv. Energy Mater.* Vol.8 , p.1–31. (2018)
- [05] XU, Y., LI, J., LI, W. **Evolution in electrochemical performance of the solid blend polymer electrolyte (PEO/PVDF) with the content of ZnO nanofiller.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. V.632. (2022)
- [06] CHEN, J., ZHANG, H., LI, Z. **PVDF-based electrolyte decorated by Li₂₉Zr₉Nb₃O₄₀ Li-ion conductor and electrochemical performance of related solid-state batteries.** *Journal of Power Sources*. V.548. (2022)
- [07] ALLOINA, F., IOJOIU, C. **Composite polymer electrolytes for electrochemical devices.** *Polymer Electrolytes*. p.129-175. (2010)
- [08] TAMILSELVI, P., HEMA, M. **Conductivity studies of LiCF₃SO₃ doped PVA: PVdF blend polymer electrolyte.** *Physica B: Condensed Matter*. V.437, p. 53-57, (2014)
- [09] RAJENDRAN, S., SIVAKUMAR, M., SUBADEVI, R., NIRMALA, M. **Characterization of PVA–PVdF based solid polymer blend electrolytes.** *Physica B: Condensed Matter*. V.348, p. 73-78, (2004).
- [10] SANGAMESHA, M., RANGANATHA, V. MALLIKARJUNASWAMY, C. **Synthesis and characterization of 4-Hydroxy benzophenone (Ph₂CO)/ Polyvinyl**

alcohol (PVA) composites for ultraviolet (UV)-Shielding applications. *Materials Today: Proceedings*. V. 62, p. 5250-5257, (2022).

[11] ALIPOORI, S., MAZINANI, S., SHARIF, F. **Review of PVA-based gel polymer electrolytes in flexible solid-state supercapacitors:** Opportunities and challenges. *Journal of Energy Storage*. V.27, (2020).

[12] MOTASADIZADEH, H., AZIZI, S., DINARVAND, R. **Development of PVA/Chitosan-g-Poly (N-vinyl imidazole)/TiO₂/curcumin nanofibers as high-performance wound dressing.** *Carbohydrate Polymers*. V.296, (2022).

[13] VEVED, A., EUJH, G., DJONGYANG, N. **Review of emerging materials for PVDF-based energy harvesting.** *Energy Reports*. V. 8, p. 12853-12870, (2022)

[14] TIAN, Z., KIM, D. **A flexible, robust, and high ion-conducting solid electrolyte membranes enabled by interpenetrated network structure for all-solid-state lithium metal battery.** *Journal of Energy Chemistry*. V. 68, p. 603-611, (2022).

[15] C. Wu, W. Hua, Z. Zhang, B. Zhong, Z. Yang, G. Feng, W. Xiang, Z. Wu, X. Guo, **Design and Synthesis of Layered Na₂Ti₃O₇ and Tunnel Na₂Ti₆O₁₃ Hybrid Structures with Enhanced Electrochemical Behavior for Sodium-Ion Batteries,** *Adv. Sci.* 5 (2018). <https://doi.org/10.1002/adv.201800519>.

[16] Y. Xu, D. Bauer, M. Lübke, T.E. Ashton, Y. Zong, J.A. Darr, **High-power sodium titanate anodes; a comparison of lithium vs sodium-ion batteries,** *J. Power Sources*. 408 (2018) 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.10.038>.

[17] J. Hwang, H. Setiadi Cahyadi, W. Chang, J. Kim, **Uniform and ultrathin carbon-layer coated layered Na₂Ti₃O₇ and tunnel Na₂Ti₆O₁₃ hybrid with enhanced electrochemical performance for anodes in sodium ion batteries,** *J. Supercrit. Fluids*. 148 (2019) 116–129. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.03.006>.

[18] L. Qiao, X. Judez, T. Rojo, M. Armand, H. Zhang, **Review—Polymer Electrolytes for Sodium Batteries,** *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 070534. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7aa0>.

- [19] L. Fan, S. Wei, S. Li, Q. Li, Y. Lu, **Recent Progress of the Solid-State Electrolytes for High-Energy Metal-Based Batteries**, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–31. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702657>.
- [20] N.G. Fagundes, F.X. Nobre, L.A.L. Basilio, A.D. Melo, B. Bandeira, J.C.C. Sales, J.C.S. Andrade, J. Anglada-Rivera, L. Aguilera, J. Pérez de la Cruz, Y. Leyet, **Novel and simple way to synthesize Na₂Ti₆O₁₃ nanoparticles by sonochemical method**, *Solid State Sci.* 88 (2019) 63–66. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.11.014>.
- [21] Y. Leyet, F. Guerrero, J. Anglada-Rivera, R.F.B. de Souza, W.R. Brito, L. Aguilera, L.A. Pocrifka, R. Peña-Garcia, E. Padrón-Hernández, J. de la Cruz Pérez, **Synthesis of Na₂Ti₃O₇ nanoparticles by sonochemical method for solid state electrolyte applications**, *J. Solid State Electrochem.* 22 (2018) 1315–1319. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3697-x>.
- [22] L. Aguilera, N. Fagundes, A.D. Melo, B. Bandeira, F.X. Nobre, J. Anglada-Rivera, J.P. Silva, J. Pérez de la Cruz, Y. Leyet, **Influence of sonication time on the structure and electrical properties of Na₂Ti₆O₁₃ ceramics: An approach applying the Mott-Schottky model**, *Ceram. Int.* 46 (2020) 8706–8710. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.106>.
- [23] L.A.L. Basilio, F. Xavier, J.C.C. Sales, J.C.S. Andrade, J. Anglada-Rivera, L. Aguilera, R.S. Silva, J. Rodriguez-Hernandez, J. Pérez de la Cruz, Y. Leyet, **Fast synthesis of Na₂Ti₃O₇ system synthesized by microwave-assisted hydrothermal method: Electrical properties**, *Ceram. Int.* (2020) 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.160>.
- [24] J.H. Bang, K.S. Suslick, **Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials**, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1039–1059. <https://doi.org/10.1002/adma.200904093>.
- [25] M.E. Abdelhamid, P.O. Mullane, G.A. Snook, **Storing energy in plastics: a review on conducting polymers and their role in electrochemical energy storage**, *RSC Adv.* 5 (2015) 11611–11626. <https://doi.org/10.1039/C4RA15947K>.
- [26] C. Eiras, I. Nayana, G. Passos, A. Cristina, F. De Brito, S. Júnior, D. De Química, C.D.C. Naturais, U. Federal, T. Pi, I. De Física, D.S. Carlos, U.D.S. Paulo,

S.C. Sp, I.L. Kitagawa, **NANOCOMPÓSITOS ELETROATIVOS DE POLI-O-METOXIANILINA E POLISSACARÍDEOS NATURAIS**, *Quim. Nova.* 30 (2007) 1158–1162.

[27] P. Mokreva, D. Tsocheva, G. Ivanova, L. Terlemezyan, **Copolymers of aniline and o-methoxyaniline: Synthesis and characterization**, *J. Appl. Polym. Sci.* 99 (2006) 75–81. <https://doi.org/10.1002/app.22221>.

[28] M.M. Biondo, L.M. de Oliveira, S.X. Lima, A. de S. Carolino, A.L.F. Rocha, J.P. da Silva, Y.L. Ruiz, V.M. Giaccon, P.H. Campelo, E.A. Sanches, **Chemically synthesized poly(o-methoxyaniline): Influence of counterions on the structural and electrical properties**, *J. Mol. Struct.* 1205 (2020). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127588>.

[29] S. Bonizzoni, C. Ferrara, V. Berbenni, U. Anselmi-Tamburini, P. Mustarelli, C. Tealdi, **NASICON-type polymer-in-ceramic composite electrolytes for lithium batteries**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 6142–6149. <https://doi.org/10.1039/c9cp00405j>.

[30] A.C.C. Esteves, A. Barros-Timmons, T. Trindade, **Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos**, *Quim. Nova.* 27 (2004) 798–806. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500020>.

[31] BICY, K., GUEYE, A., ROUXEL, D. **Lithium-ion battery separators based on electrospun PVDF: A review**. *Surfaces and Interfaces.* V. 31, (2022).

[32] KARABELLI, D., BIRKE, K., WEEBER, M. **A Performance and Cost Overview of Selected Solid-State Electrolytes: Race between Polymer Electrolytes and Inorganic Sulfide Electrolytes**. *Batteries.* V.7, p18, (2021)

[33] COSTA, C., LEE, Y., MÉNDEZ, S. **Recent advances on separator membranes for lithium-ion battery applications: From porous membranes to solid electrolytes**. *Energy Storage Materials.* V. 22, p. 346-375, (2019)

[34] KOKSBANG, R., OLSEN, I., SHACKLE, D. **Review of hybrid polymer electrolytes and rechargeable lithium batteries**. *Solid State Ionics.* V.69, p.320-335, (1994).

- [35] MUTHUVINAYAGAM, M., GOPINATHAN, C. **Characterization of proton conducting polymer blend electrolytes based on PVdF-PVA.** Polymer. V.68, p. 122-130, (2015).
- [36] MALLAKPOUR, S., TABESH, F., HUSSAIN, C. **A new trend of using poly (vinyl alcohol) in 3D and 4D printing technologies: Process and applications.** Advances in Colloid and Interface Science. V.301, (2022)
- [37] SADAHIRA, C. M. **Síntese, caracterização e avaliação do perfil de liberação in vitro de hidrogéis do álcool polivinílico pH sensitivos processados por métodos físico-químicos.** 2007, 72 f. Dissertação (Mestrado)- Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte 2007. Disponível em: <<https://ppgem.eng.ufmg.br/defesas/1020M.PDF>>. Acesso em: 17 11. 2022.
- [38] COSTA, J. **Desenvolvimento de matriz de quitosana/PVA quimicamente reticulado para aplicação potencial em engenharia de tecido epithelial.** Tese de doutorado – UFMG. E.S. (2008)
- [39] HODKINSON, N., TAYLOR, M. **Thermoplastic Poly (Vinyl Alcohol) (PVOH).** Materials World. v8, p.24-25. (2000).
- [40] VEVED, A., EJUH, G. **Review of emerging materials for PVDF-based energy harvesting.** Energy Reports. V.8, p.12853-12870, (2022).
- [41] WU, Y., WANG, Y., LIU, Q. et al. **Advances and prospects of PVDF based polymer electrolytes.** Journal of Energy Chemistry. V. 64, p. 62-84, (2022).
- [42] HIRANKUMAR, G., SELVASEKARAPANDIAN, S. **Thermal, electrical and optical studies on the poly (vinyl alcohol) based polymer electrolytes.** Journal of Power Sources. V.144, p.262-267, (2005)
- [43] HIRANKUMAR, G., MEHTA, N. **Effect of incorporation of different plasticizers on structural and ion transport properties of PVA-LiClO₄ based electrolytes.** HELIYON. V.4, (2018)
- [44] GHOLAP, S., JOG, J., BADIGER, M. **Synthesis and characterization of hydrophobically modified poly (vinyl alcohol) hydrogel membrane.** Polymer. V.45, p. 5863-5873, (2004).

- [45] SANGAMESHA, M., RANGANATHA, V., RASHMI, V. et al. **Synthesis and characterization of 4-Hydroxy benzophenone (Ph₂CO) / Polyvinyl alcohol (PVA) composites for ultraviolet (UV)-Shielding applications.** Materials today: proceedings. V.62, p.5250-5257, (2022).
- [46] Rajendran, S., NIRMALA, M. **Characterization of PVA–PVdF based solid polymer blend electrolytes.** Physica B: Condensed Matter. V.248, p. 73-78, (2004).
- [47] CHEN, J., ZHANG, H., XIA, E. **PVDF-based electrolyte decorated by Li₂₉Zr₉Nb₃O₄₀ Li-ion conductor and electrochemical performance of related solid-state batteries.** Journal of Power Sources. V.548, (2022)
- [48] XIN, M., LIAN, X., GAO, X. **Enabling high-capacity Li metal battery with PVDF sandwiched type polymer electrolyte.** Journal of Colloid and Interface Science, v.629, p. 980-988, (2022)
- [49] WANG, Y., HUANG, K., ZHANG, P. **PVDF-HFP based polymer electrolytes with high Li⁺ transference number enhancing the cycling performance and rate capability of lithium metal batteries.** Applied Surface Science. V. 574, (2022)
- [50] LIU, T., CHANG, Z., YIN, Y. **The PVDF-HFP gel polymer electrolyte for Li-O₂ battery.** Solid State Ionics. V.318, p. 88-94, (2018).
- [51] NURJANAH, I., LIN, C., CHIANG, Y. et al. **Energy saving in NMP (N-methyl-2-pyrrolidone) recovery process by numerical modeling.** Environmental Technology & Innovation.V.31, (2023).
- [52] CHEN, C., TATAGARI, V., LIN, H. SHAE, L. **Investigating TEP as a greener alternative to NMP in Ni-rich cathode fabrication.** Journal of Energy Chemistry. V.78, p240-245, (2023).
- [53] SUJAREE, K., MCKINNEY, D., JAMIE,W. **Study of visible light photocatalytic activity achieved by NMP solvent treatment of polymorphic titania.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. v. 202, p.154-158 (2009)
- [54] KONG et al. **Performance of all-solution-processed, durable 2D MoS₂ flakes–BaTiO₃ nanoparticles in polyvinylidene fluoride matrix nanogenerator devices using N-methyl-2-pyrrolidone polar solvent.** Journal of Alloys and Compounds. v. 820, 153160, (2020)

- [55] WANG, H., XIE, k. **N-methyl-2-pyrrolidone as a solvent for the non-aqueous electrolyte of rechargeable Li-air batteries**. Journal of Power Sources. v. 219, p. 263-271, (2012)
- [56] DORIGATO, ANDREA. **Recycling of polymer blends**. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. v.4, p. 53-69, 2021
- [57] SUPRAKAS, S.Y., BANERJEE, R. **Sustainable Polylactide-Based Blends**. Elsevier, 2022
- [58] CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. John Wiley & Sons, Inc., 2016.
- [59] Reis, P. R.S. **Obtenção E Caracterização De Compósitos De Blendas Poliméricas Biodegradáveis reforçadas com Bio-Hidroxiapatita**. Dissertação. 10.11606/D.85.2018.tde-01112018-151923. USP. 2018
- [60] Shivratan Saini, S.Z. Hashmi et al. **PVA/PVDF/ZnO polymer nanocomposites: An insight of structural and optical properties**. Materials today. 2023
- [61] Tutuk Djoko Kusworo, Monica Yulfarida et al. **A highly durable and hydrophilic PVDF- MoS₂/WO₃-PVA membrane with visible light driven self-cleaning performance for pollutant-burdened natural rubber wastewater treatment**. Journal of Environmental Chemical Engineering. v.11, 2023.
- [62] LI, Y., Li, C., GAO, x. **Nitazoxanide in aqueous co-solvent solutions of isopropanol/DMF/NMP: Solubility, solvation thermodynamics and intermolecular interactions**. Journal of Chemical Thermodynamics. V.176, (2023)
- [63] I. GÓMEZ , E.M. OTAZO. **Thermal degradation study of PVA derivative with pendant phenylthionecarbamate groups by DSC/TGA and GC/MS**. Polymer Degradation and Stability.v.112, p. 132-136, 2015
- [64] S.R SUDHAMANI, M.S PRASAD, K UDAYA SANKAR. **DSC and FTIR studies on Gellan and Polyvinyl alcohol (PVA) blend films**. Food Hydrocolloids.v.17, p.245-250, 2003
- [65] FRAGA, G. N, DRAGUNSKI, D.C. et al. **Dressings produced from PVA nanofibers containing chloramphenicol**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. v.674, 2023

- [66] HAIKUAN YUAN, JIE REN. **Preparation of poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/acetalized poly(vinyl alcohol) ultrafiltration membrane with the enhanced hydrophilicity and the anti-fouling property.** Chemical Engineering Research and Design.v. 121, p. 348-359, 2017.
- [67] BAIG, N., ALOEAID, A., SALHI, B. **Designing of nanotextured inorganic-organic hybrid PVDF membrane for efficient separation of the oil-in-water emulsions.** Chemosphere. V. 308, (2022).
- [68] ULAGANATHAN, M., RAGHU, S. **Li-ion conduction on nanofiller incorporated PVdF-co-HFP based composite polymer blend electrolytes for flexible battery applications.** Solid State Ionics. V.218, p. 7-12, (2012)
- [69] HAIKUAN YUAN, JIE REN. **Preparation of poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/acetalized poly(vinyl alcohol) ultrafiltration membrane with the enhanced hydrophilicity and the anti-fouling property.** Chemical Engineering Research and Design. v.121, p.348-359, 2017
- [70] SHIAO, C., CHUA, D., SLANE, H.**Low temperature electrolytes for Li-ion PVDF cells.** Journal of Power Sources, v. 87, p.167-173, (2000).
- [71] JIANG, Y., XU, C., NI, J. **Surface modification and structure constructing for improving the lithium-ion transport properties of PVDF based solid electrolytes.** Chemical Engineering Journal. V. 442, p.2, (2022).
- [72] ASMAA M. ISMAIL, RABAB A. NASR. **Structural characterization of PVDF/PVA polymer blend film doped with different concentration of NiO NPs for photocatalytic degradation of malachite green dye under visible light.** Applied Polymer. v.139, p.5187, 2022
- [73] SELVASEKARAPANDIAN, S., BASKARAN, R., KAMISHIMA, O. **Laser Raman and FTIR studies on Li+ interaction in PVAc–LiClO₄ polymer electrolytes.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. V. 65, p. 1234-1240, (2006).
- [74] ZHOU, Y., WANG, X., ZHU, H et al. **Phase behavior and electrochemical properties of solid lithium electrolytes based on N-ethyl-N-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide and PVdF composites.** Solid State Ionics. V.363, (2021).

- [75] HEMA, M., SELVASEKARAPANDIAN, S., ARUNKUMAR, D. et al. **FTIR, XRD and ac impedance spectroscopic** study on PVA based polymer electrolyte doped with NH₄X (X = Cl, Br, I). *Journal of Non-Crystalline Solids*. V. 355, p.84 – 90. (2009).
- [76] ALIBWAINI, Y., HEMEDA, O. SHARSSHAR, T. et al. **Study of the PEG content effect on some properties of the PVA/PEG-EY films using the Raman, positron annihilation and impedance spectroscopies**. *J. Optik*. V.254, (2022)
- [77] A.G. MacDiarmid, **“Synthetic Metals”**: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)**, *Angew. Chemie Int. Ed.* 40 (2001) 2581 ± 2590. <https://doi.org/1433-7851/01/4014-2581>.
- [78] N.S. Pereira, **Blendas Poliméricas Conductoras de Poli(o -metoxianilina) com Poli(metacrilato de metila): Preparação e Caracterização**, Universidade de Brasília - UnB, 2012.
- [79] H.N. Nagashima, L.S. Cardoso, J.A. Malmonge, **Study of charge transport in blends of natural rubber and poly(o-methoxyaniline) based on a resistor network statistical model**, *Synth. Met.* 159 (2009) 2208–2210. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.08.055>.
- [80] F.L.R. e Silva, **Estudo das Propriedades Vibracionais de Titanatos Lamelares**, Belo Horizonte, 2017.
- [81] S. Papp, L. Korosi, V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, I. Dekany, **The influence of temperature on the structural behaviour of sodium tri- and hexatitanates and their protonated forms**, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 1614–1619. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.03.001>.
- [82] M. Dynarowska, J. Kotwiński, M. Leszczynska, M. Marzantowicz, F. Krok, **Ionic conductivity and structural properties of Na₂Ti₃O₇ anode material**, *Solid State Ionics*. 301 (2017) 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.01.002>.
- [83] C.Y. Xu, J. Wu, P. Zhang, S.P. Hu, J.X. Cui, Z.Q. Wang, Y.D. Huang, L. Zhen, **Molten salt synthesis of Na₂Ti₃O₇ and Na₂Ti₆O₁₃ one-dimensional nanostructures and their photocatalytic and humidity sensing properties**, *CrystEngComm*. 15 (2013) 3448–3454. <https://doi.org/10.1039/c3ce27092k>.

- [84] K. Shen, M. Wagemaker, **Na₂+ xTi₆O₁₃ as potential negative electrode material for Na-ion batteries**, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 8250–8256. <https://doi.org/10.1021/ic5004269>.
- [85] Y. Cao, Q. Ye, F. Wang, X. Fan, L. Hu, F. Wang, T. Zhai, H. Li, **A New triclinic phase Na₂Ti₃O₇ anode for sodium-ion battery**, *Adv. Funct. Mater.* (2020) 2003733 (1–9). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.202003733>.
- [86] F.L.R. e. Silva, A.A.A. Filho, M.B. da Silva, K. Balzuweit, J.L. Bantignies, E.W.S. Caetano, R.L. Moreira, V.N. Freire, A. Righi, **Polarized Raman, FTIR, and DFT study of Na₂Ti₃O₇ microcrystals**, *J. Raman Spectrosc.* 49 (2018) 538–548. <https://doi.org/10.1002/jrs.5316>.
- [87] M. Shirpour, J. Cabana, M. Doe, **Environmental Science New materials based on a layered sodium titanate for dual electrochemical Na and Li intercalation systems †**, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2538–2547. <https://doi.org/10.1039/c3ee41037d>.
- [88] B.C. Viana, O.P. Ferreira, A.G.S. Filho, J.M. Filho, O.L. Alves, **Structural, Morphological and Vibrational Properties of Titanate Nanotubes and Nanoribbons**, *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2009) 167–175. <https://doi.org/https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000100025>.
- [89] C.E. Bamberger, G.M. Begun, **Sodium Titanates: Stoichiometry and Raman Spectra**, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) C-48-C-51. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04963.x>.
- [90] G.-W. Peng, S.-K. Chen, H.-S. Liu, **Infrared Absorption Spectra and Their Correlation with the Ti-O Bond Length Variations for TiO₂ (Rutile), Na-Titanates, and Na-Titanosilicate (Natisite, Na₂TiOSiO₄)**, *Appl. Spectrosc.* 49 (1995) 1646–1651. <https://doi.org/10.1366/0003702953965786>.
- [91] A.A. Araújo-Filho, F.L.R. Silva, A. Righi, M.B. da Silva, B.P. Silva, E.W.S. Caetano, V.N. Freire, **Structural, electronic and optical properties of monoclinic Na₂Ti₃O₇ from density functional theory calculations: A comparison with XRD and optical absorption measurements**, *J. Solid State Chem.* 250 (2017) 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.03.017>.

- [92] E. Morgado, M.A.S. de Abreu, O.R.C. Pravia, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, F.C. Rizzo, A.S. Araújo, **A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content**, *Solid State Sci.* 8 (2006) 888–900. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.02.039>.
- [93] C.K. Lee, K.S. Lin, C.F. Wu, M. Du Lyu, C.C. Lo, **Effects of synthesis temperature on the microstructures and basic dyes adsorption of titanate nanotubes**, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 494–503. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.129>.
- [94] A.L. Sauvet, S. Baliteau, C. Lopez, P. Fabry, **Synthesis and characterization of sodium titanates Na₂Ti₃O₇ and Na₂Ti₆O₁₃**, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4508–4515. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.09.008>.
- [95] S. Ali, H. Granbohm, Y. Ge, V.K. Singh, F. Nilse, **Crystal structure and photocatalytic properties of titanate nanotubes prepared by chemical processing and subsequent annealing**, *J Mater Sci.* 51 (2016) 7322–7335. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0014-5>.
- [96] J. Ramírez-Salgado, P. Fabry, **Feasibility of potentiometric oxygen gas sensor based on perovskite and sodium titanate measuring electrode**, *Sensors Actuators, B Chem.* 82 (2002) 34–39. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00986-8](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00986-8).
- [97] D.C. Manfroi, A. Dos Anjos, A.A. Cavalheiro, L.A. Perazolli, J.A. Varela, M.A. Zaghete, **Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: Photocatalytic and structural properties**, *Ceram. Int.* 40 (2014) 14483–14491. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.007>.
- [98] O. Cech, K. Castkova, L. Chladil, P. Dohnal, P. Cudek, J. Libich, P. Vanysek, **Synthesis and characterization of Na₂Ti₆O₁₃ and Na₂Ti₆O₁₃/Na₂Ti₃O₇ sodium titanates with nanorod-like structure as negative electrode materials for sodium-ion batteries**, *J. Energy Storage.* 14 (2017) 391–398. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.07.008>.
- [99] Y. Wei, L. Shen, F. Wang, W.D. Yang, H. Zhu, Z. Wang, K. Han, **Synthesis and characterization of novel nanocomposite membrane of sodium**

titanate/Nafion®, Mater. Lett. 65 (2011) 1684–1687.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.02.081>.

[100] B.C. Viana, O.P. Ferreira, A.G.S. Filho, A.A. Hidalgo, J.M. Filho, O.L. Alves, **Alkali metal intercalated titanate nanotubes: A vibrational spectroscopy study**, Vib. Spectrosc. 55 (2011) 183–187. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2010.11.007>.

[101] L. Gao, S. Chen, L. Zhang, X. Yang, **High performance sodium ion hybrid supercapacitors based on Na₂Ti₃O₇ nanosheet arrays**, J. Alloys Compd. 766 (2018) 284–290. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.288>.

[102] S. Dong, L. Shen, H. Li, G. Pang, H. Dou, X. Zhang, **Flexible Sodium-Ion Pseudocapacitors Based on 3D Na₂Ti₃O₇ Nanosheet Arrays/Carbon Textiles Anodes**, Adv. Funct. Mater. 26 (2016) 3703–3710. <https://doi.org/10.1002/adfm.201600264>.

[103] Y. Su, M. Lou Balmer, B.C. Bunker, **Raman Spectroscopic Studies of Silicotitanates**, J. Phys. Chem. 104 (2000) 8160–8169. <https://doi.org/10.1021/jp0018807>.

[104] G. Eriksson, A.D. Pelton, **Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the MnO-TiO₂, MgO-TiO₂, FeO-TiO₂, Ti₂O₃-TiO₂, Na₂O-TiO₂, and K₂O-TiO₂ systems**, Metall. Trans. B. 24 (1993) 795–805. <https://doi.org/10.1007/BF02663140>.

[105] L.M. Torres-Martínez, I. Juárez-Ramírez, K. Del Ángel-Sánchez, L. Garza-Tovar, A. Cruz-López, G. Del Ángel, **Rietveld refinement of sol-gel Na₂Ti₆O₁₃ and its photocatalytic performance on the degradation of methylene blue**, J. Sol-Gel Sci. Technol. 47 (2008) 158–164. <https://doi.org/10.1007/s10971-008-1790-4>.

[106] L.A.L. Basilio, J.H.L. Silva, F. Xavier, L. Aguilera, F. Guerrero, E. Antonelli, J. Anglada-Rivera, J.E. Garcia, R.S. Silva, Y. Leyet, **Toward a new PTCR material based on the Na₂Ti₆O₁₃/Na₂Ti₃O₇ system**, Mater. Res. Bull. 140 (2021) 111311. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111311>.

[107] D.S. Gouveia, **Obtenção de pós nanométricos de hidroxiapatita sintetizados com magnésio utilizando ultra-som**, Universidade de São Paulo, 2008.

- [108] F. Akhavan Sadr, M. Montazer, **In situ sonosynthesis of nano TiO₂ on cotton fabric, Ultrason. Sonochem.** 21 (2014) 681–691. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.09.018>.
- [109] Y. Leyet, F. Guerrero, J. Anglada-Rivera, D. Wilson, R. Pena-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, E. Padrón-Hernández, J.P. de la Cruz, **Anomalous ferromagnetic response in Na₂Ti₃O₇ nanopowder obtained, Mater. Res. Express.** 4 (2017) 1–5. <https://doi.org/https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa6a83>.
- [100] M.C. Bernard, A.H. Goff, H. Arkoub, B. Sa, **Characterization of substituted polyaniline films using Raman spectroscopy III . Study of a methoxylated polymer : POMA, Electrochim. Acta.** 52 (2007) 5030–5038. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.02.019>.
- [111] E.A. Sanches, L.C.A. Gomes, J.C. Soares, G.R. Da Silva, Y.P. Mascarenhas, **Characterization of Poly(o-methoxyaniline) Emeraldine-base form obtained at different time neutralization, J. Mol. Struct.** 1063 (2014) 336–340. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.01.082>.
- [112] E.A. Sanches, J.C. Soares, A.C. Mafud, G. Trovati, E.G. Fernandes, Y.P. Mascarenhas, **Structural and morphological characterization of chloride salt of conducting poly(o-methoxyaniline) obtained at different time synthesis, J. Mol. Struct.** 1039 (2013) 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.12.025>.
- [113] M. Maruthapandi, L. Eswaran, J.H.T. Luong, A. Gedanken, **Sonochemical preparation of polyaniline@TiO₂ and polyaniline@SiO₂ for the removal of anionic and cationic dyes, Ultrason. Sonochem.** 62 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104864>.
- [114] YOHANDYS A. ZULUETA A, Y. LEYET ET AL. **Complex impedance formalism: An alternative approach for exploration of relaxation dynamics in conductive materials.** Materials Science in Semiconductor Processing. v.151, 2022
- [115] J.P. DA SILVA, M.M. BIONDO, F.X. NOBRE, L. AGUILERA, Y. LEYET et al. **Structure and electrical properties of the composite Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃/POMA: A study of the effect of adding POMA.** Journal of Alloys and Compounds, v.867, 2021

- [116] **Como funcionam os materiais piroelétricos e piezoelétricos.** Disponível em <<http://www.newtoncbraga.com.br/index.php/como-funciona/4571-art632>> Acesso em 25/03/2017.
- [117] BEDUSCHI, C. D.; WEISS, C.; WOLF, L. S. **Transdução da energia sonora para sinais elétricos utilizando material piezoelétrico.** 89 f. Trabalho de conclusão de curso - Engenharia Industrial Elétrica Ênfase em Automação - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.
- [118] EIRAS, J. A.; **Sensores, teoria e aplicações:** Materiais Piezoelétricos, cap 2. Universidade Federal de São Carlos. Grupo de Cerâmica Ferroelétricas.
- [119] CURIE, J.; CURIE, P. Comptes Rendus, 294, 1880.
- [120] BARON L. C.; **Materiais elétricos: compêndio de trabalhos.** Volume 7. Pagina 693 - 718
- [121] MACHADO. R.; SANTOS, V. B. et al. **Elastic, dielectric and electromechanical properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-BaTiO₃ piezoceramics at the morphotropic phase boundary region.** Journal of Alloys and Compounds. V. 690, Pages 568–574, 2017.
- [122] SAITO, Y.; TAKAO H.; TANI T. et al. **Lead-free piezoceramics.** Nature **432**, 84-87, 2004.
- [123] ABAZARI, M.; SAFARI, A.; BHARADWAJA, S. S. N. et al. **Dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Bi,Na)TiO₃(Bi,Na)TiO₃-based thin films.** Appl Phys Lett [2010]; **96**, 082903
- [124] GOU, Q.; Quan D. et al. **New (1 - x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-x(0.15Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃0.85Bi_{0.5}Na_{0.5}ZrO₃) ternary lead-free ceramics: microstructure and electrical properties.** The Royal Society of Chemistry, 2015.
- [125] ZHOU, H.; WU, G.; QIN, N. et al. **Improved Electrical Properties and Strong Red Emission of Pr³⁺ - Doped x K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-(1-x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ Lead-Free Ferroelectric Thin Films.** J. American Ceramic Societ. Vol 95, Issue 2. p.483–486, 2011.
- [126] LIU, Y.; RENG, W. et al. **Effect of sintering temperature on structural and electrical properties of lead-free BNT–BT piezoelectric thick films.** Ceramics International. vol 41, p.259–264, 2015
- [127] GUGLIELMI, M.; KICKELBICK, G.; MARTUCCI, A. **Sol-Gel Nanocomposites.** Ed. Springer science+business media, LLC. New York. Vol. Unico, 2014.
- [128] ATTIA. Y.; A. **Sol-Gel Processing and Applications.** Springer science+business media, LLC. Chicago. vol. Unico, 1993.

- [129] PAC. **Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, Appendix II: definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry**; vol 33. p.606, 1972.
- [130] INNOCENZI, P. **The Sol to Gel Transition**. Springer science+business media, LLC. Chicago. vol. Unico, 2016.
- [131] PILLAI, C. S.; HEHIR, S. **Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications**. Springer science, LLC. Chicago. vol. Unico, 2017.
- [132] WUA, L.; ZHANGA, S.; LIU, J. et al. **The electrical properties of $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3)\text{--}x\text{CaZrO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics**. *Ceramics International*. Vol 42, p.13783–13789, 2016.
- [133] DARGHAM, S.; PONCHEL, F. et al. **Synthesis and characterization of BNT thin films prepared by Sol-Gel method**. *Materials Today: Proceedings* 3, p.810 – 815, 2016.