

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Campus de Rio Claro

# **Estudo das Propriedades Ópticas dos Xerogéis de Sílica Dopados com Poli(p- fenileno vinileno)**

Thiago Franchi Pereira da Silva

Orientador: Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Dissertação de Mestrado elaborada junto  
ao Programa de Pós-Graduação em  
Física - Área de Concentração em Física  
Aplicada, para obtenção do Título de  
Mestre em Física Aplicada.

Rio Claro (SP)

2005

621 Silva, Thiago Franchi Pereira da  
S586e Estudo das propriedades ópticas dos xerogéis de sílica dopados com poli (p-fenileno vinileno) / Thiago Franchi Pereira da Silva. – Rio Claro : [s.n.], 2005  
92 f. : il., gráfs., tabs., fots.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Orientador: Dario Antonio Donatti

1. Física aplicada. 2. Polímeros. 3. Absorção óptica. 4.  
Luminescência. 5. Análise térmica diferencial. 6. Processo  
Sol-gel. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI – Biblioteca da UNESP  
Campus de Rio Claro/SP

## **Comissão Examinadora**

Prof.Dr. Dario Antonio Donatti (orientador)  
IGCE/UNESP/Rio Claro (SP)

Prof.Dr. Alberto Ibañez Ruiz  
IGCE/UNESP/Rio Claro (SP)

Profa.Dra Viviane Pilla  
UNICAMP/Campinas (SP)

---

Thiago Franchi Pereira da Silva

Rio Claro, 05 de julho de 2005

Resultado: APROVADO

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Wagner e Vanda, e aos meus irmãos, Daniela e Gustavo, pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais e irmãos por todo o suporte necessário.
- Ao Prof. Dr. Dario Antonio Donatti por ter me orientado, acreditado e apostado em meu potencial.
- Ao Prof. Dr. Dimas R. Vollet e ao Prof. Dr. Alberto Ibañez Ruiz pelas orientações e dicas importantes durante o decorrer do curso.
- A Profa. Dra. Débora Gonçalves do IFSC-USP-São Carlos e a Profa. Dra. Viviane Pilla pelas amostras de PPV.
- A CAPES pelo apoio financeiro.
- A FAPESP pelos equipamentos fornecidos, sem os quais este trabalho não teria sido realizado.
- Aos meus amigos: Amanda, André, Diogo, Fabio, Heitor, Jó e Wadley.
- Aos colegas da Pós-Graduação.

## SUMÁRIO

Índice .....	i
Índice de Tabelas .....	iii
Índice de Figuras .....	iv
Resumo .....	viii
Abstract .....	ix
I - Introdução .....	01
II - Fundamentos Teóricos.....	05
III - Técnicas Experimentais .....	32
IV - Resultados e Discussão.....	47
V - Conclusões .....	69
VI - Estudos Propostos .....	73
VII – Referências Bibliográficas.....	74

# ÍNDICE

<b>1 – Introdução</b> .....	01
<b>2 – Fundamentos Teóricos</b> .....	05
2.1 – O Processo Sol-Gel .....	05
2.2 – Polímeros e Moléculas Orgânicas Conjugadas .....	15
2.2.1 – Moléculas Conjugadas ou Sistema $\pi$ -conjugado .....	18
2.2.2 – Estrutura Eletrônica de Polímeros Conjugados .....	22
2.2.3 – Modelo Físico de Polímeros conjugados .....	25
2.2.4 – Fotofísica de Moléculas Orgânicas .....	27
2.2.5 – Processos Intermoleculares .....	27
2.2.6 – Síntese do Poli(p-fenileno vinileno) (PPV) .....	29
<b>3 – Técnicas Experimentais</b> .....	32
3.1 – Preparação de Amostras .....	32
3.2 – Tratamento Térmico .....	35
3.3 – Espectroscopia de Absorção UV-visível .....	36
3.4 – Espectroscopia de Emissão UV-visível .....	40
3.5 – Espectros de Absorção e Emissão a Baixa Temperatura .....	43
3.6 – Análise Térmica Diferencial .....	45
<b>4 – Resultados e Discussão</b> .....	47
4.1 – Espectros de Absorção UV-Vis dos Xerogéis Puros.....	48
4.2 – Espectros de Absorção UV-Vis dos Xerogéis dopados com PPV.....	50
4.3 – Comprimento de Conjugação do PPV.....	55
4.4 – Espectros de Emissão UV-Vis .....	57
4.5 – Máxima Intensidade de Emissão em Função da Temperatura.....	61
4.6 – $\lambda$ Máximo de Emissão em Função da Temperatura .....	63
4.7 – Espectros de Emissão a Baixa Temperatura .....	66
4.8 – Análise Térmica Diferencial (DTA) .....	68

<b>5 – Conclusões .....</b>	<b>69</b>
<b>6 – Sugestões Para Estudos Futuros.....</b>	<b>73</b>
<b>7 – Referências Bibliográficas .....</b>	<b>74</b>



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1 – Estruturas químicas e bandas de energia proibida (gap) de alguns polímeros conjugados .....	21
Tabela 4-1 – Tamanho de conjugação do polímero (N) em função do máximo comprimento de onda de absorção (convertido em energia (eV) para melhor visualizar o resultado).....	56

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Gráfico do inverso da taxa de reação de hidrólise e policondensação em função do pH.....	10
Figura 2.2 – Fluxograma da preparação de Aerogéis e Xerogéis pelo processo Sol-Gel.....	13
Figura 2.3 – Orbitais moleculares $\sigma$ formados pela hibridização $sp^2$ dos orbitais atômicos 2s, $2p_x$ e $2p_y$ .....	17
Figura 2.4 – Distribuição de probabilidade eletrônica do butadieno. (a) Orbitais $\sigma$ localizados; (b) Orbitais $\pi$ não localizados.....	18
Figura 2.5 – Polímero conjugado com grau de conjugação igual a quatro.....	19
Figura 2.6 – Representação das bandas de valência e condução em um sólido. $E_g$ é a lacuna ou banda de energia proibida.....	23
Figura 2.7 – Representação de processos radiativos e não radiativos no diagrama de bandas de valência (bv) e de condução (bc).....	24
Figura 2.8 – Representação conformacional da quebra de conjugação de um co-polímero formado a partir da conversão térmica parcial dos polímeros conjugados com formação de defeitos estruturais e de ligações cis na região dos segmentos conjugados.....	25
Figura 2.9 – Modelo físico envolvendo segmentos conjugados de PPV de diferentes tamanhos separados por segmentos não conjugados.....	26
Figura 2.10 – Dinâmica de migração de energia entre segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica conjugada ou entre cadeias conjugadas do PPV.....	28
Figura 2.11 – Rota convencional de síntese do PPV a partir da solução sulfônica polieletrólita precursora PTHT.....	30
Figura 2.12 – Rota modificada de síntese de PPV a partir da solução sulfônica polieletrólita precursora PTHT.....	31
Figura 3.1 – Moldes de policarbonato utilizados.....	33

Figura 3.2 – Esquema para obtenção de amostras de xerogéis de sílica dopadas com PPV .....	34
Figura 3.3 – Xerogel dopado com PPV após secagem e envelhecimento ...	35
Figura 3.4 – Forno com controlador de taxa de aquecimento e atmosfera controlada .....	36
Figura 3.5 – Fenômeno de absorção de radiação em uma amostra.....	37
Figura 3.6 – Diagrama óptico do espectrofotômetro Varian Cary 50.....	39
Figura 3.7 – Espectro de absorção de um xerogel dopado com PPV .....	39
Figura 3.8 – Processo de excitação atômica e desexcitação atômica .....	41
Figura 3.9 – Diagrama óptico do espectrôfluorímetro Varian Cary Eclipse ..	42
Figura 3.10 – Espectro de emissão e excitação de um xerogel dopado com PPV .....	42
Figura 3.11 – Criostato resfriado com nitrogênio líquido. Para obter vácuo utiliza-se uma bomba mecânica e uma bomba difusora.....	43
Figura 3.12 – Foto do criostato resfriado com nitrogênio.....	44
Figura 3.13 – Criostato sendo utilizado para medir o espectro de emissão de uma amostra a baixa temperatura.....	44
Figura 3.14 – Diagrama básico de um analisador térmico diferencial .....	46
Figura 3.15 – Curva característica de um analisador térmico diferencial ....	46
Figura 4.1 – Espectro de absorção de uma amostra pura tratada termicamente em atmosfera de oxigênio a temperaturas de 50, 80, 120, 150, 200, 300, 400 e 500 °C.....	49
Figura 4.2 – Espectro de absorção de uma amostra pura tratada termicamente em atmosfera de hélio a temperaturas de 120, 200, 400 e 500 °C.....	50
Figura 4.3 – Os gráficos apresentam o espectro de absorção para a matriz de sílica pura (a), juntamente com as amostras dopadas com PPV tratadas a 37, 50, 80, 120, 150, 180, 200, 250, 300 e 400 °C.....	52
Figura 4.4 – Espectro de absorção da amostra A116 tratada em atmosfera de hélio a temperaturas de 50, 120, 180, 400 e 500 °C.....	53

Figura 4.5 – Dependência da energia de transição do estado fundamental para o estado excitado em função do comprimento do oligômero (valores calculados).....	56
Figura 4.6 - Espectro de emissão para a amostra A116 a temperatura ambiente para diferentes tratamentos térmicos (T= 37, 50, 80, 120 e 150 °C), utilizando $\lambda_{exc} = 425$ nm.....	58
Figura 4.7 – Espectro de excitação para a amostra A116 (à temperatura ambiente) para diferentes tratamentos térmicos (T= 37, 50, 80, 120 e 150 °C).....	59
Figura 4.8 – Espectro de emissão para a amostra A116 (à temperatura ambiente) para diferentes tratamentos térmicos (T= 37, 50, 80, 120 e 150 °C) em fluxo de He. $\lambda_{exc} = 425$ nm.....	60
Figura 4.9 – Espectro de excitação para a amostra A116 (à temperatura ambiente) para diferentes tratamentos térmicos (T= 37, 50, 80, 120 e 150 °C) em fluxo de He.....	60
Figura 4.10 – Máxima intensidade de emissão em função da temperatura de tratamento térmico para a amostra A116 tratada termicamente em atmosfera de O <sub>2</sub> e em atmosfera de He.....	62
Figura 4.11 – Máxima intensidade de emissão em função da temperatura de tratamento térmico para a amostra A117 termicamente tratada em atmosfera de O <sub>2</sub> e em atmosfera de He.....	62
Figura 4.12 – Gráfico do $\lambda$ máximo de emissão em função da temperatura de tratamento térmico. Todas as amostras foram excitadas com $\lambda_{exc} = 425$ nm.....	64
Figura 4.13 – Gráfico do $\lambda$ máximo de emissão em função da temperatura de tratamento térmico das amostras da série A116. Todas as amostras foram excitadas com $\lambda_{exc} = 425$ nm.....	65
Figura 4.14 – Gráfico do $\lambda$ máximo de emissão em função da temperatura de tratamento térmico das amostras da série A117. Todas as amostras foram excitadas com $\lambda_{exc} = 425$ nm.....	66

Figura 4.15 – Comparação entre o espectro de emissão para a amostra A117 tratada a 80 °C em fluxo de O <sub>2</sub> medida a 300 e 77 K. $\lambda_{exc}$ = 425 nm.....	67
Figura 4.16 – Comparação entre o espectro de emissão para a amostra A117 tratada a 80 °C em fluxo de He medida a 300 e 77 K. $\lambda_{exc}$ = 425 nm.....	67
Figura 4.17 - Análise Térmica Diferencial da amostra A116. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min.....	68

## Resumo

O objetivo deste trabalho é compreender os processos radiativos de emissão do PPV dentro da matriz vítrea e manipular o comprimento de onda de emissão para possíveis aplicações em dispositivos fotoluminescentes. Para tal, sonogéis dopados com poli(p-fenileno vinileno) (PPV) foram obtidos através do processo sol-gel. O grande interesse de se obter amostras com este dopante são suas propriedades ópticas. O PPV é um polímero orgânico conjugado com enorme potencial para aplicação em dispositivos eletrônicos e luminescentes por exibir uma série de propriedades eletrônicas e ópticas de interesse científico e tecnológico, mas apresenta perdas ópticas. Combinando este polímero com a matriz vítrea conseguimos amostras com transparência óptica e resistência mecânica. As amostras foram obtidas após a sono-hidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS), em meio ácido pH~2 (HCl). A dopagem foi realizada adicionando-se soluções de PPV previamente definidas à solução hidrolisada e o pH do sol resultante foi ajustado para 4,5 (NH<sub>4</sub>(OH)). A secagem e envelhecimento foram realizados à temperatura de 40 °C por período superior a 45 dias. As amostras foram tratadas termicamente em fluxo de hélio e em fluxo de oxigênio a temperaturas de 50, 80, 120, 150, 180, 200, 250, 300 e 400 °C. Espectros de absorção apresentaram bandas centradas em 360 nm, e atingem o máximo após tratamentos a 120 °C. Comportamento idêntico foi observado para os espectros de emissão. Os espectros de emissão também apresentaram uma evolução com o aumento da temperatura de tratamento, com seu máximo deslocando para maiores comprimentos de onda. A 77 K esses espectros apresentaram estruturas vibrônicas idênticas aos obtidos a 300 K, mas com maior intensidade. Este tipo de comportamento pode indicar que a eficiência quântica da fluorescência é termicamente ativada. O aumento da concentração do dopante somente modificou a intensidade dos picos de emissão. Estudos de Análise Térmica Diferencial (DTA) foram realizados e não foi observado nenhum pico associado à presença do polímero no xerogel.

## Abstract

The subject of this work is to understand the radiative emission processes of xerogels doped with PPV and to manipulate the wavelength of the emission for application in light emission devices. Xerogels doped with poly(phenylene vinylene) (PPV) were synthesized by the Sol-Gel process. The great interest of obtaining samples with this dye are their optical properties. The PPV is an organic conjugated polymer with huge potential for applications in electronic devices and light emission devices due to its electronic and optics properties of technologic and scientific interest, but show optical losses. Combining this polymer with the xerogel we obtain samples with optical transparency and mechanic resistance. The samples were obtained after hydrolysis under ultrasonic stimulation of tetraethoxysilane (TEOS), in acid conditions pH~2 (HCl). The doping was carried out with addition of PPV solutions previously defined to the hydrolysed solution and the pH of resulting sol was adjusted to 4.5 (NH<sub>4</sub>(OH)). The drying and aging were carried out at 40 °C for 45 days. The thermal treatment of the samples at 50, 80, 120, 150, 180, 200, 250, 300 e 400 °C were realized in oxygen flow and helium flow. Absorption spectra shows bands centered at 360 nm and shows maximum intensity after thermal treatments at 120 °C. Identical behavior was observed in the emission spectra. The emission spectra also had presented an evolution with the increase of the temperature of the treatment, with its maximum dislocating for higher wavelengths. These spectra showed vibronic structures at 77 K identical to the spectra obtained at 300 K, but with higher intensity. This type of behavior indicates that the fluorescence quantum efficiency processes is thermally activated. The increase of the concentration of the dye only modified the emission peaks. Studies of Thermal Differential Analysis (DTA) were carried out and no peaks were associated to the presence of the polymer in the xerogel.

# CAPÍTULO 1

## 1.1 Introdução

O processo sol-gel, hoje muito utilizado para preparação de materiais vitro-cerâmicos, foi relatado pela primeira vez em 1846 por Ebelman [1,2], que sintetizou o primeiro alcoxido metálico a partir do  $\text{SiCl}_4$  e álcool, o Tetraetilortosilicato (TEOS). Observou-se que o produto da reação lentamente se convertia em um Gel Vítreo imerso num meio aquoso. Verificou-se também que a conversão se dava devido à reação de hidrólise provocada pela água presente na atmosfera [1,2,3]. A nova técnica recebeu o nome de "Processo Sol-Gel". Contudo, somente os químicos se interessaram em estudar estes materiais. Somente no século passado, mais precisamente na década de 30,



que Geffcken [4] reconheceu que alcóoxidos poderiam ser utilizados para obtenção de filmes finos. Este processo foi desenvolvido pela empresa alemã Schott Glass e foi muito bem entendido por Schroeder [5].

Graham [6], em 1864, mostrou que a água presente no gel de sílica poderia ser trocada por solventes orgânicos, o que favorecia a teoria que os géis eram constituídos de uma rede sólida com porosidade. Hurd [7], em 1938, mostrou que os géis de sílica são constituídos de um esqueleto polimérico embebido em uma fase líquida. O processo de secagem supercrítica para produzir aerogéis foi obtido por Kistler [8] em 1932. Kistler estava interessado em demonstrar a existência do esqueleto sólido do gel e em estudar sua estrutura. Ao mesmo tempo mineralogistas se interessaram em utilizar os sois e géis para a preparação de pós-homogêneos para serem utilizados em estudos de equilíbrio de fase. Um trabalho muito mais sofisticado, tanto cientificamente quanto tecnologicamente, foi realizado pela indústria de combustível nuclear. O objetivo deste trabalho era preparar pequenas esferas de óxidos radioativos, com dezenas de microns de diâmetro, para serem utilizadas em células de combustível para reatores nucleares.

A indústria cerâmica começou a se interessar em géis no final dos anos 60 e começo dos anos 70. Fibras cerâmicas foram obtidas através de precursores metalorgânicos em escala comercial por diversas companhias. Desde então novos procedimentos vêm sendo utilizados para produção de géis vítreos monolíticos e homogêneos com grande pureza preparados em temperaturas próximas a ambiente [2].

O uso do processo sol-gel para preparação de amostras hospedeiras do poli(p-fenileno vinileno) (PPV) foi reportado pela primeira vez

em 1991 [9]. O grande interesse de se obter amostras com este dopante são suas propriedades ópticas. O PPV é um polímero orgânico conjugado com enorme potencial para aplicação em dispositivos eletrônicos e luminescentes [10] e exibe uma série de propriedades eletrônicas e ópticas de interesse científico e tecnológico, tais como eletroluminescência [11], fotoluminescência [11], condutividade elétrica [12] e fotocondutividade [13,14].

Esse polímero quando  $\pi$ -conjugado é considerado como sendo um dos melhores materiais para a obtenção de materiais ópticos não lineares de terceira ordem, além de apresentar luminescência em uma grande faixa de comprimento de onda, aumentando a possibilidade de obter dispositivos que manipulem a emissão de luz [15]. No geral, o PPV não pode ser utilizado diretamente na fotônica, pois apresenta grandes perdas ópticas como reflexão, absorção e espalhamento. Por outro lado, vidros inorgânicos possuem um melhor meio fotônico devido as suas qualidades ópticas e pequenas perdas ópticas. Então, para podermos utilizar as propriedades não lineares do PPV, combinamos o polímero com a matriz vítrea, proporcionando a transparência óptica necessária, resistência mecânica e proteção do dopante. [16,17].

Neste trabalho obtivemos xerogéis dopados com PPV com a finalidade de tentar compreender os processos radiativos deste dopante imerso na matriz vítrea. As amostras foram obtidas através da sono-hidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS), sendo a dopagem realizada após a reação de hidrólise, adicionando-se a solução de PPV em concentrações previamente estipuladas. A secagem e envelhecimento foram realizados a temperatura de 37°C por período superior a 40 dias. Realizamos o estudo de suas propriedades ópticas utilizando basicamente as seguintes técnicas

espectroscópicas: fotoluminescência e absorção óptica UV/Vis, em temperatura ambiente ( $T \sim 300$  K) e a baixa temperatura ( $T \sim 77$  K). A Análise Térmica Diferencial foi realizada com o intuito de comparação com os resultados espectroscópicos.

O trabalho que será descrito está organizado como a seguir. O capítulo 2 introduz os conceitos teóricos necessários para discussão e compreensão dos fenômenos observados no nosso material. No capítulo 3 abordamos as técnicas experimentais utilizadas para a obtenção de amostras, caracterização óptica, análise térmica e tratamento térmico. O capítulo 4 mostra os resultados experimentais obtidos com as técnicas citadas no capítulo 3 e sua discussão. O capítulo 5 apresenta as conclusões e considerações finais deste trabalho e no capítulo 6 estão algumas sugestões para trabalhos futuros.

## **CAPÍTULO 2**

### **2. Fundamentos Teóricos**

#### **2.1 O Processo Sol-Gel**

Uma grande variedade de materiais vítreos ou cerâmicos podem ser obtidos pelo processo sol-gel. Este processo consiste na preparação de um Sol seguida pela sua geleificação e remoção da fase líquida. Um sol é uma suspensão coloidal de partículas em um líquido. O colóide é uma suspensão na qual a fase dispersa é tão pequena ( $\sim 1 - 1000$  nm) que as forças gravitacionais são desprezíveis e as interações são dominadas pelas forças de curto alcance, como atração de Van Der Waals e cargas de superfície. Se o Sol for desestabilizado, aumentando a conectividade das partículas, a viscosidade

pode aumentar tornando-o gradualmente rígido. Neste caso ocorreu a geleificação do Sol, recebendo o material rígido o nome de Gel.

Existem vários processos para a obtenção de Sols. No processo sol-gel, o precursor, para a preparação de um colóide consiste de um elemento metálico cercado por vários ligantes orgânicos ou inorgânicos. Como exemplo de ligante inorgânico temos o nitrato de alumínio,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , que é um precursor comum para o óxido de alumínio.

Neste trabalho utilizamos o precursor mais comum na pesquisa de sol-gel, tendo como metal a sílica e como ligante um composto orgânico.

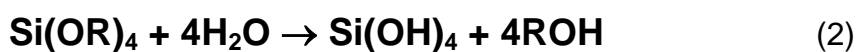
Um alcano é uma molécula contendo somente hidrogênio e carbono unidos por ligações do tipo simples como no metano ( $\text{CH}_4$ ) e o etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ). A formulação geral é  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Um alquil é um ligante formado pela remoção de um hidrogênio (próton) de um alcano produzindo, por exemplo, metil ( $\bullet\text{CH}_3$ ) ou etil ( $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ ) (onde o ponto  $\bullet$  indica um elétron que está disponível para formar uma ligação). Um álcool é uma molécula formada pela adição de uma hidroxila (OH) a uma molécula de um alquil, como no metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ou etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Um alcoóxido é um ligante formado pela remoção de um próton que forma a hidroxila no álcool, como o Metoóxido ( $\bullet\text{OCH}_3$ ) ou o Etoóxido ( $\bullet\text{OC}_2\text{H}_5$ ).

Alcoóxidos metálicos são membros da família dos componentes metalorgânicos, que possuem um ligante orgânico adicionado ao átomo metálico. O mais estudado é o tetraetóxido de silício (ou tetraethoxysilane, ou tetraetilortosilicato, TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ). Componentes organometálicos são definidos como tendo ligações diretas metal-carbono e não ligações metal-oxigênio-carbono como nos alcoóxidos metálicos. Alcoóxidos não são componentes organometálicos, mas é freqüente o uso errôneo deste termo na

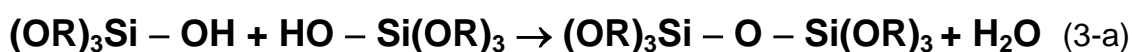
literatura. Alcoóxidos metálicos são precursores populares devido ao fato de reagirem facilmente com água. A cinética das reações do processo sol-gel pode ser descrita, de maneira simples, utilizando somente a concentração dos grupos funcionais, sem se preocupar como eles se ligam aos átomos de silício. Somente três reações são necessárias para descrever o processo. A primeira reação é chamada de hidrólise porque o íon hidroxila se liga ao átomo metálico, como na reação seguinte:

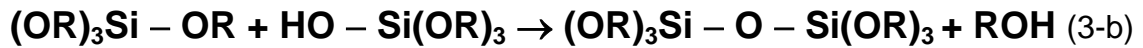


O R representa um próton ou outro ligante (se R é um alquil então •OR pertence ao grupo dos alcoóxidos), e ROH é um álcool. Dependendo da quantidade de água e do catalisador presente a hidrólise pode ser completa (todos os grupos OR são substituídos por OH), ou então ser incompleta quando o metal está parcialmente hidrolisado. A reação seguinte mostra a reação de hidrólise completa:



Duas moléculas parcialmente hidrolisadas podem se ligar em uma reação de condensação como nas reações a seguir:

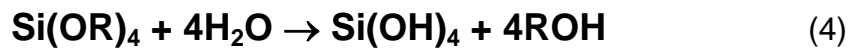




A condensação libera moléculas como a água ou o álcool. Este tipo de reação pode continuar e construir uma rede de sílica cada vez maior pelo processo de polimerização. Um polímero é uma molécula grande formada de centenas de milhares de unidades chamadas de monômeros, que são capazes de formar pelo menos duas ligações.

As equações seguintes descrevem as reações fundamentais que permitem a conversão de precursores em géis e por último em vidros e/ou cerâmicas.

#### 1) Reação de Hidrólise



#### 2) Reação de Condensação

Com produção de água:



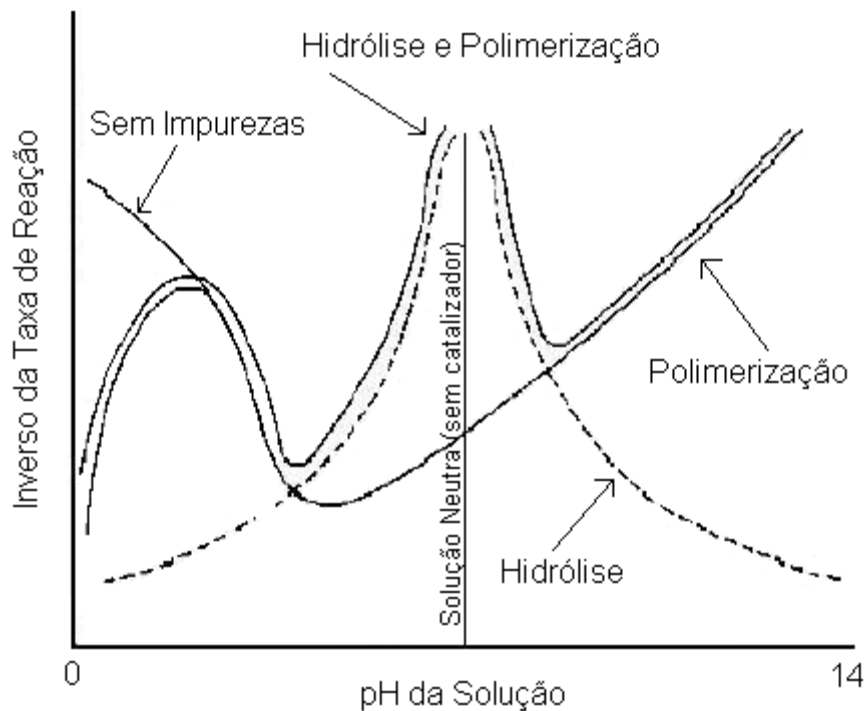
Com produção de álcool:



Como o alcoóxido de silício e água são imiscíveis [18], o estudo cinético das reações de hidrólise e condensação dos metais alcoóxidos de silício tem sido feito na presença de acetona ou álcool que são agentes homogeneizantes [19,20]. Mas, o álcool não atua somente com agente homogeneizador, podendo promover a reação de esterificação ou alcoólise, reações reversas a de hidrólise e condensação com produção de álcool.

Estudos de NMR [21] no sistema TEOS-Álcool-Água mostram que a técnica só consegue separar as reações de hidrólise e policondensação para altas concentrações de água. No sistema TMOS-Metanol-Água, a taxa de reação de hidrólise em condições ácidas é maior que a soma das taxas de reação de condensação com produção de álcool e água. Então, conclui-se que a reação de hidrólise não limita o tempo de geleificação. As reações de hidrólise e condensação podem ocorrer simultaneamente, dependendo do pH, da quantidade de água, da quantidade de álcool, da adição de catalisadores, da temperatura e de outros fatores [22,23]. Um modelo qualitativo foi proposto [24] para explicar as taxas de reação de hidrólise e policondensação em função do pH. A Figura 2.1 apresenta um gráfico do inverso da taxa de reação de hidrólise e policondensação em função do pH.





**Figura 2.1** Gráfico do inverso da taxa de reação de hidrólise e polimerização em função do pH [24].

A preparação de materiais monolíticos, utilizando o processo Sol-Gel, exige que as reações de hidrólise e condensação sejam completas e se processem de forma controlada. Portanto, os parâmetros que determinam a evolução dessas reações devem ser rigorosamente obedecidos. O produto final,  $\text{SiO}_2$ , depende de fatores que tenham influenciado a evolução das reações de hidrólise e condensação, podendo o produto final ser um filme fino, uma fibra, um pó fino monodisperso, um gel vítreo monolítico ou ainda uma cerâmica. Portanto o controle desses parâmetros é essencial para definir a estrutura e as propriedades do produto final. Como exemplo, a relação molar  $[\text{H}_2\text{O}:\text{Si}]$ , ( $r$ ), na reação de hidrólise pode variar de 1 a 50 ou mais. A concentração do ácido pode variar de menos que 0,001 a 7 molares, dependendo do produto final desejado [25,26].

Um procedimento muito comum e eficiente para a preparação de géis monolíticos consiste na utilização de duas etapas:

- 1) Em condições ácidas,  $\text{pH} < 2$  e relação molar  $[\text{H}_2\text{O}:\text{Si}] > 4$ , promove-se a hidrólise.
- 2) Em seguida ocorre a policondensação elevando o pH para valores próximos de 5.

Estudos mostraram que se o sistema Metal-Alcoóxido-Água fosse submetido a intensa radiação ultra-sônica, não haveria necessidade de utilizar solventes para homogeneizar a mistura e que a reação de hidrólise teria início quando o catalisador fosse adicionado [27,28]. O método consiste em submeter o sistema Alcoóxido Metálico + Água + Catalisador a intensa radiação ultra-sônica. Dessa forma, a ação do ultra-som produz o efeito de atomização, emulsificando a mistura Alcoóxido Metálico-Água, dando início à reação de hidrólise. A hidrólise promove o aparecimento de álcool que acelera o processo de homogeneização da mistura e, conseqüentemente, acelera a reação de hidrólise. Esse efeito é certamente provocado pelo fenômeno de cavitação, que produz alta pressão e aquecimento em pontos do líquido sujeitos a ondas ultra-sônicas. Após alguns minutos a mistura não homogênea borbulha tornando-se homogênea. A radiação é mantida por mais alguns minutos a fim de permitir que a reação de hidrólise seja completa. O Sol é então transferido para um molde aonde irá geleificar [29].

Dependendo da técnica de preparo o Gel pode receber o nome de Alcoolgel, Sonogel, Xerogel, Aerogel ou Criogel.

**Alcoolgel:** é o gel preparado através da reação de hidrólise promovida por agitação mecânica na presença de agentes homogeneizadores.

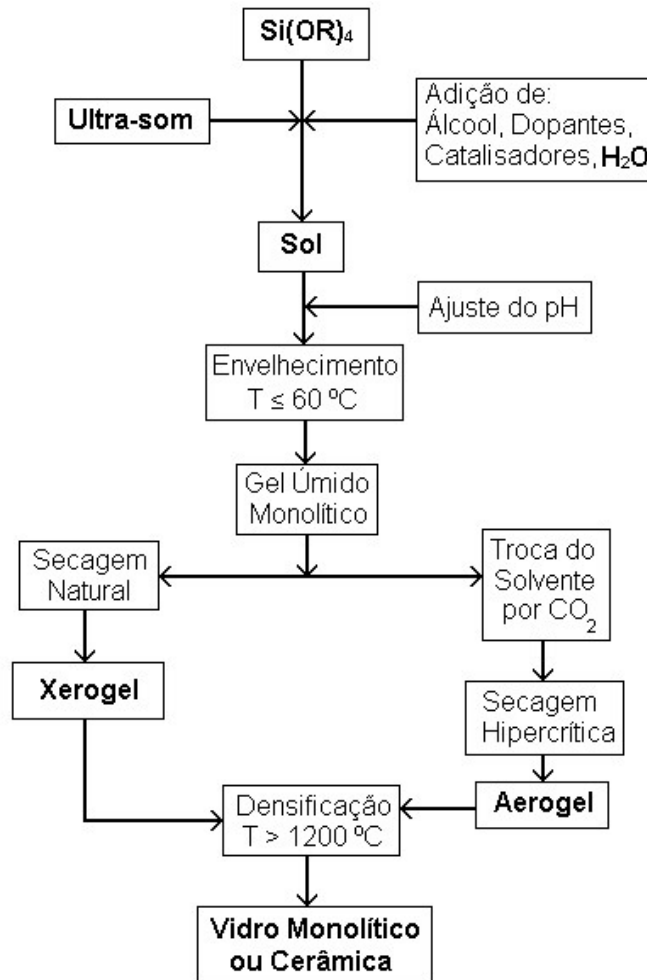
**Sonogel:** é o gel preparado através da reação de hidrólise estimulada por ultra-som sem a presença de agentes homogeneizantes.

**Xerogel:** é obtido secando-se a fase líquida remanescente das reações de hidrólise e policondensação em fornos convencionais em temperaturas < 300 °C. A secagem deve ser feita lentamente, pois neste estágio, a tensão superficial exercida pelo líquido pode chegar a 20t/cm<sup>2</sup> para diâmetros de poros da ordem de 20 nm, em temperaturas de 150 °C [30]. Durante este processo a estrutura do gel sofre uma grande contração, diminuindo a área superficial e o volume dos poros.

**Aerogel:** é obtido quando a fase líquida remanescente das reações de hidrólise e policondensação é retirada pelo processo hipercrítico. Desta forma as forças capilares são eliminadas, pois acima da temperatura e pressão crítica não existe descontinuidade entre a fase líquida e gasosa.

**Criogel:** é obtido quando a fase líquida remanescente das reações de hidrólise e policondensação é congelada e removida via sublimação.

A Figura 2.2 apresenta um fluxograma do preparo de xerogéis e aerogéis obtidos pelo laboratório de Novos Materiais do Departamento de Física IGCE UNESP-Rio Claro.



**Figura 2.2** Fluxograma da preparação de Aerogéis e Xerogéis pelo processo Sol-Gel.

O processo sol-gel para preparo de vidros e cerâmicas apresenta várias vantagens. Entre elas podemos destacar:

- 1) Preparo de produtos com baixíssimas concentrações de impurezas devido a alta pureza da matéria prima utilizada no processo;
- 2) A possibilidade de obter vidros com várias composições e com cátions em estado de oxidação não comuns;
- 3) Baixa temperatura de preparo, tornando possível dopar o material com materiais orgânicos;
- 4) O processo consome pouca energia e não polui a atmosfera;

- 5) Não apresenta separação de fase;
- 6) Permite obter materiais vítreos com novas composições, difíceis ou impossíveis de serem obtidos pelo método convencional;
- 7) A obtenção de géis vítreos com propriedades especiais como: isolantes, catalisadores e para impregnação de materiais perigosos;
- 8) Possibilidade de obtenção de filmes finos, partículas finas, compósitos e vidros monolíticos;
- 9) Infra-estrutura necessária simples e de relativo baixo custo.

Apesar de possuir muitas vantagens, infelizmente, o método apresenta algumas desvantagens. Entre elas estão:

- 1) Alto custo da matéria prima;
- 2) Grande redução volumétrica na produção de vidros;
- 3) Permanência de poros finos residuais;
- 4) Resíduos de grupos hidroxilas e carbono;
- 5) Matéria prima utilizada nociva a saúde;
- 6) Longo tempo necessário para preparo dos materiais;
- 7) Dificil produção em escala industrial.

## 2.2 Polímeros e Moléculas Orgânicas Conjugadas

Neste trabalho estamos interessados nas propriedades ópticas do polímero poli(p-fenileno vinileno), PPV, confinado na matriz vítrea pelo processo sol-gel. Este polímero exibe uma série de propriedades eletrônicas e ópticas de interesse científico e tecnológico, como eletroluminescência [11], fotoluminescência [11], condutividade elétrica [12] e fotocondutividade [13,14].

A eletroatividade deste material é vantajosa devido à propriedade de emitir luz sem praticamente produzir calor.

As tentativas para entender a natureza das excitações, sua relaxação e recombinação são essenciais para uso destes materiais no futuro. Porém, ainda não se estabeleceu um consenso a respeito da natureza das excitações elementares e propriedades ópticas dos polímeros conjugados e, por isso, muitos trabalhos até controversos ainda discutem o tema sem chegar a uma solução comum.

Pouco estudados são os processos de relaxação energética dos portadores excitados de não equilíbrio em polímeros conjugados emissores de luz [30,31], principalmente no que diz respeito à transferência de carga e/ou energia entre segmentos conjugados de diferentes tamanhos ao longo da cadeia polimérica. A eficiência destes processos de transferência determinam, em parte, as características de emissão em polímeros luminescentes.

Há varias questões intrigantes a serem resolvidas com respeito às propriedades de emissão de luz destes materiais tais como baixa eficiência quântica da luminescência [31], susceptibilidade à oxidação e conseqüente degradação [32]. Mudanças nas propriedades ópticas de polímeros conjugados

em função da desordem conformacional têm sido estudadas por vários grupos [33-37] e seu entendimento é de grande importância.

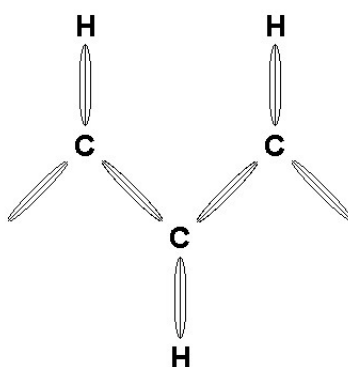
Além disso, muitas propriedades destes polímeros orgânicos ainda dependem das técnicas e materiais utilizados no seu preparo. Daí vem a importância de caracterizar estes materiais com a finalidade de otimizar a injeção de carga, o transporte de portadores de carga ao longo das cadeias e a recombinação através da emissão de luz. As técnicas de caracterização óptica entram, neste ponto, como peças fundamentais para otimizar e caracterizar as propriedades deste polímero.

Polímeros são moléculas longas cuja estrutura é resultado de processo químico de polimerização de unidades estruturais menores e idênticas chamadas monômeros.

A polimerização é a síntese que acontece através de reação de grupos funcionais de monômeros. Na polimerização o crescimento das moléculas ocorre aleatoriamente. Este crescimento aleatório resulta em uma mistura de macromoléculas com diferentes massas moleculares que pode ser representado por uma função distribuição.

Polímeros freqüentemente são formados por elementos orgânicos como carbono e hidrogênio. Podem aparecer ligados a estes: oxigênio, nitrogênio e halogênios. Uma classe de moléculas orgânicas de especial interesse são os compostos orgânicos conjugados. Estes compostos apresentam propriedades elétricas, ópticas e mecânicas de grande interesse. Geralmente formam uma cadeia principal de átomos de carbono ligados lateralmente por átomos de hidrogênio [38].

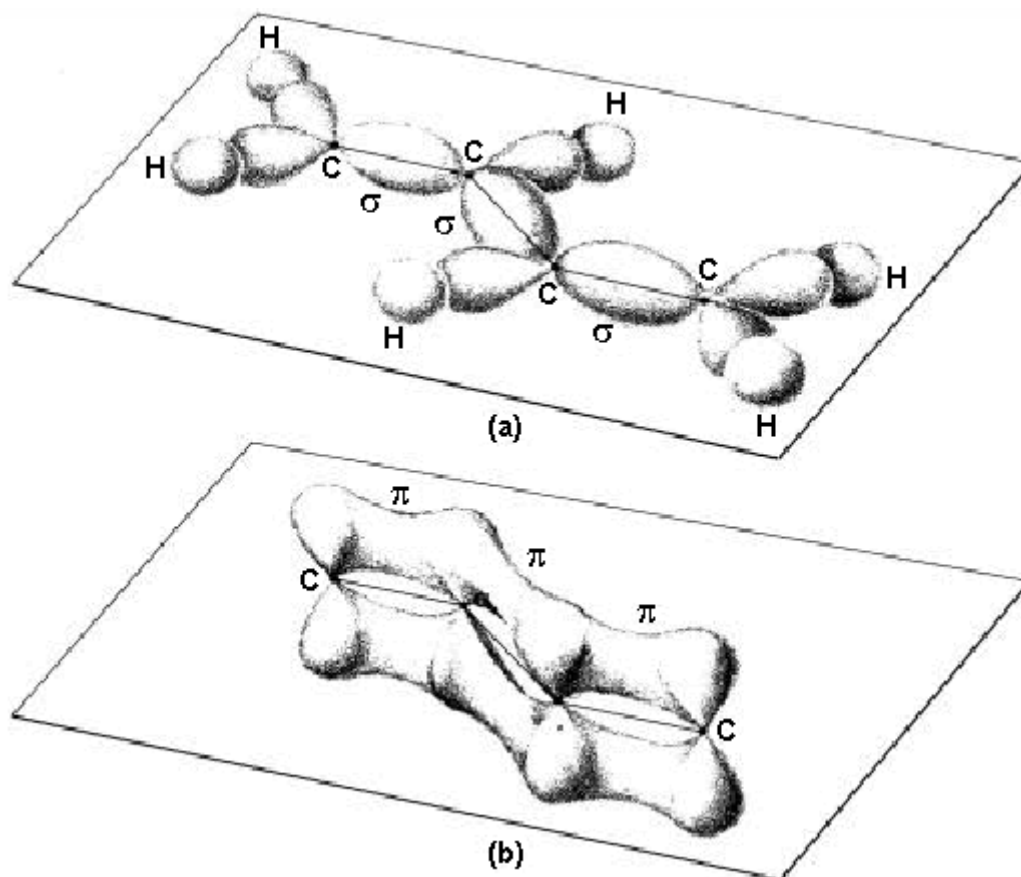
Excluindo os elétrons de caroço, podemos distinguir os chamados elétrons  $\sigma$  dos elétrons  $\pi$  [39,40]. Tomando como exemplo uma molécula de Poliacetileno (PA), as ligações  $\sigma$ , que unem um átomo de carbono (C) a outros dois átomos de C adjacentes e um hidrogênio (H), são formadas pela combinação linear de três orbitais atômicos  $2s$ ,  $2p_x$  e  $2p_y$  de cada átomo de carbono (Figura 2.3).



**Figura 2.3** Orbitais moleculares  $\sigma$  formados pela hibridização  $sp^2$  dos orbitais atômicos  $2s$ ,  $2p_x$  e  $2p_y$ .

Portanto são conhecidas como ligações  $\sigma$  hibridizadas  $sp^2$ , pois apresentam uma simetria axial em relação ao eixo que passa pelos átomos adjacentes ligantes. A ligação  $\pi$  é formada pela superposição lateral dos orbitais atômicos  $2p_z$  perpendiculares ao plano da molécula (Figura 2.4) [39,40].





**Figura 2.4** Distribuição de probabilidade eletrônica do butadieno. (a) Orbitais  $\sigma$  localizados; (b) Orbitais  $\pi$  não localizados [39].

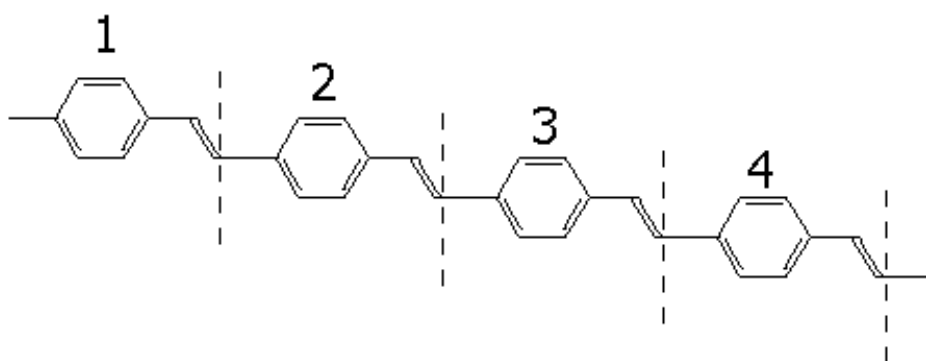
Os elétrons do orbital  $\sigma$  são responsáveis pela rigidez das ligações covalentes e são localizados entre os dois núcleos adjacentes. Os elétrons  $\pi$  também envolvidos na ligação tendem a formar ligações fracas e não localizadas [40].

## 2.2.1 Moléculas conjugadas ou sistema- $\pi$ conjugado

A configuração eletrônica resultando nas ligações  $\sigma$  e  $\pi$  em polímeros orgânicos são responsáveis pela alternância de ligações simples e duplas ao longo da molécula. A ocorrência de ligações simples (longas) e duplas (curtas)

alternadamente é denominada conjugação pelos químicos e dimerização pelos físicos [39,40].

O conceito de comprimento de conjugação de uma molécula tem grande influência no estudo de polímeros conjugados. O comprimento de conjugação é definido como o número de repetições não interrompidas de ligações simples e duplas alternadas ao longo da molécula. A Figura 2.5 mostra um exemplo de um polímero conjugado, o PPV no caso, com grau de conjugação igual a quatro.



**Figura 2.5** Polímero conjugado com grau de conjugação igual a quatro.

Um sistema polimérico é formado de cadeias conjugadas de diferentes comprimentos de conjugação. O comprimento efetivo de conjugação é um valor médio de uma distribuição aleatória de segmentos conjugados com diferentes tamanhos de conjugação [41-43]. Esta distribuição é determinada por defeitos químicos na cadeia principal ou por torções conformacionais da molécula conjugada.

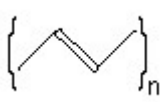
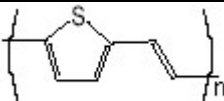
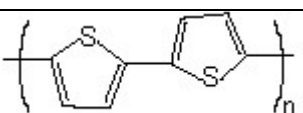
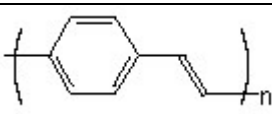
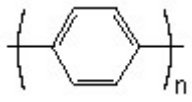
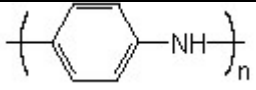
Estas moléculas conjugadas com seus orbitais moleculares  $\pi$  são chamadas de sistemas  $\pi$  conjugados. O hidrocarboneto butadieno ( $C_4H_6$ ) é um exemplo de sistema  $\pi$  conjugado e sua estrutura eletrônica é indicada na

Figura 2.4. Os átomos de carbono na molécula de butadieno formam uma cadeia principal de átomos unidos pelos orbitais moleculares  $\sigma$  (Figura 2.4(a)). O orbital  $p_z$  de cada átomo, dispendo de apenas um elétron por átomo de carbono, se superpõe aos orbitais  $p_z$  dos átomos de carbono adjacentes, formando os orbitais moleculares de simetria  $\pi$  (Figura 2.4(b)).

Nos sistemas- $\pi$  conjugados, os elétrons dos orbitais moleculares  $\pi$  comportam-se de maneira especial, pois são fracamente ligados e podem se mover ao longo do segmento conjugado da molécula, não permanecendo localizados em uma região particular da molécula. A nuvem eletrônica correspondente se distribui perpendicularmente ao plano dos átomos de carbono adjacentes, como indicado na Figura 2.4(b). Então estes sistemas apresentam seus elétrons distribuídos ao longo do segmento conjugado [44]. Conseqüentemente, existe uma mobilidade de carga de modo que a mesma não possa ser identificada como fazendo parte de uma ligação particular entre um par de átomos [45,46]. Quando a cadeia principal é completamente planar existe uma pequena distinção entre os orbitais  $\pi$  (anti-simétricos com respeito ao plano da cadeia) e aqueles orbitais  $\sigma$  (simétricos). A forma como os orbitais de uma molécula se arranjam determina a sua estrutura eletrônica, e as propriedades ópticas e elétricas de polímeros surgem da natureza conjugada destas macromoléculas [47,48].

A baixa estabilidade química do polímero que tomamos como modelo, o poliacetileno, em relação à umidade e oxigênio, motivou o estudo da estabilidade química dessas espécies, proporcionando a obtenção de polímeros com maior estabilidade como o polipirrol, politiofeno, poli(p-fenileno),

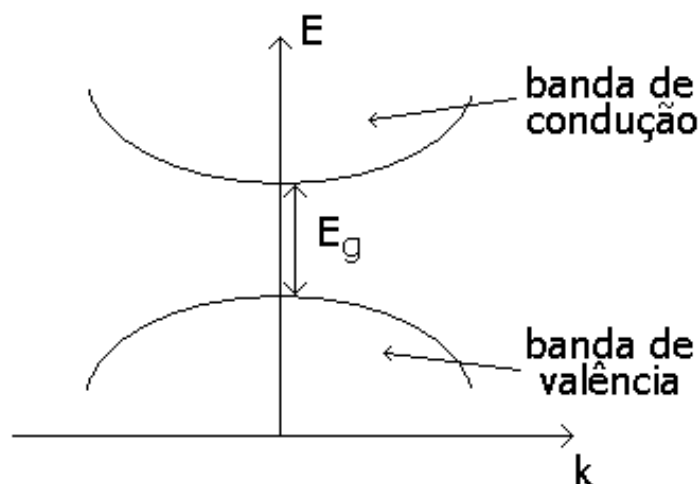
polianilina, entre outros. No presente trabalho utilizamos o PPV (poli(p-fenileno vinileno)), que possui deficiência em sua estabilidade, mas apresenta propriedades ópticas e elétricas interessantes. Na Tabela 2-1 temos alguns exemplos destes materiais.

Polímero	Nome Químico	Fórmula	Gap* (eV)
PA	Trans-poliacetileno		1,5
PTV	poli(2,5-tiofenovinileno)		1,8
PT	Politiofeno		2,0
<b>PPV</b>	<b>poli(p-fenileno vinileno)</b>		2,5
PPP	Poli(p-fenileno)		3,0
Pani	Polianilina		3,2
* A energia de Gap é tomada como sendo a energia da máxima inclinação do espectro de absorção óptica ( $\alpha$ ), $\partial^2\alpha/\partial^2E = 0$ .			

**Tabela 2-1.** Estruturas químicas e bandas de energia proibida (gap) de alguns polímeros conjugados [38].

## 2.2.2 Estrutura Eletrônica de Polímeros Conjugados

Nos sólidos a idéia de estado atômico ou molecular deixa de existir. Os orbitais adjacentes passam a interagir tão fortemente que podem ser descritos como estendidos sobre a rede inteira de átomos ao invés de ser localizado sobre um átomo ou molécula específica. Uma consequência é a quebra da degenerescência e a formação de um intervalo contínuo de níveis de energias possíveis formando bandas. O perfil das bandas de energia depende das distâncias interatômicas e da natureza da ligação química. Cada banda representa uma enorme quantidade de estados eletrônicos permitidos. Os níveis mais altos ocupados são a banda de valência, os mais baixos e não ocupados formam a banda de condução. Entre estas bandas existe uma região de energia não acessível. Esta região recebe o nome de banda ou lacuna de energia proibida, conhecida também como “gap”. Dependendo da ocupação eletrônica e da banda de energia proibida (gap),  $E_0$ , o sólido pode ser classificado com isolante, semicondutor ou condutor. A Figura 2.6 mostra um esquema representando as bandas de valência e condução e a lacuna de energia proibida.



**Figura 2.6** Representação das bandas de valência e condução em um sólido.  $E_g$  é a lacuna ou banda de energia proibida.

A descrição da estrutura eletrônica de moléculas conjugadas e polímeros em termos de orbitais moleculares  $\sigma$  e  $\pi$  data de várias décadas [49]. Mesmo a estrutura eletrônica para o polímero conjugado mais simples, o trans-poliacetileno (PA), só veio a ser compreendida na década de 1950.

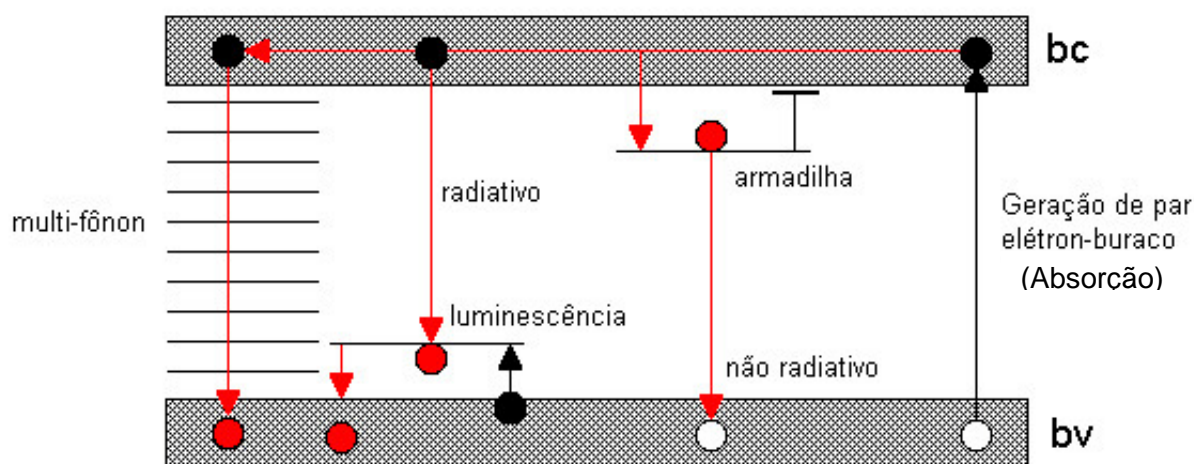
No PA cada grupo CH contribui com um elétron  $\pi$  resultando em uma banda  $\pi$  semipreenchida e, conseqüentemente, gerando um material de caráter metálico. Este caráter que resulta de uma conformação, com igual espaçamento entre os grupos CH, é instável como mostra Peierls [50]. A dimerização quebra a simetria abrindo uma banda de energia proibida no nível de Fermi convertendo o material de caráter metálico instável termicamente em semicondutor como é experimentalmente observado. Existem modelos teóricos que podem estimar esta banda de energia.

A lacuna de energia destes semicondutores orgânicos com alta conjugação é determinada pela estrutura da molécula que forma a unidade monomérica do polímero e pelo tamanho de conjugação. Essas propriedades

eletrônicas dependem da rota de síntese química escolhida. Desta maneira podemos alterar a molécula, adicionando um grupo lateral, por exemplo, modificando o espectro de emissão.

A excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução produz no sistema um estado excitado. O elétron excitado deixa uma vacância ou buraco na banda de valência. Elétron e buraco podem se mover livremente ou de um modo que exista interação do tipo de Coulomb entre eles. Estes são definidos como estados excitônicos. A recombinação destes portadores de carga pode resultar na produção e propagação de energia eletromagnética, que genericamente pode ser definido como a luminescência.

Estados eletrônicos excitados têm um tempo de vida curto. Vários processos radiativos e não radiativos são responsáveis pela dissipação da energia ganha durante a excitação. A importância de cada processo dependerá da estrutura molecular envolvida, assim como das moléculas vizinhas. Exemplos dos diferentes processos ópticos de excitação (absorção) e de desativação do estado excitado estão esquematizados na Figura 2.7.

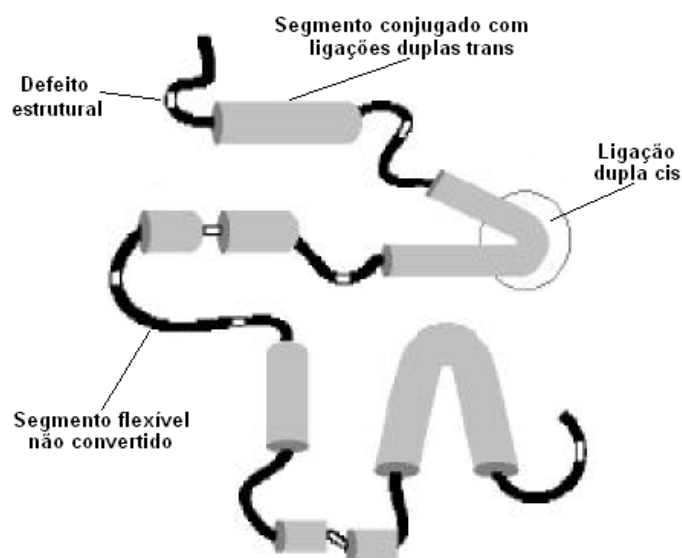


**Figura 2.7** Representação de processos radiativos e não radiativos no diagrama de bandas de valência (bv) e de condução (bc).

Ao lado do processo radiativo (luminescência) são mostrados outros processos não radiativos de transferência de energia (mecanismo de Förster) ou de carga (tunelamento) e estados vibracionais intermediários (multi-fônons) ou defeitos moleculares.

### 2.2.3 Modelo Físico de Polímeros Conjugados

Neste trabalho o sistema polimérico pode ser tratado e representado como um co-polímero estatístico com uma distribuição de segmentos conjugados com diferentes tamanhos de conjugação separados por segmentos não conjugados. Esta quebra de conjugação pode ocorrer devido a: defeitos estruturais, torções da cadeia principal e eventuais mudanças que ocorram nas ligações duplas de cis para trans [51]. A Figura 2.8 ilustra o modelo deste co-polímero.

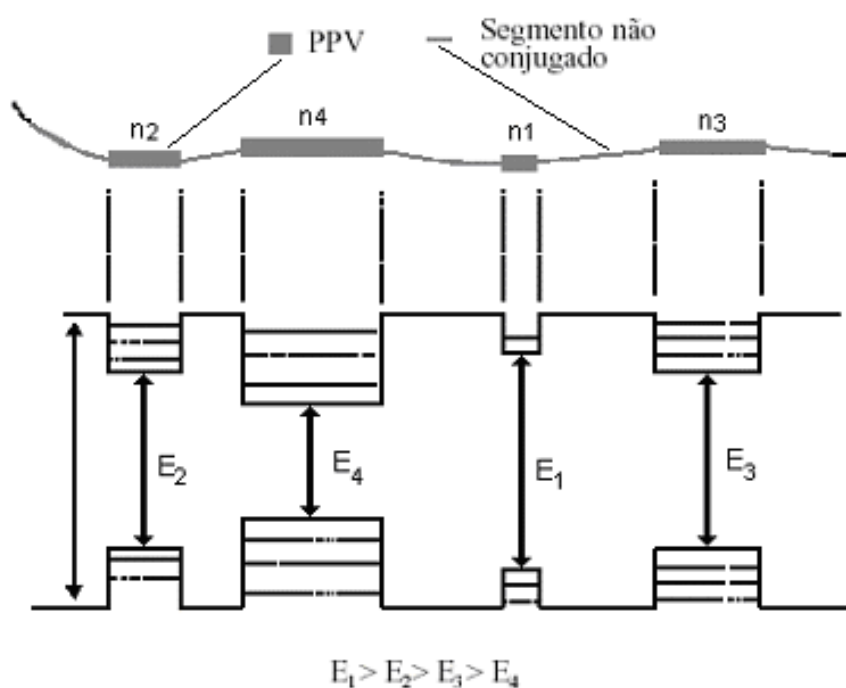


**Figura 2.8** Representação conformacional da quebra de conjugação de um co-polímero formado a partir da conversão térmica parcial dos polímeros conjugados com formação de defeitos estruturais e de ligações cis na região dos segmentos conjugados [36].



Este tipo de polímero conjugado exibe uma distribuição de segmentos conjugados ao longo de sua cadeia polimérica com grau ou tamanho efetivo de conjugação de no máximo de 10 a 15 unidades monoméricas, semelhantes a oligômeros com grau de conjugação neste intervalo [52].

O modelo físico que descreve as propriedades ópticas do PPV está representado na Figura 2.9. A cadeia polimérica confinada na matriz de sílica é composta de segmentos conjugados de PPV com diferentes tamanhos de conjugação, separados por segmentos não conjugados ou por defeitos estruturais.



**Figura 2.9** Modelo físico envolvendo segmentos conjugados de PPV de diferentes tamanhos separados por segmentos não conjugados [38].

Ao longo da cadeia principal dos polímeros conjugados, identificamos pelo menos um caminho onde há uma seqüência de ligações simples e duplas repetidas entre carbonos adjacentes representados na Figura 2.3.

## 2.2.4 Fotofísica de Moléculas Orgânicas

O estado fundamental de quase todas as moléculas orgânicas é um singleto [53], onde os elétrons e seus orbitais moleculares são emparelhados com momentos “spins” opostos. Nos polímeros conjugados a absorção de luz resulta na promoção de um elétron de um orbital molecular de mais baixa energia  $\pi$  para um orbital de mais alta energia  $\pi^*$  ou simplesmente uma transição interbanda  $\pi$ - $\pi^*$  com energia entre 1 e 5 eV. Neste processo não ocorre mudança de estado de spin, sendo o estado excitado um estado singleto também.

O excesso de energia de uma molécula excitada pode ser dissipado através de processos intramoleculares e intermoleculares. A importância relativa destes dois processos depende da estrutura molecular e da vizinhança das moléculas.

## 2.2.5 Processos Intermoleculares

Diferentes mecanismos têm sido sugeridos, dependendo da natureza de interação entre doador e aceitador, para explicar o fenômeno de migração de energia não radiativa.

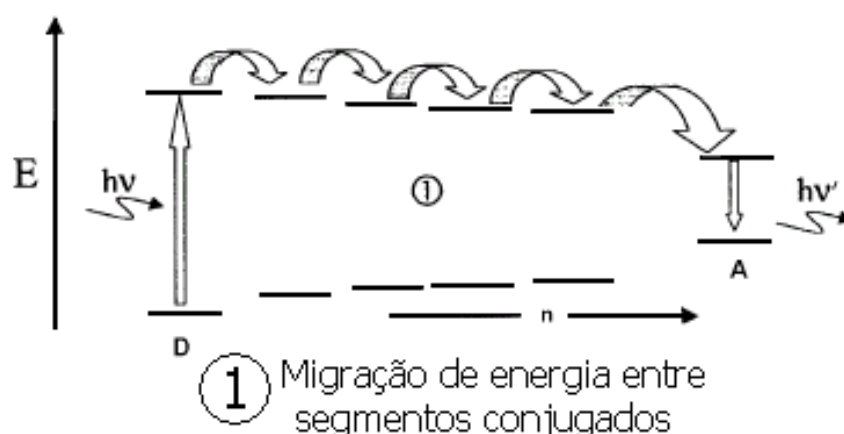
A migração ou transferência Förster de energia em polímeros conjugados é um tipo de processo particularmente interessante, característico na interação intramolecular. A migração de energia é definida como a doação de energia de uma molécula doadora excitada para outra molécula aceitadora no estado

fundamental. Podemos representar a migração de energia da seguinte utilizando a seguinte equação:



onde “D” representa a molécula excitada que doa energia e “A” a molécula aceitadora no estado fundamental.

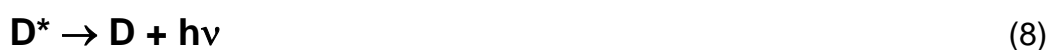
Após a absorção de um fóton por uma molécula ou segmento conjugado particular “D” de uma cadeia polimérica, esta tem a opção de transferir sua energia para um grupo equivalente “A” no estado fundamental vizinho. A Figura 2.10 mostra a dinâmica de migração de energia entre os segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica conjugada ou entre cadeias conjugadas do PPV. A transferência seqüencial de energia de uma molécula excitada (cromóforo) para a próxima pode resultar em migração de energia sobre uma grande quantidade de grupos equivalentes.



**Figura 2.10** Dinâmica de migração de energia entre segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica conjugada ou entre cadeias conjugadas do PPV [51].

Este mecanismo de transferência de Förster se origina da interação dipolo-dipolo (raio de interação < 10 nm) entre doador e aceitador, não exigindo a superposição das funções de onda dos estados, inicial e final, nem a emissão de um fóton. Nestes materiais poliméricos a direção de propagação de energia de excitação tende para moléculas com maiores comprimentos de conjugação, ou seja, menor energia de banda proibida (gap).

Também pode ocorrer a transferência radiativa ou “trivial” e envolve a reabsorção de energia por outra molécula, um processo que pode ser representado da seguinte maneira:



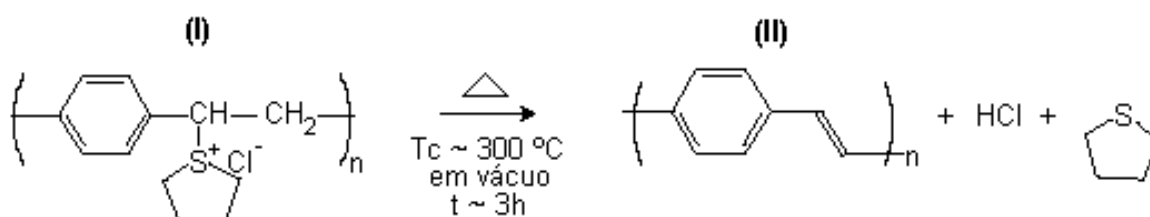
## 2.2.6 Síntese do Poli(p-fenileno vinileno) (PPV)

Uma maneira de se obter o PPV é a partir de uma solução aquosa precursora polimerizada não conjugada, o polieletrólito sulfônico poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) ou PTHT [38].

O precursor PTHT é sintetizado a partir da polimerização de um monômero comercial da Aldrich, seguindo a rota do precursor solúvel descrita por Wessling [38,54,55]. Esta solução permite a formação de filmes finos sobre substrato vítreo ou de quartzo. Depois os filmes do polímero não conjugado

são convertidos termicamente no polímero conjugado poli(p-fenileno vinileno), o PPV. Esta segunda e última etapa é denominada de “conversão térmica”.

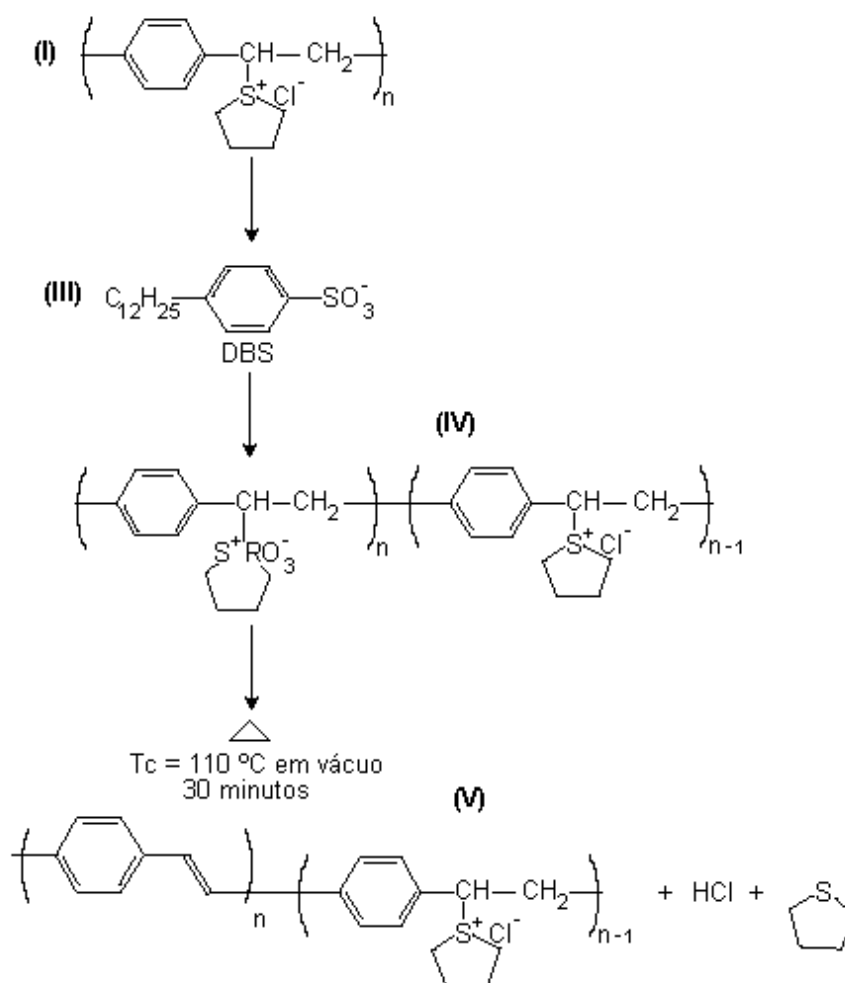
A Figura 2.11 ilustra um processo convencional para a conversão do filme de PTHT (I) em PPV (II) com eliminação do grupo de saída sulfônico (tiofeno) [42,43]. Geralmente esta conversão é feita em estufa a vácuo ( $\sim 10^{-6}$  torr), com temperatura entre 230 e 300 °C durante períodos superiores a 3 horas. O grau de conversão pode ser variado através de tratamentos térmicos a temperaturas moderadas (140 – 250 °C), produzindo um co-polímero com seqüências alternadas de segmentos conjugados (PPV) e não conjugados (PTHT) ao longo da cadeia polimérica.



**Figura 2.11** Rota convencional de síntese do PPV a partir da solução sulfônica polieletrólita precursora PTHT.

A Figura 2.12 mostra um método alternativo de sintetizar o PPV. Este método consiste em trocar o contra-íon de cloro ( $\text{Cl}^-$ ) complexado com o grupo sulfônico de saída (tiofeno) da molécula de PTHT pelo contra-íon de cadeia longa dodecilbenzeno sulfônico (DBS) (III). O resultado desta troca é um co-polímero formado por segmentos contendo PTHT substituído por DBS e PTHT com o contra-íon  $\text{Cl}^-$  (IV). A grande vantagem deste procedimento é que ele permite a conversão térmica do polímero precursor PTHT em PPV através da

eliminação do grupo de saída sulfônico complexado com o DBS a temperaturas significativamente baixas. A molécula resultante é um co-polímero com segmentos conjugados de PPV e com segmentos não conjugados de PTHT, um co-polímero de bloco PPV/PTHT (IV). A Figura 2.12 mostra a estrutura química do novo polímero precursor do PPV, após a mistura do PTHT e DBS em solução aquosa.



**Figura 2.12** Rota convencional modificada de síntese de PPV a partir da solução sulfônica polieletrólita precursora PTHT.

No nosso trabalho os precursores de PPV foram preparados pela Profa.Dra. Débora Gonçalves, IFSC-USP São Carlos.

## **CAPÍTULO 3**

### **3. Técnicas Experimentais**

Neste capítulo descrevemos as técnicas e métodos utilizados para a obtenção de amostras, tratamento térmico, caracterização óptica e análise térmica diferencial.

#### **3.1 Preparação de Amostras**

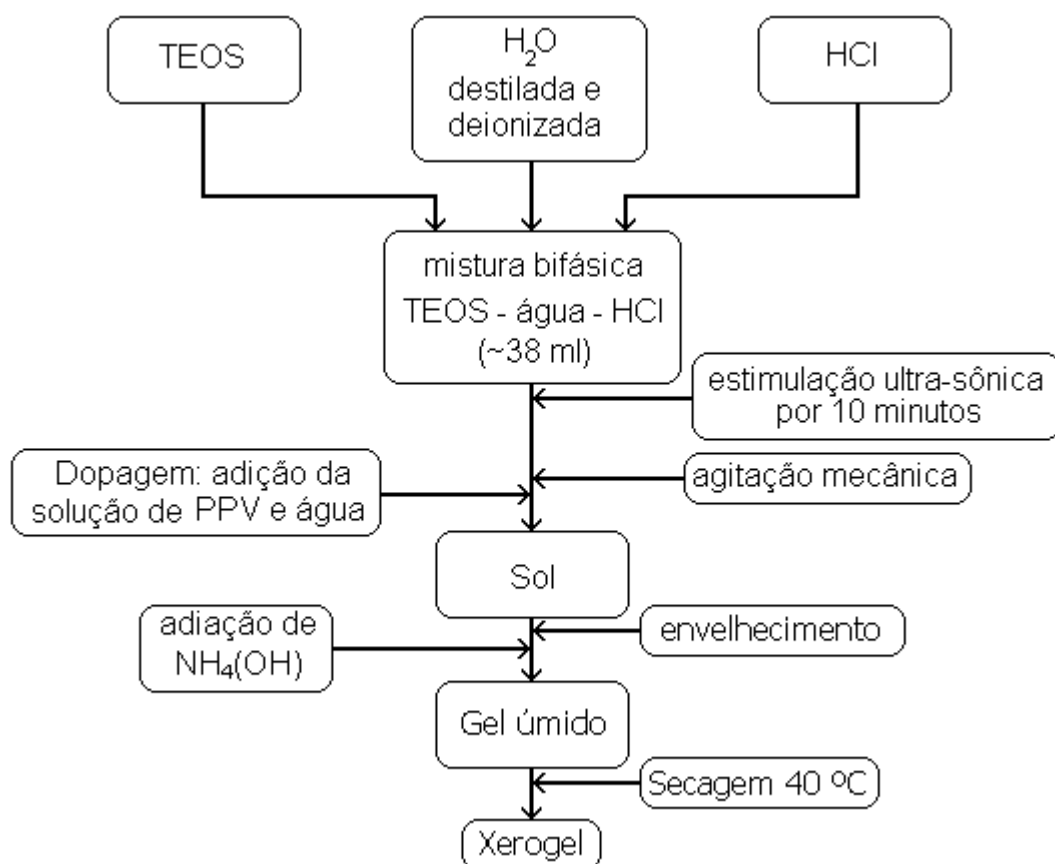
As amostras foram obtidas a partir da sono-hidrólise e policondensação do tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich 98%). A reação de hidrólise foi realizada em condições ácidas utilizando a relação molar de 1:6,5:0,005 (TEOS-água-HCl). A mistura bifásica obtida TEOS-água-HCl (~38 ml) foi submetida à

estimulação ultra-sônica por 10 minutos com potência de 60 W e frequência de 20 kHz utilizando um ultra-som (Ultra-som Unique). Nestas condições a reação de hidrólise atinge o máximo após aproximadamente 4 minutos de estimulação ultra-sônica e atinge temperatura próxima de 85 °C. Após o sistema retornar à temperatura ambiente, 1,45 ml de uma solução de 1,6mg/ml de PPV em água foi adicionada à solução hidrolisada para as amostras da série A116. As amostras da série A117 foram obtidas a partir da adição de 1,2 ml de uma solução de 1,6mg/ml de PPV em água à solução hidrolisada. A mistura foi agitada por 5 minutos para completa homogeneização. A reação de policondensação é acelerada adicionando-se lentamente  $\text{NH}_4(\text{OH})$  (0,1N), deixando o pH do sol resultante em torno de 4,5. Em seguida, a solução foi transferida para moldes de policarbonato e mantidos hermeticamente fechados durante o envelhecimento (Figura 3.1). O envelhecimento foi realizado à temperatura de 40 °C por período superior a 40 dias. A Figura 3.2 mostra um diagrama para a obtenção de amostras dopadas.



**Figura 3.1** Moldes de policarbonato utilizados, para obtenção de amostras com espessuras de (a) 2 mm e (b) 4 mm.





**Figura 3.2** Esquema para obtenção de amostras de xerogéis de sílica dopadas com PPV.

Para a obtenção dos xerogéis as amostras foram transferidas para recipientes de polipropileno, os quais permitem a lenta evaporação dos solventes. Neste processo, a taxa de evaporação não deve ultrapassar o valor de 0,08 g/h [29]. O processo de secagem destes xerogéis dopados é realizado confinando os recipientes em estufas a temperatura de 40 °C por no mínimo 40 dias. A Figura 3.3 apresenta uma amostra dopada com PPV após a secagem e envelhecimento nas condições anteriormente citadas.



**Figura 3.3** Xerogel dopado com PPV (com  $\text{MassaPPV/MassaSi}=9,95 \times 10^{-5}$ ) após secagem e envelhecimento.

## 3.2 Tratamentos Térmicos

O tratamento térmico das amostras foi realizado utilizando um forno da BP Engenharia, equipado de um sistema PID, controlado por um microcomputador. O forno permite que os tratamentos térmicos das amostras possam ser realizados em atmosfera controlada podendo operar em taxa controlada e temperaturas de até 1200 °C. Tubos de quartzo atravessam o forno, permitindo assim a passagem do fluxo de gás e a acomodação das amostras no interior do forno. Um destes tubos está conectado a um cilindro de hélio e outro a um cilindro de oxigênio. Durante o tratamento térmico o fluxo do gás pode ser mantido constante por um rotâmetro instalado após a válvula redutora de pressão do cilindro de gás. A Figura 3.4 mostra o forno utilizado para os tratamentos.



**Figura 3.4** Forno com controlador de taxa de aquecimento e atmosfera controlada.

### **3.3 Espectroscopia de Absorção UV – Visível**

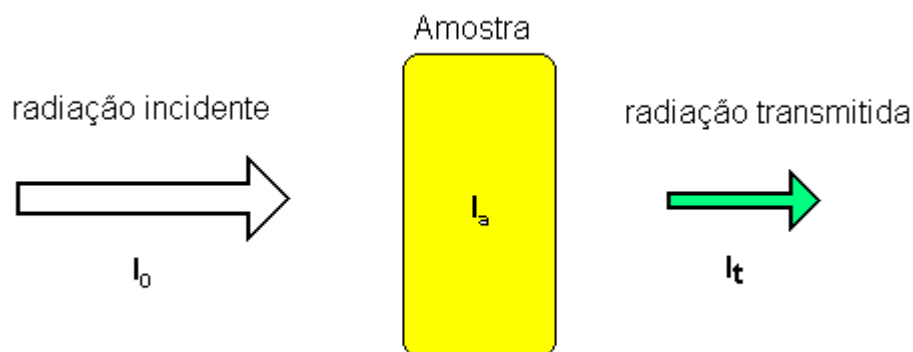
O estudo foi realizado utilizando um espectrofotômetro de absorção UV-Vis/NIR Varian Cary 50 com espectro de absorção e transmissão no intervalo de 190 – 1100 nm. A Figura 3.6 mostra um diagrama óptico do equipamento. O princípio básico de absorção consiste no fato de uma onda eletromagnética que interage com a matéria na qual ela se propaga, tendo como resultado a redução de sua intensidade. Este fenômeno ocorre mais acentuadamente quando existe uma modificação acentuada do índice de refração linear entre o meio ambiente e o material, ocorrendo então os fenômenos de reflexão, refração e absorção. A maior parte da energia absorvida é transformada em calor ou energia química. Algumas substâncias absorvem luz em um intervalo de comprimento de onda e depois emitem luz em outro grupo de comprimento de onda. Para algumas substâncias, por exemplo meios transparentes, a absorção é em geral a mesma, ou quase a mesma, para todos os comprimentos de onda. Outras exibem absorção seletiva. O que mais nos

interessa é observar a radiação que foi absorvida pelo meio. Como, no nosso caso, as amostras são homogêneas, translúcidas, possuem pequena espessura e faces paralelas, podemos desprezar a intensidade de radiação espalhada ( $I_e \approx 0$ ) e a intensidade de radiação refletida ( $I_r \approx 0$ ) quando comparadas à absorção. Desta forma a intensidade da radiação incidente pode ser descrita como na equação a seguir:

$$I_0 = I_a + I_t \quad (10)$$

Em que  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente,  $I_a$  da radiação absorvida e  $I_t$  da radiação transmitida.

A Figura 3.5 mostra os fenômenos envolvidos quando uma amostra absorve o feixe incidente.



**Figura 3.5** Fenômeno de absorção de radiação em uma amostra ideal. Neste caso,  $I_e = I_r \approx 0$ .

Se este feixe de luz de intensidade  $I_0$  incide em uma amostra, podemos dizer que cada elemento da espessura ou cada camada absorve a mesma

fração da luz que atravessa a amostra. Então a intensidade  $I_t$  após atravessar a espessura  $d$  é dada por

$$I_t = I_0 e^{-\alpha d}, \quad (11)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção do material e “e” é a base logarítmica neperiana. Esta equação é conhecida como a lei de Lambert. O valor de  $\alpha$  depende do comprimento de onda da luz [56].

Uma relação similar pode ser proposta para absorção em soluções. Neste caso a absorção não depende somente da espessura  $d$  percorrida, mas também do número total de moléculas absorventes e da concentração. Então a intensidade  $I_t$  será descrita por

$$I_t = I_0 e^{-Acd}, \quad (12)$$

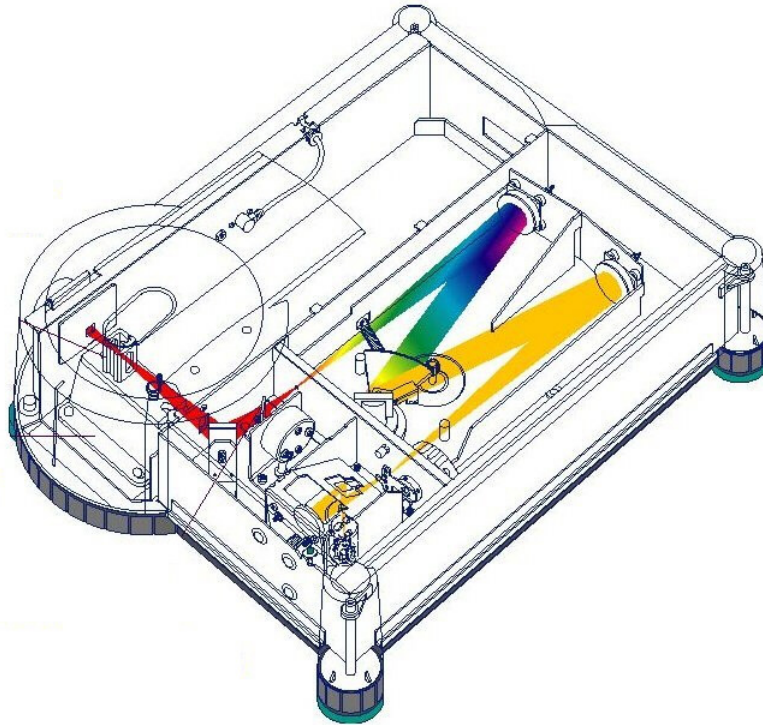
Em que  $A$  é o coeficiente de absorção por unidade de concentração, ou coeficiente de absorção molecular, e  $c$  é a concentração. Esta última equação é conhecida como lei de Beer.

Uma outra forma de apresentar os resultados é utilizar o coeficiente de absorção  $\alpha$  ou a densidade óptica. A densidade óptica (DO) ou absorbância é definida pela seguinte expressão:

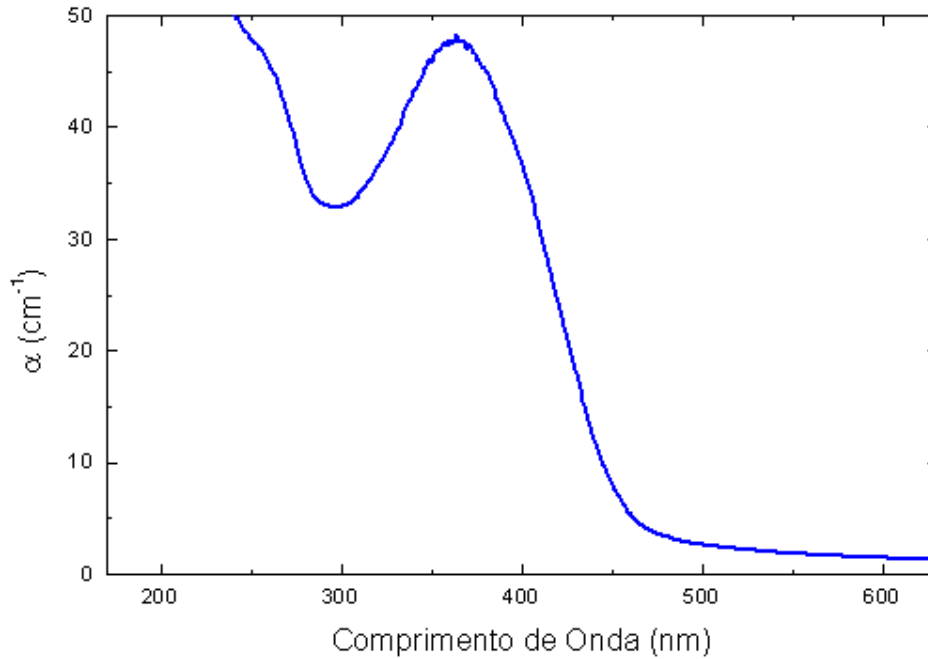
$$DO = \log(I_0 / I_t) \quad (13)$$

Utilizando as equações (11) e (13) é possível obter uma expressão para o coeficiente de absorção  $\alpha$ , na forma:

$$\alpha = (2,303 DO)/d \quad (14)$$



**Figura 3.6** Diagrama óptico do espectrofotômetro de absorção UV-Vis/NIR Varian Cary 50.

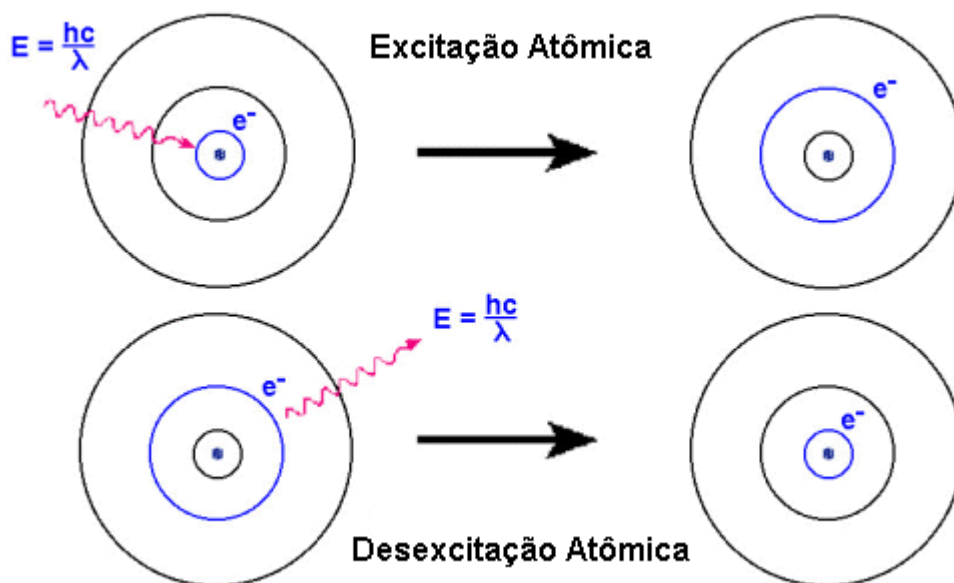


**Figura 3.7** Espectro de absorção de um xerogel dopado com PPV, com  $\text{MassaPPV/MassaSi}=9,95 \times 10^{-5}$ .

### 3.4 Espectroscopia de Emissão UV – Visível

A luminescência ou espectro de emissão é produzido quando a radiação absorvida por um sólido é re-emitada. De acordo com a lei de Stokes, o comprimento de onda da luz emitida é sempre maior do que o da luz absorvida. Certos sólidos apresentam uma re-emissão, mesmo após retirarmos a fonte de luz incidente. A este fenômeno damos o nome de Fosforescência [57]. Fluorescência é o caso de luminescência em que a substância emite luz somente enquanto estiver sendo iluminada, mas, cessa de emitir quando deixa de ser iluminada [58]. Na Fosforescência o tempo de vida do fenômeno de absorção e re-emissão é da ordem ou maior que  $10^{-3}$  segundos, enquanto que na Fluorescência o tempo de vida é da ordem de  $10^{-9}$  s. A Figura 3.8 ilustra o processo de absorção de um único fóton, deixando o átomo ou molécula no

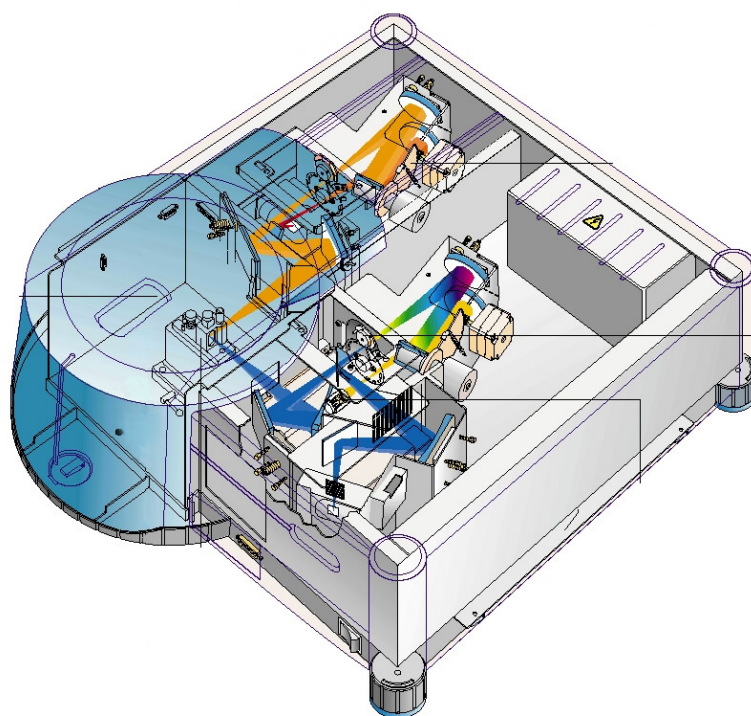
estado excitado. A este processo dá-se o nome de excitação atômica. Após um período de tempo os elétrons que passaram para um nível de energia maior devem retornar para o estado de menor energia, emitindo um fóton. No caso da emissão UV-visível estaremos observando os processos radiativos, ou seja, os processos de desexcitação que dão origem a um fóton.



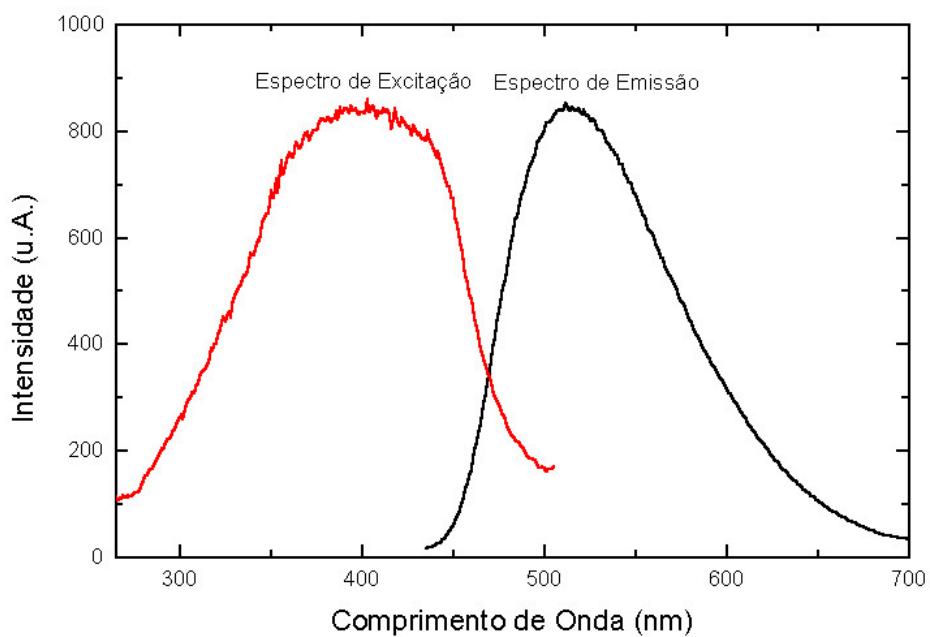
**Figura 3.8** Processo de excitação atômica e de-excitação atômica.

O espectro de emissão é um gráfico do comprimento de onda emitido versus a intensidade relativa da luz emitida. Essencialmente um gráfico do comprimento de onda versus a probabilidade que a luz emitida tenha a mesma energia deste comprimento de onda. O espectro de excitação é um gráfico do comprimento de onda incidente (luz incidente) versus a fluorescência total emitida. Em outras palavras é o gráfico do comprimento de onda em função da probabilidade de excitação. As medidas foram realizadas em um espectrofluorímetro Varian Cary. A Figura 3.9 apresenta um diagrama óptico do equipamento. A figura 3.10 apresenta um espectro de emissão e excitação de um xerogel dopado com PPV (amostra da série A116).





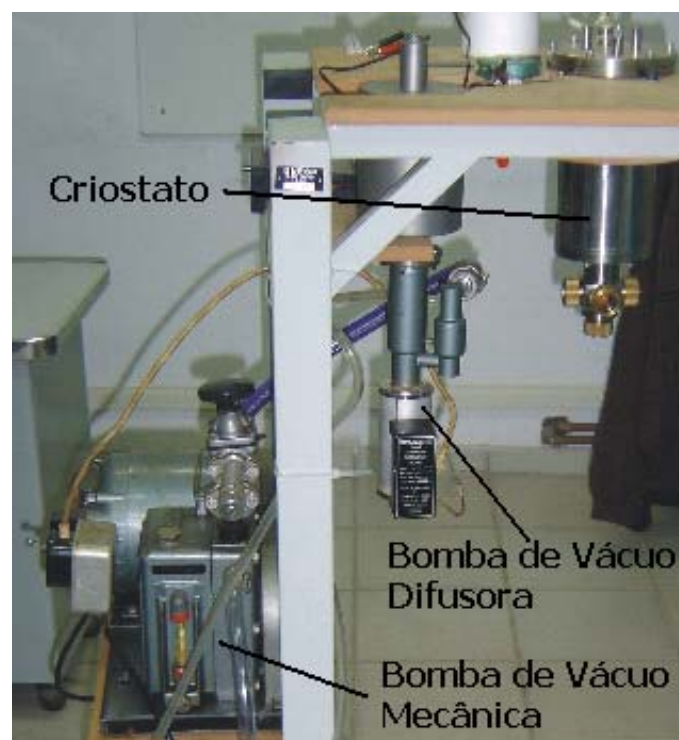
**Figura 3.9** Diagrama óptico do espectrofluorímetro Varian Cary.



**Figura 3.10** Espectro de emissão e excitação de um xerogel dopado com PPV, com  $\text{MassaPPV/MassaSi} = 9,95 \times 10^{-5}$ .

### 3.5 Espectros de Absorção e Emissão a Baixa Temperatura

Com a finalidade de obter os espectros de absorção e emissão a baixa temperatura, construímos um criostato resfriado com nitrogênio líquido. A isolamento térmica é feita por vácuo produzido por um conjunto de bomba mecânica e difusora com trap, podendo atingir  $\sim 10^{-6}$  Torr. A amostra é resfriada por um “dedo frio” utilizando nitrogênio líquido. Um termopar acoplado ao porta-amostra, no interior do criostato, permite monitorar a temperatura na base da amostra. As medidas foram realizadas após a temperatura na amostra estar estabilizada em 77 K. A Figura 3.11 mostra as bombas de vácuo utilizadas.



**Figura 3.11** Criostato resfriado com nitrogênio líquido. Para obter vácuo utiliza-se uma bomba mecânica e uma bomba difusora.

A Figura 3.12 apresenta uma foto mais detalhada do criostato. A Figura 3.13 mostra o criostato em uso.



**Figura 3.12** Foto do criostato resfriado com nitrogênio.



**Figura 3.13** Criostato sendo utilizado para medir o espectro de emissão de uma amostra a baixa temperatura.

### 3.6 Análise Térmica Diferencial

A Análise Térmica Diferencial (ATD) é uma técnica que nos permite acompanhar transições de fase de primeira ordem em função da temperatura. A técnica consiste na medida da diferença de temperatura entre uma amostra (**T<sub>a</sub>**) e uma referência (**T<sub>r</sub>**), aquecidas ou resfriadas a uma taxa constante [59]. A Figura 3.14 mostra o diagrama básico de um analisador térmico diferencial. Qualquer mudança na temperatura da amostra indica o início de um evento térmico, enquanto que o término é indicado pelo pico da curva. Após a reação a temperatura da amostra retorna à linha de base. A liberação ou absorção de calor altera a temperatura da amostra em relação à referência e pode ser associado a transições de fase e a processos de oxidação ou evaporação de solventes presentes na amostra. Os eventos térmicos podem ser caracterizados como endotérmicos (**T<sub>a</sub> < T<sub>r</sub>**) ou exotérmicos (**T<sub>a</sub> > T<sub>r</sub>**). O processo que libera energia é chamado de exotérmico, pois aumenta a temperatura da amostra. Processos que absorvem energia térmica são chamados de endotérmicos, pois diminuem a temperatura da amostra. A diferença de temperatura  $\Delta T$  registrada em função da temperatura da referência recebe o nome de Termograma Diferencial. O Termograma fornece uma curva dos processos térmicos ocorridos dizendo se são exotérmicos ou endotérmicos. A Figura 3.15 mostra a curva característica obtida com um analisador térmico diferencial (Termograma). O equipamento utilizado foi o Sistema de Análises Térmicas BP-3000 da BP Engenharia, que opera em temperaturas de até 1200 °C com taxas de aquecimento que podem ser controladas.

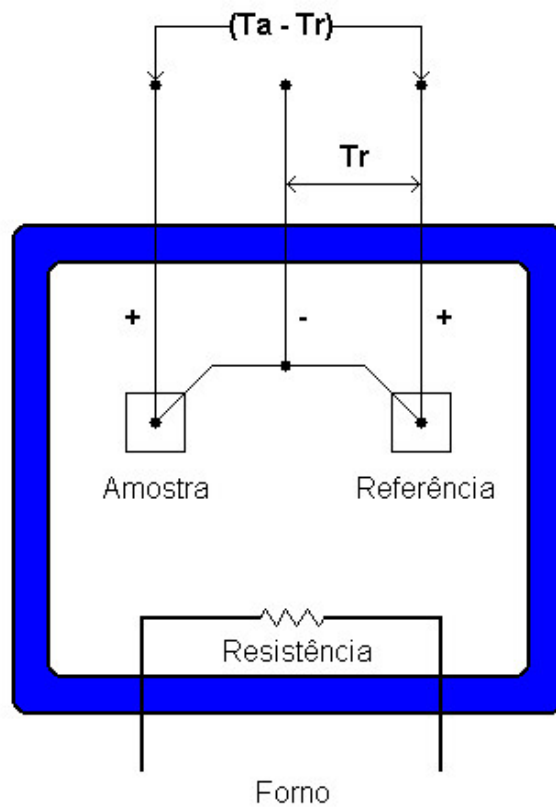


Figura 3.14 Diagrama básico de um analisador térmico diferencial.

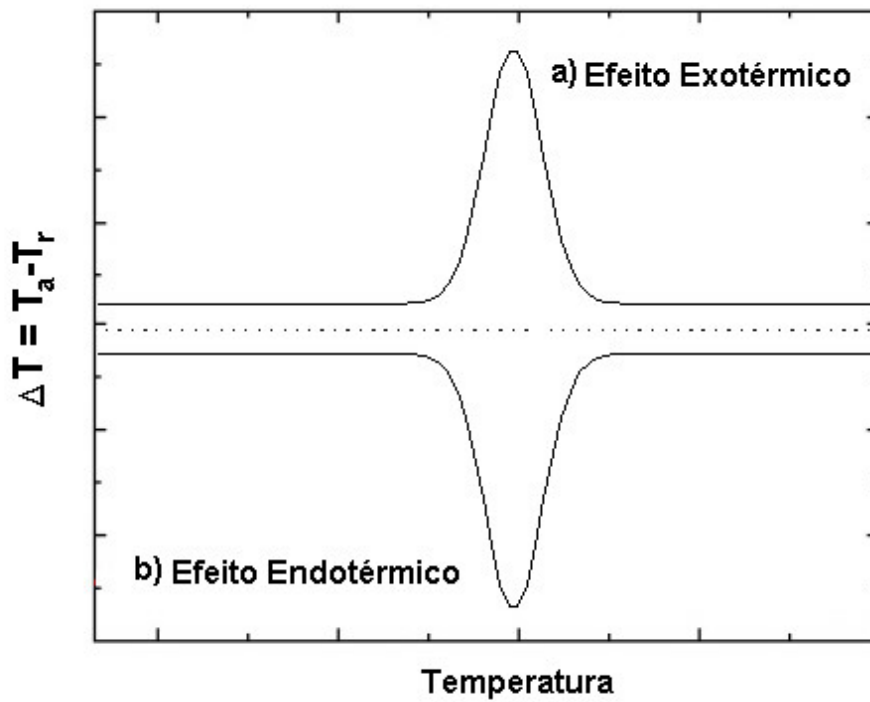


Figura 3.15 Curva característica de um analisador térmico diferencial.

## CAPÍTULO 4

### 4. Resultados e Discussão

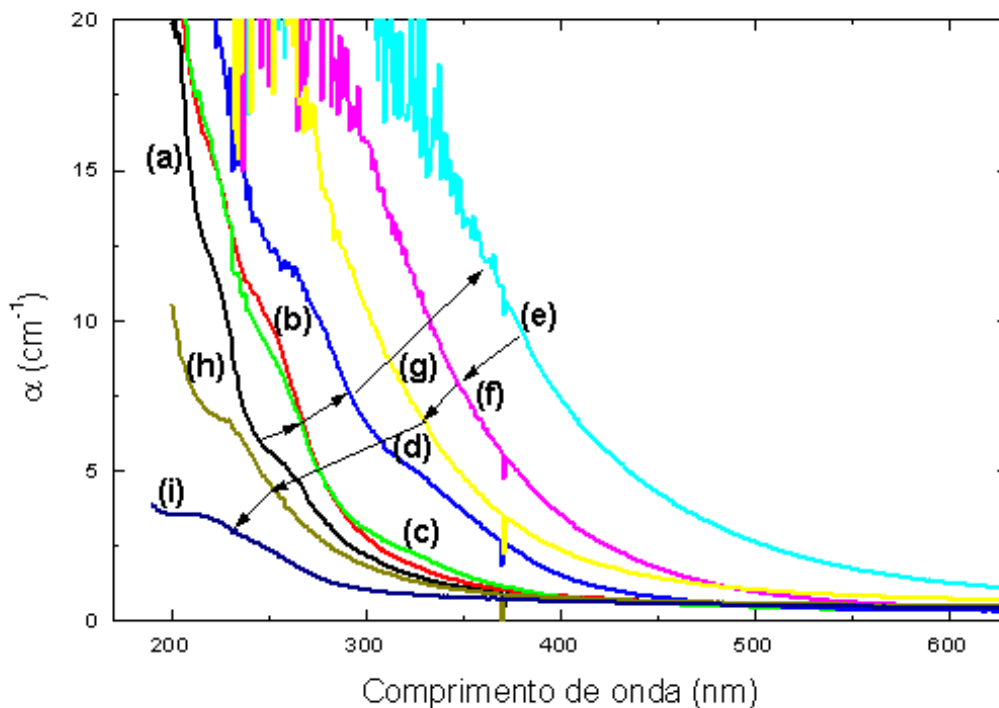
Neste capítulo apresentamos os resultados e as discussões dos resultados obtidos através de medidas dos espectros de absorção UV-Vis, de emissão em função do tratamento térmico, de absorção e emissão a baixa temperatura e análise térmica diferencial. Estes resultados foram obtidos através da medida de amostras puras e de duas séries de amostras dopadas com diferentes concentrações de dopante (Amostras da série A116 com

$\frac{\text{MassaPPV}}{\text{MassaSi}} = 9,95 \times 10^{-5}$  e amostras da série A117 com

$\frac{\text{MassaPPV}}{\text{MassaSi}} = 8,24 \times 10^{-5}$ ).

## 4.1 Espectros de Absorção UV-Vis dos Xerogéis Puros

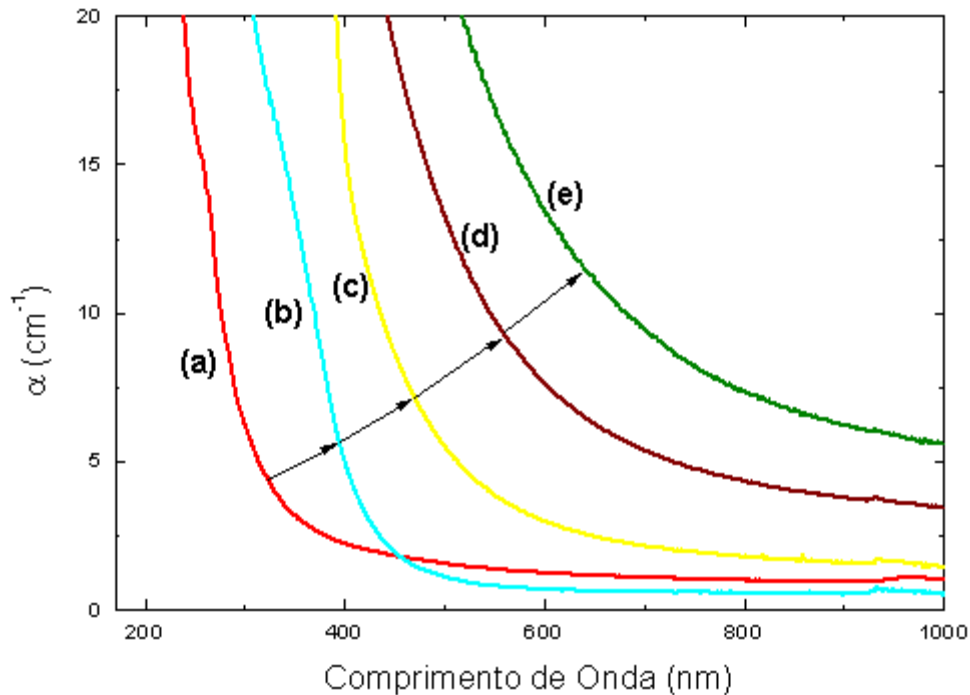
A Figura 4.1 apresenta os espectros de absorção de um xerogel puro tratado a temperaturas de 50, 80, 120, 150, 200, 300, 400 e 500 °C em atmosfera de oxigênio. Observamos que a absorção na região UV/Visível aumenta até a temperatura de tratamento térmico de 150 °C. Esse aumento na temperatura de tratamento térmico altera a cor da amostra, deixando-a cada vez mais amarelada. A absorção UV dos vidros se dá devido à excitação dos elétrons de valência dos íons de oxigênio presentes na rede. Então a diferença de absorção entre o xerogel seco sem tratamento térmico comparado com o xerogel tratado pode estar relacionada com os íons de oxigênio e, também, com o aumento do número de defeitos na rede que apareceram após a eliminação de grupos hidroxila, e conseqüentemente, incorporação de radicais orgânicos durante o tratamento térmico, formando ligações (-O-C-O-) ou (-Si-C-) [60,61]. Com o tratamento térmico em temperaturas superiores a 150 °C observamos uma redução na absorção (Figura 4.1). Essa redução altera novamente a cor do xerogel, tornando-o cada vez mais transparente. Este fenômeno está ligado à oxidação de radicais orgânicos que impediam a formação das ligações do oxigênio com o Silício (Si-O-Si). Com a oxidação dos radicais orgânicos, promoveu-se o aumento das ligações de oxigênio na rede, reduzindo assim o número de íons  $O^-$  e conseqüentemente a absorção UV.



**Figura 4.1** Espectro de absorção de uma amostra pura sem tratamento (a) e tratada termicamente em atmosfera de oxigênio a temperaturas de (b) 50, (c) 80, (d) 120, (e) 150, (f) 200, (g) 300, (h) 400 e (i) 500 °C.

A Figura 4.2 mostra o espectro de absorção para uma amostra pura tratada termicamente em atmosfera de hélio a temperaturas de 120, 200, 400 e 500 °C. Nesse caso observamos que a absorção na região UV/Vis aumenta até a temperatura de 500 °C. Não apresentando redução mesmo após tratamentos em temperaturas de 500 °C, evidenciando que o decréscimo da absorção apresentado pelas amostras tratadas em atmosfera de oxigênio realmente se dá devido a oxidação dos radicais orgânicos que impediam a formação das ligações (-Si-O-Si-).



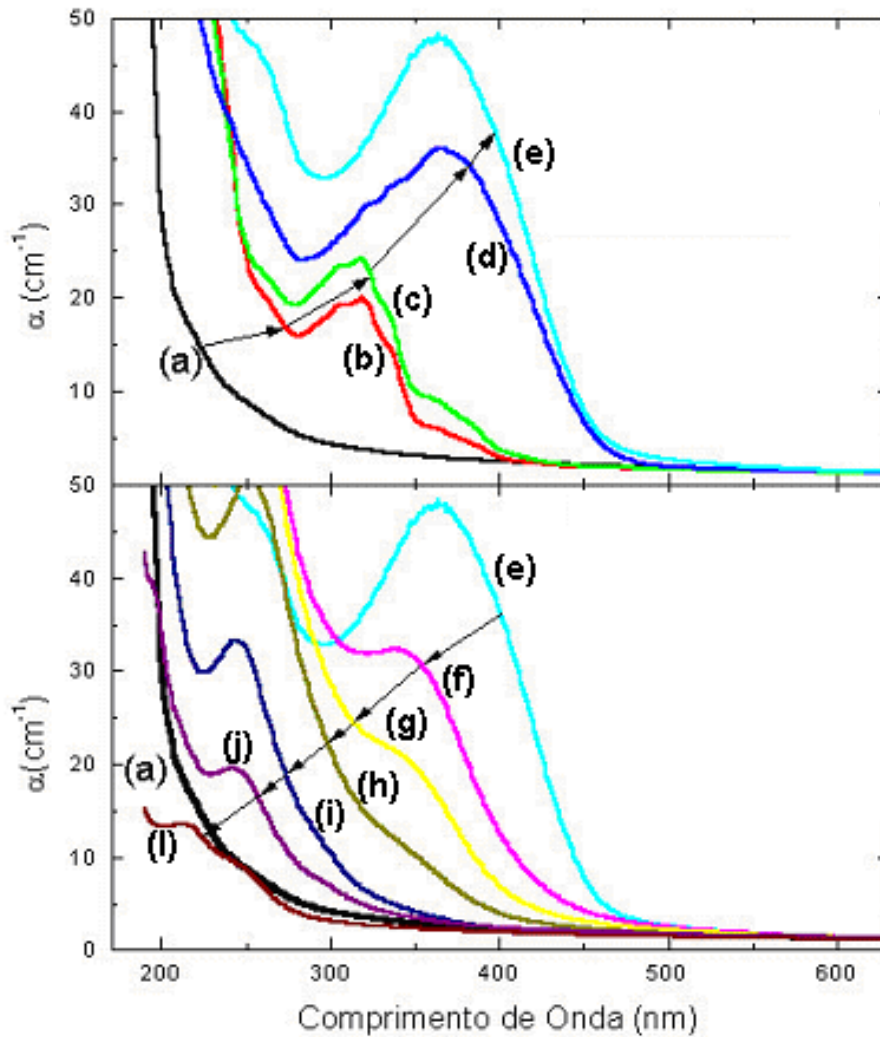


**Figura 4.2** Espectro de absorção de uma amostra pura sem tratamento térmico (a) e tratada termicamente em atmosfera de hélio a temperaturas de (b) 120, (c) 200, (d) 400 e (e) 500 °C.

## 4.2 Espectros de Absorção UV-Vis dos Xerogéis Dopados com PPV

A figura 4.3 apresenta o espectro de absorção da matriz de sílica pura tratada termicamente a 37 °C juntamente com as amostras dopadas com PPV e tratadas a 50, 80, 120, 150, 180, 200, 250, 300 e 400 °C em atmosfera de oxigênio. O espectro de absorção da amostra pura foi colocado junto com os espectros de absorção das amostras dopadas para podermos fazer comparações dos resultados. As amostras com PPV apresentam uma banda larga de absorção com intensidade e posição que dependem da temperatura de tratamento térmico. A amostra tratada a 50 °C apresenta uma banda de absorção centrada em 315 nm com intensidade baixa, enquanto que as

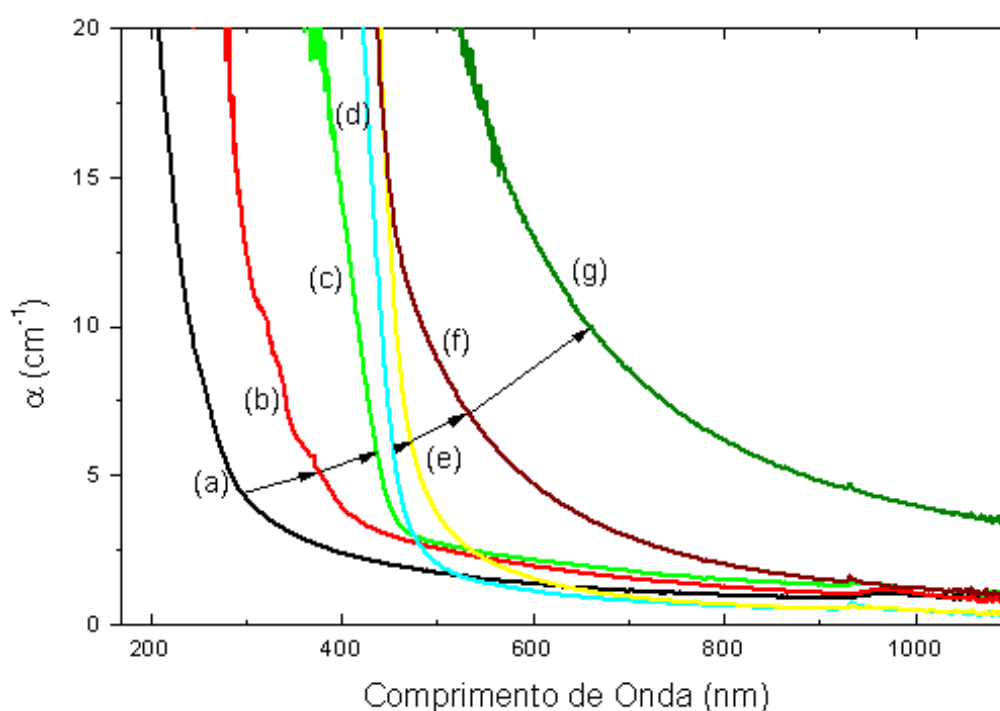
tratadas em 80 e 120 °C apresentam a banda de absorção centrada em ~360 nm com intensidade maior que duas vezes a observada após tratamento térmico a 50 °C. A maior banda de absorção, com coeficiente de absorção ~50 cm<sup>-1</sup>, foi observada em 360 nm para a amostra tratada a 120 °C. De forma semelhante ao observado nas amostras puras, a banda de absorção das amostras dopadas desloca-se para maiores comprimentos de onda para temperaturas de tratamento térmico de até 120°C (Figura 4.3) e em seguida deslocam-se para menores comprimentos de onda (Figura 4.3) à medida que aumentamos a temperatura do tratamento.



**Figura 4.3** Os gráficos apresentam o espectro de absorção para a matriz de sílica pura (a), juntamente com as amostras dopadas com PPV tratadas a (b) 37, (c) 50, (d) 80, (e) 120, (f) 150, (g) 180, (h) 200, (i) 250, (j) 300 e (l) 400 °C, em atmosfera de oxigênio.

Ao comparar os espectros de absorção das amostras puras tratadas termicamente em atmosfera de oxigênio com os espectros de absorção das amostras dopadas tratadas termicamente em atmosfera de oxigênio notamos algumas similaridades. Observamos que as linhas de base dos espectros de absorção são muito semelhantes. No entanto as amostras dopadas com o polímero apresentaram bandas de absorção que se deslocavam e aumentavam/diminuíam de acordo com a temperatura de tratamento térmico.

A figura 4.4 apresenta o espectro de absorção das amostras da série A116 tratadas termicamente em atmosfera de hélio a temperaturas de 50, 120, 180, 400 e 500 °C. Para a amostra dopada sem tratamento térmico conseguimos observar a banda de absorção referente ao polímero PPV. Para temperaturas de tratamento térmico acima de 50 °C não observamos qualquer banda, pois a linha de base da matriz sobrepõe-se à absorção do polímero.



**Figura 4.4** Espectro de absorção da amostra de sílica sem dopagem e sem tratamento térmico (a), da amostra A116 sem tratamento térmico (b) e tratado em atmosfera de hélio a temperaturas de (c) 50, (d) 120, (e) 180, (f) 400 e (g) 500 °C.

Comparando o espectro da amostra pura com o espectro da amostra dopada, ambas tratadas termicamente em atmosfera de hélio, podemos notar algumas singularidades. É possível observar que os espectros de absorção das amostras puras apresentam a mesma linha de base que os espectros de absorção das amostras dopadas. O comportamento da evolução do espectro de absorção para a amostra dopada é parecido com a evolução da absorção

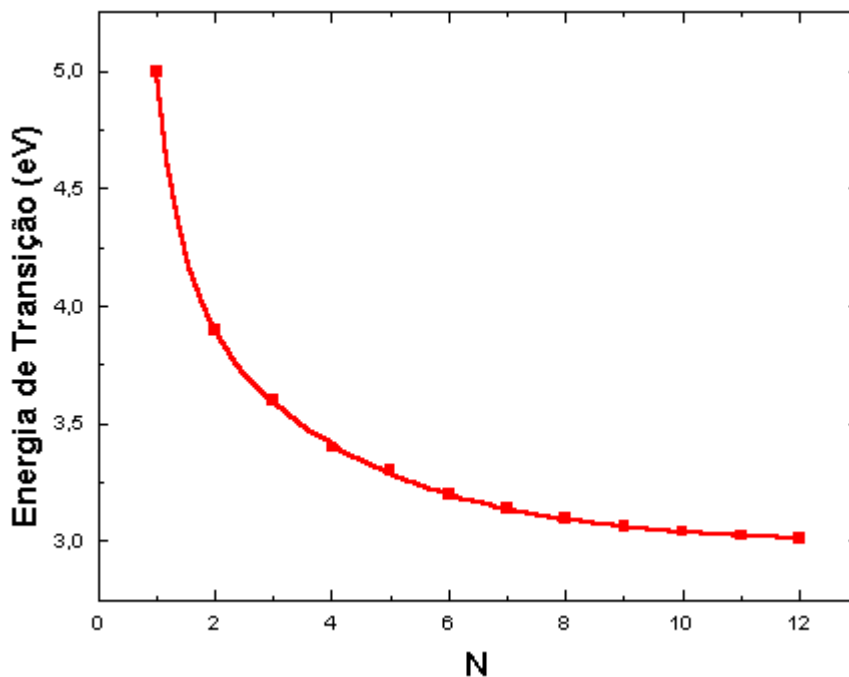
da amostra pura. A diferença é que os espectros de absorção estão deslocados para maiores comprimentos de onda quando comparadas com os espectros das amostras puras, induzindo a idéia de um aumento ainda maior na quantidade de defeitos da rede.

O aparecimento de bandas de absorção centradas entre 320 e 360 nm das amostras dopadas está ligado à presença do dopante nos xerogéis. No nosso caso, somente as amostras dopadas tratadas termicamente em atmosfera de oxigênio apresentaram estas bandas de absorção. Observamos que o máximo do espectro de absorção ( $\lambda$  máximo) caminha para menor energia enquanto que a intensidade das bandas de absorção aumenta até a temperatura de tratamento térmico de 120 °C. Quando tratamos a amostra com temperaturas maiores, acima de 120 °C, a banda de absorção se desloca para maior energia, reduzindo também de intensidade. A intensidade da banda de absorção está diretamente ligada à concentração do dopante no xerogel. O aumento da intensidade indica um aumento da concentração de unidades conjugadas do PPV com um certo tamanho de conjugação. Nos materiais poliméricos a direção da propagação da energia de excitação (banda de absorção) tende para moléculas com maiores comprimentos de conjugação (menor energia) [51] e, por isso podemos atribuir a absorção às unidades conjugadas de menor comprimento de conjugação. Então, no nosso caso, o que se nota é que o segmento conjugado de menor tamanho de conjugação é o responsável pela absorção de energia. Este segmento aumenta de tamanho com o tratamento térmico assim como sua concentração até 120 °C. Para temperaturas maiores observamos redução da concentração e do tamanho de conjugação do polímero. Este fenômeno indica que o segmento conjugado de

menor comprimento de conjugação está diminuindo tanto em tamanho como em concentração. Esta mudança para o azul é causada pela redução efetiva do comprimento de conjugação do polímero PPV embebido na matriz sol-gel [62]. Nas amostras dopadas tratadas em atmosfera de hélio não foi possível acompanhar a evolução da absorção devido à presença do polímero dentro da matriz vítrea, pois a absorção da matriz impede a observação.

### **4.3 Comprimento de Conjugação do PPV**

Outro aspecto interessante que a literatura apresenta é que é possível calcular e estimar o tamanho de conjugação do polímero puro [63]. Com estes dados estimamos, de maneira rudimentar, o tamanho do polímero conjugado embebido na matriz de sílica das amostras tratadas em atmosfera de oxigênio. O gráfico da Figura 4.5 [63] nos mostra a energia de transição eletrônica em função do tamanho de conjugação do polímero.



**Figura 4.5** Dependência da energia de transição do estado fundamental para o estado excitado em função do comprimento do oligômero (valores calculados) [63]. **N** é o comprimento de conjugação.

Através do gráfico da Figura 4.5 e dos espectros de absorção é possível estimar o comprimento de conjugação do polímero conjugado de menor comprimento de conjugação. A Tabela 4-1 apresenta os valores estimados do tamanho de conjugação do polímero em função do máximo comprimento de onda de absorção.

$\lambda$ máximo de absorção (nm)	E (eV)	N (tamanho de conjugação)
245	5	1
318	3,9	2
363	3,4	4

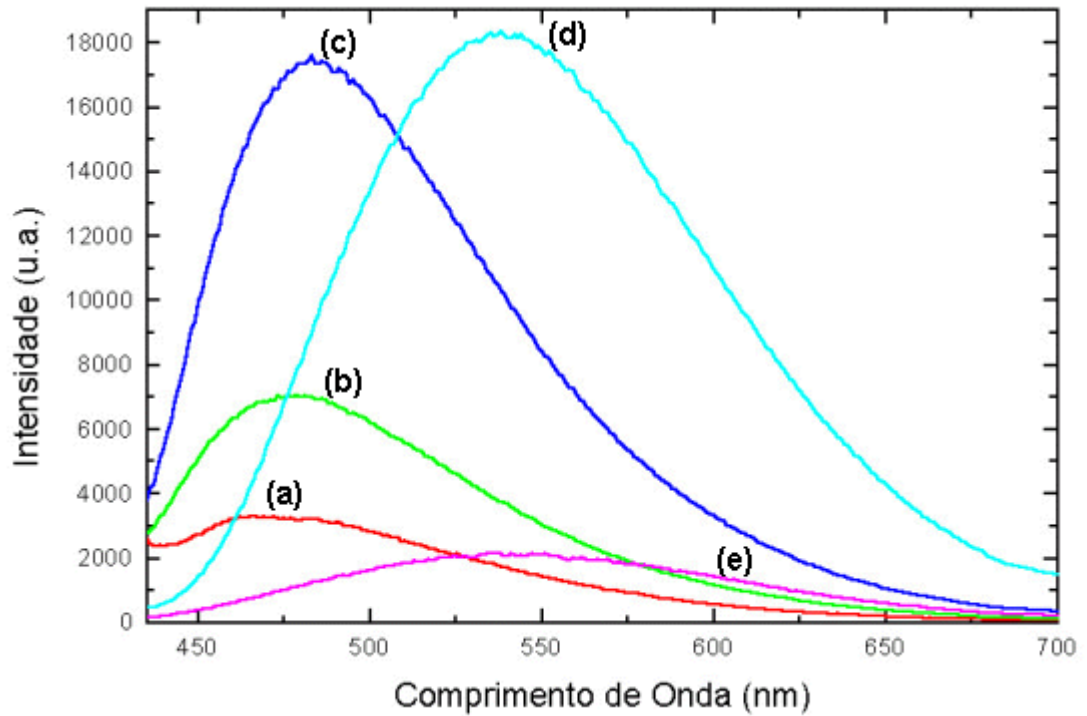
**Tabela 4-1** Tamanho de conjugação do polímero (N) em função do máximo comprimento de onda de absorção (convertido em energia (eV) para melhor visualizar o resultado).

Estes valores obtidos são apenas estimativos. Não sabemos exatamente como o polímero se comporta dentro da matriz. O que sabemos é que não existe uma literatura detalhada a respeito do comportamento do polímero dentro do xerogel.

## 4.4 Espectros de Emissão UV-Vis

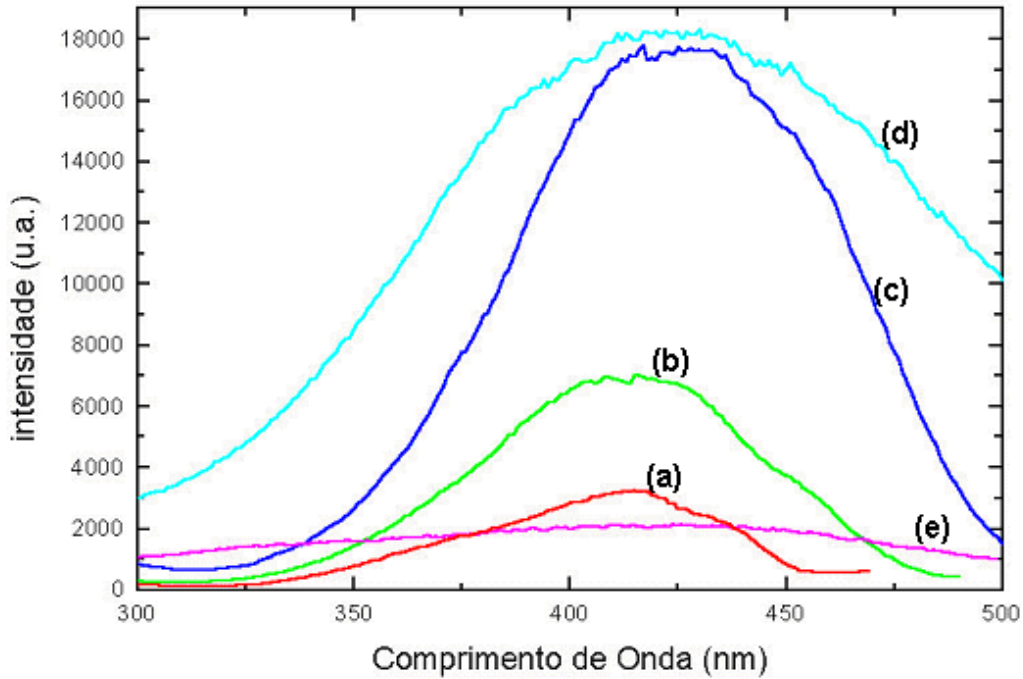
A Figura 4.6 apresenta o espectro de emissão da amostra A116 tratada a 37, 50, 80, 120 e 150 °C em atmosfera de oxigênio. A emissão máxima foi observada para a amostra tratada a 120 °C. Como foi visto anteriormente, o comprimento de conjugação do polímero embebido no xerogel varia com a temperatura de tratamento térmico com temperaturas moderadas [64]. Segundo a literatura, os polímeros de menor comprimento de conjugação (maior energia) são responsáveis pela absorção de energia e os de maior comprimento de conjugação (menor energia) são responsáveis pela emissão de energia. O que se nota na emissão em função do tratamento térmico é que as bandas se deslocam para menores energias, aumentando a intensidade até a temperatura de 120 °C. Isto indica que o polímero conjugado de maior comprimento de conjugação está aumentando assim como sua concentração, semelhante ao que ocorre na absorção. Para temperaturas acima de 120 °C as bandas de emissão continuam a se deslocar para menores energias, mas com uma abrupta queda na intensidade. Este fenômeno indica que continuamos a ter um aumento de conjugação do polímero, mas agora em pouquíssima concentração. Isto acontece até o desaparecimento por completo da emissão.





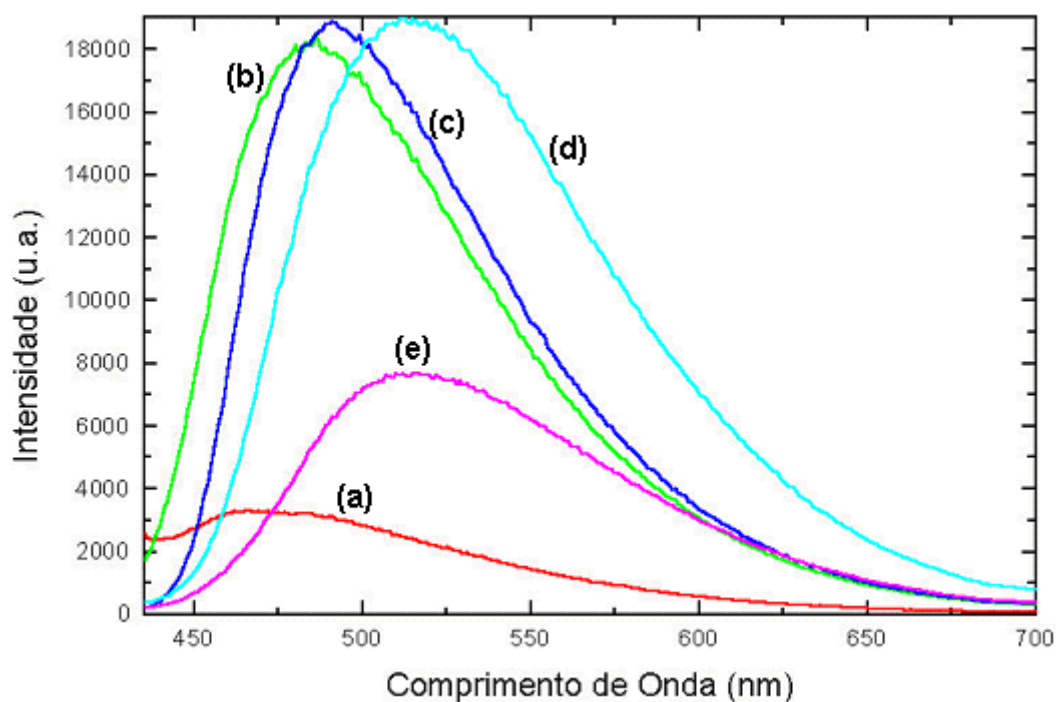
**Figura 4.6** Espectro de emissão para a amostra A116 (à temperatura ambiente) para diferentes tratamentos térmicos: (a) 37, (b) 50, (c) 80, (d) 120 e (e) 150 °C, utilizando  $\lambda_{exc} = 425$  nm.

A Figura 4.7 apresenta o espectro de excitação para a amostra A116 tratada termicamente em atmosfera de oxigênio a 37, 50, 80, 120 e 150 °C. O espectro de excitação apresenta comportamento semelhante ao espectro de emissão. O que se nota é que a energia de excitação é a mesma para todas as temperaturas de tratamento térmico.

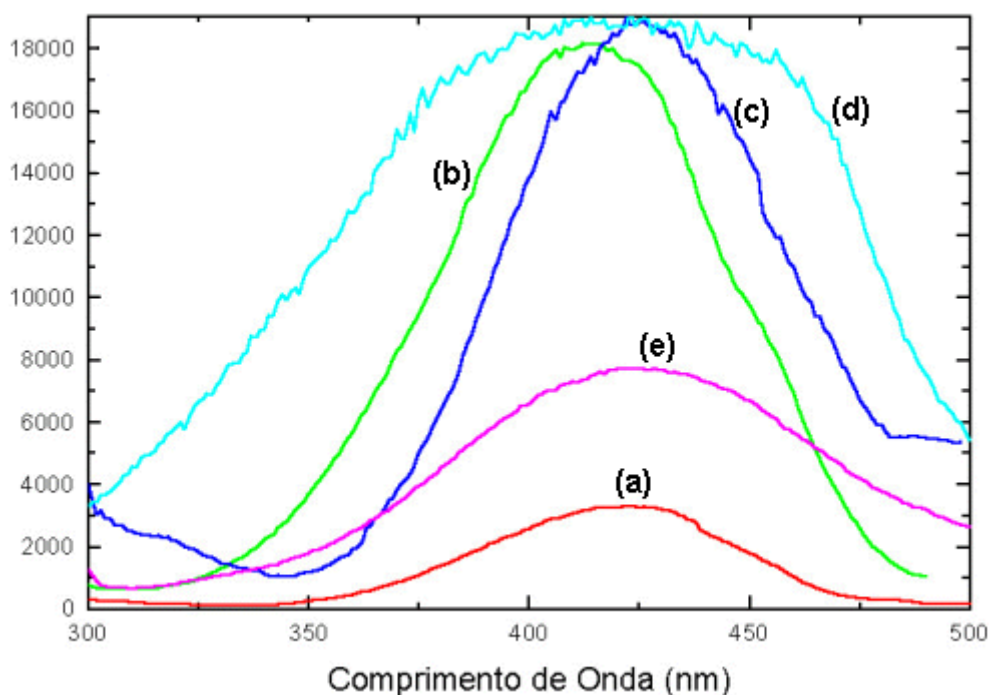


**Figura 4.7** Espectro de excitação para a amostra A116 (à temperatura ambiente) para diferentes tratamentos térmicos: (a) 37, (b) 50, (c) 80, (d) 120 e (e) 150 °C.

Para as amostras tratadas termicamente em fluxo de He nota-se uma diferente evolução do espectro de emissão. Isso se deve, provavelmente, ao aumento do número de defeitos na rede que apareceram após a eliminação de grupos hidroxila, incorporando radicais orgânicos durante o tratamento térmico formando ligações do tipo  $(-O-C-O-)$  ou  $(-Si-C-)$  [60,61]. As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam os espectros de emissão e de excitação da amostra A116 respectivamente. As amostras foram tratadas termicamente a 37, 50, 80, 120 e 150 °C em fluxo de He.



**Figura 4.8** Espectro de emissão para a amostra A116 (à temperatura ambiente) para diferentes tratamentos térmicos: (a) 37, (b) 50, (c) 80, (d) 120 e (e) 150 °C em fluxo de He.  $\lambda_{exc} = 425 \text{ nm}$ .

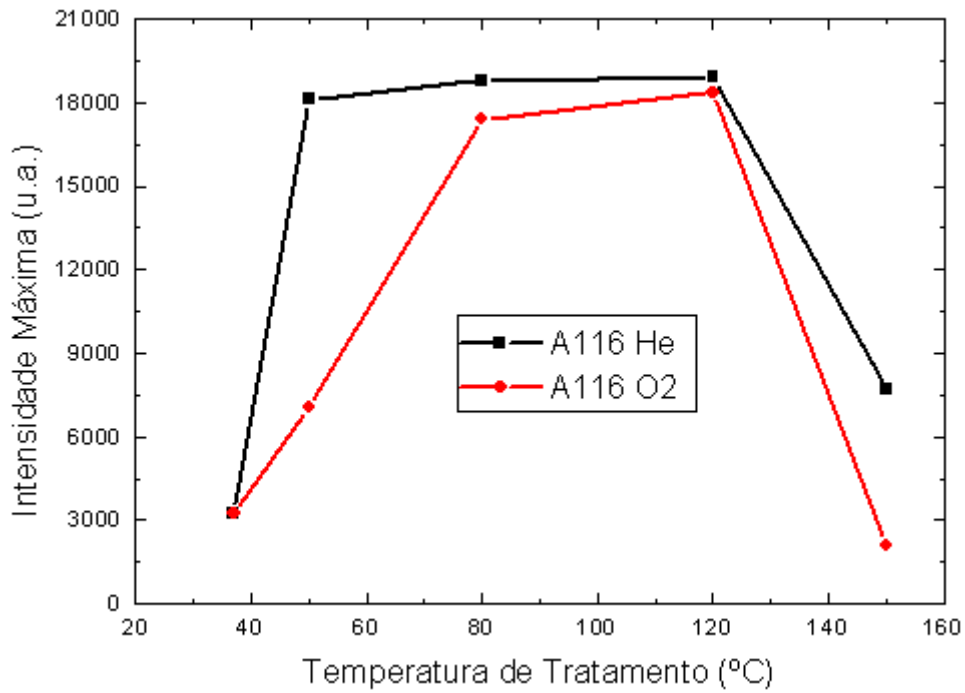


**Figura 4.9** Espectro de excitação para a amostra A116 (à temperatura ambiente) para diferentes tratamentos térmicos: (a) 37, (b) 50, (c) 80, (d) 120 e (e) 150 °C.

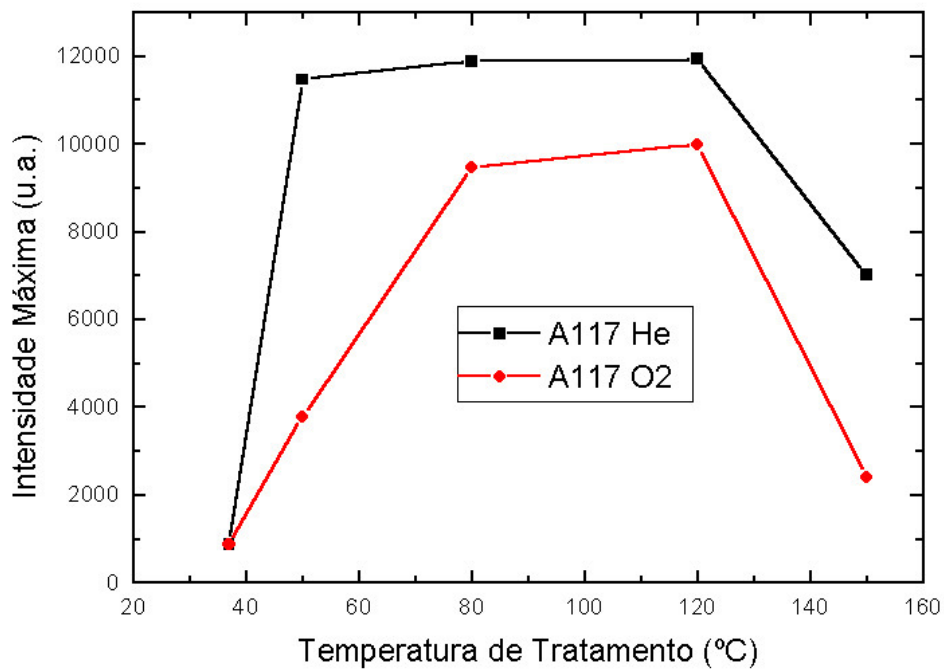
Para as amostras com menor quantidade de dopante, verifica-se o mesmo comportamento nos espectros emissão e excitação, tanto para as amostras tratadas termicamente em atmosferas de oxigênio ou em atmosfera de hélio. A única diferença foi na intensidade dos espectros.

## **4.5 Máxima Intensidade de Emissão em Função da Temperatura**

Outro aspecto interessante é a evolução da intensidade dos espectros de emissão. A intensidade dos espectros nos fornece a concentração do dopante confinado na matriz vítrea. As Figuras 4.10 e 4.11 mostram a evolução da máxima intensidade de emissão em função da temperatura de tratamento térmico feito em atmosfera de He e em atmosfera de O<sub>2</sub> para as duas séries de amostras com diferentes concentrações (A116 e A117).



**Figura 4.10** Máxima intensidade de emissão em função da temperatura de tratamento térmico para a amostra A116 em atmosfera de O<sub>2</sub> e em He.

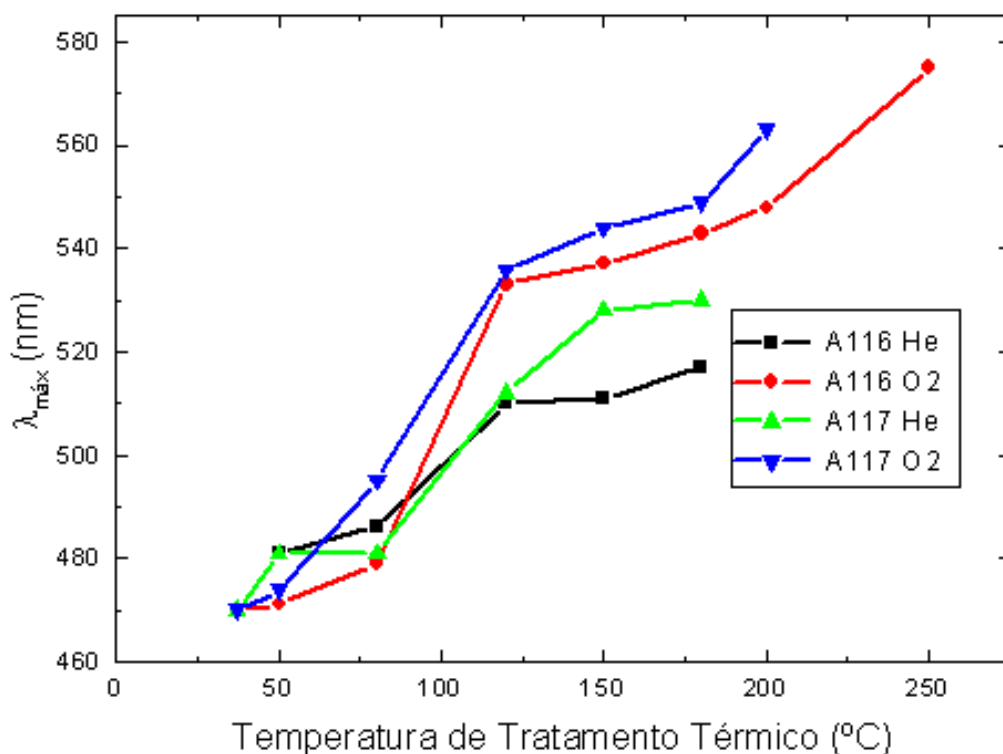


**Figura 4.11** Máxima intensidade de emissão em função da temperatura de tratamento térmico para a amostra A117 termicamente tratada em atmosfera de O<sub>2</sub> e em atmosfera de He.

Os gráficos apresentam dados concordantes com os espectros de absorção. Isto nos indica que os polímeros aumentam o tamanho da conjugação aumentando também sua concentração até a temperatura de 120 °C. A diferença que observarmos, nos espectros de emissão, é que em temperaturas maiores o PPV de maior comprimento de conjugação continua aumentado em tamanho, mas em pouquíssima concentração.

#### **4.6 $\lambda$ Máximo de Emissão em Função da Temperatura**

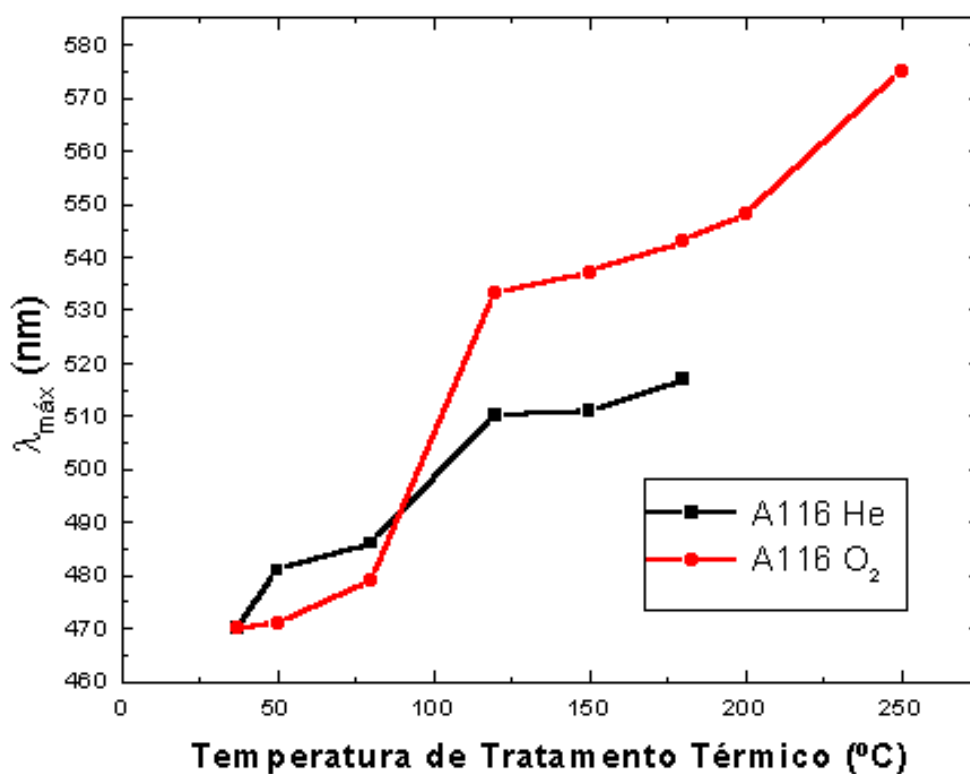
Para tentar compreender um pouco mais os resultados obtidos foi feito um gráfico do pico máximo do espectro de emissão ( $\lambda$  máximo) em função da temperatura de tratamento térmico. A Figura 4.12 mostra o quanto o máximo da curva de emissão muda em função da temperatura de tratamento. O que se verifica é que a amostra emite em uma banda bem larga (de 475 a 575 nm), abrangendo um espectro bem largo de emissão.



**Figura 4.12** Gráfico do  $\lambda$  máximo de emissão em função da temperatura de tratamento térmico. Todas as amostras foram excitadas com  $\lambda_{\text{exc}} = 425$  nm.

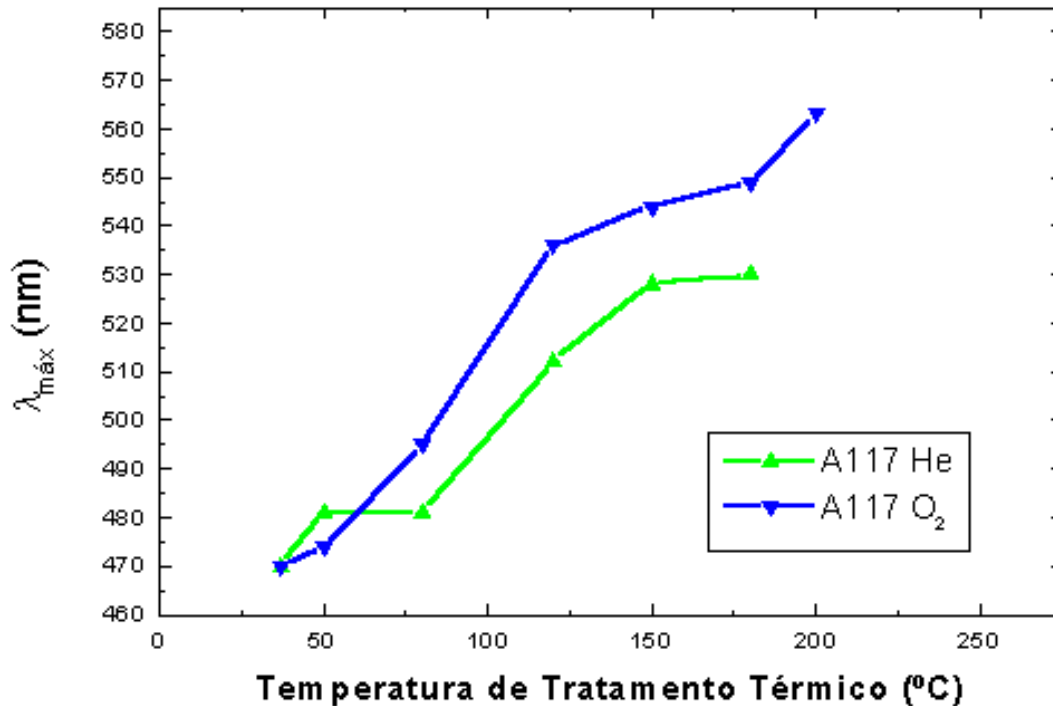
Então, para baixas temperaturas de tratamento térmico verificamos que é possível sintonizar o comprimento de onda de emissão. Outro aspecto interessante que este gráfico nos fornece é a evolução do tamanho do polímero conjugado de maior comprimento de conjugação. A Figura 4.13 apresenta a evolução do comprimento de onda de emissão máximo em função da temperatura de tratamento térmico para as amostras da série A116 tratadas em atmosfera de oxigênio e hélio. A banda de emissão caminhou para maiores energias até a temperatura de tratamento de 250 °C nas amostras tratadas em atmosfera de oxigênio. Para amostras tratadas em atmosfera de hélio observamos o mesmo fenômeno, mas somente até a temperatura de 180 °C. A Figura 4.14 apresenta a evolução do comprimento de onda de emissão máximo em função da temperatura de tratamento térmico para as amostras da série

A117 tratadas em atmosfera de oxigênio e hélio. Verificamos que o mesmo acontece. A emissão das amostras tratadas em atmosfera de oxigênio caminha para maiores comprimentos de onda quando comparadas com a emissão das amostras tratadas em atmosfera de hélio. Isto pode estar relacionado com alguma transformação na matriz vítrea que podem ocorrer quando em presença de oxigênio, deixando mais espaço para o polímero formar unidades conjugadas maiores.



**Figura 4.13** Gráfico do  $\lambda$  máximo de emissão em função da temperatura de tratamento térmico das amostras da série A116. Todas as amostras foram excitadas com  $\lambda_{exc} = 425$  nm.

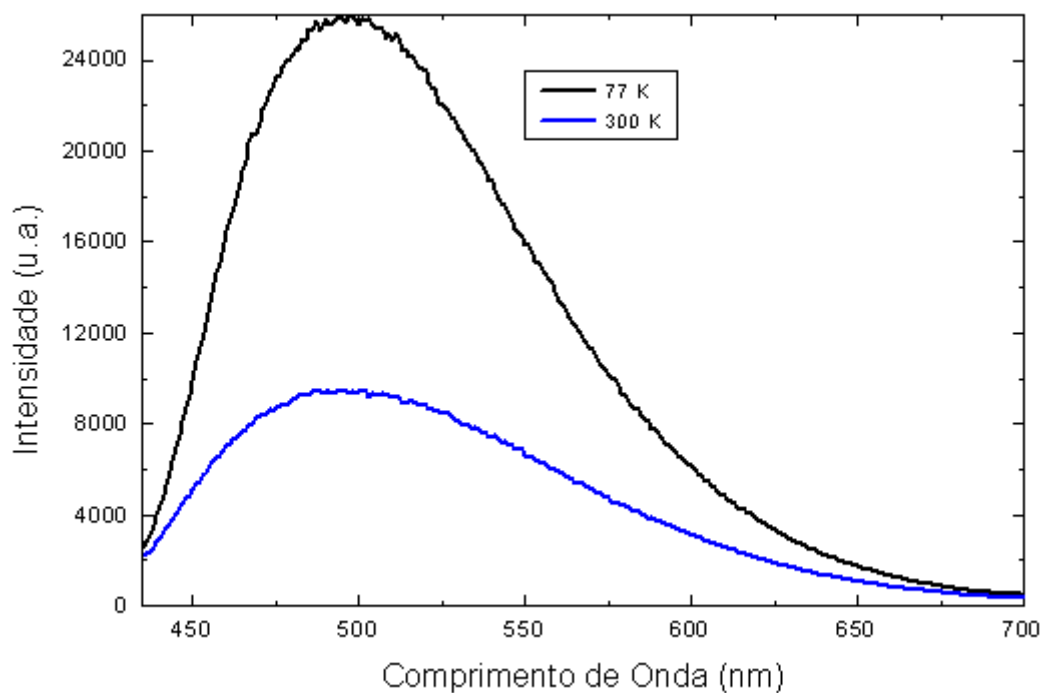




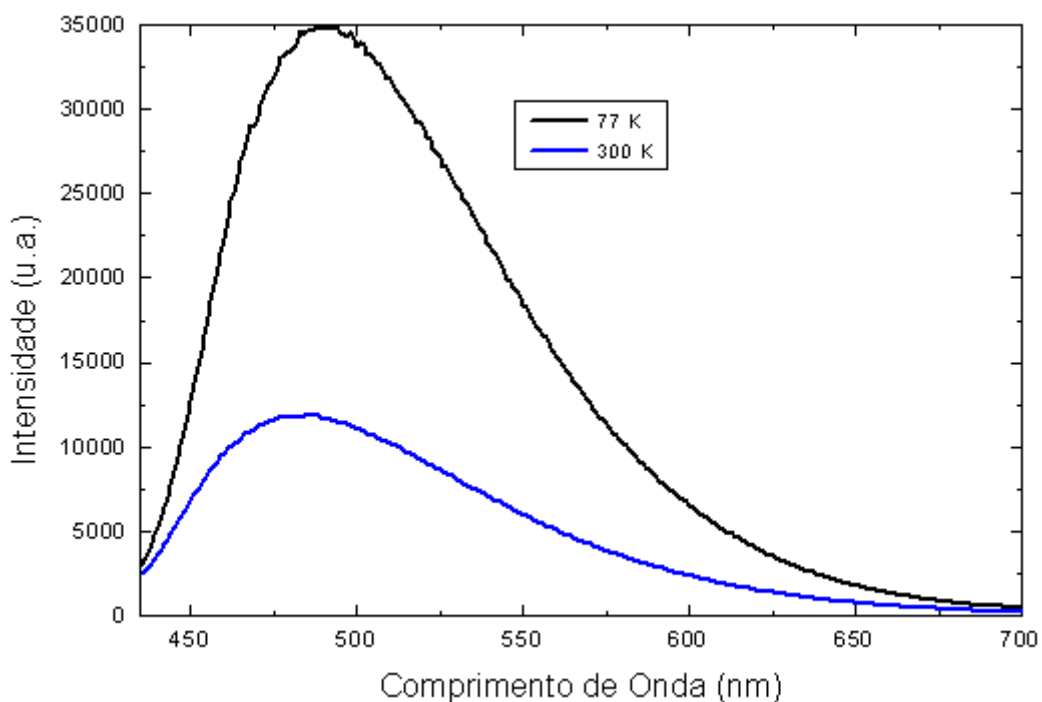
**Figura 4.14** Gráfico do  $\lambda$  máximo de emissão em função da temperatura de tratamento térmico das amostras da série A117. Todas as amostras foram excitadas com  $\lambda_{\text{exc}} = 425$  nm.

## 4.7 Espectros de Emissão a Baixa Temperatura

Na figura 4.15 mostramos o espectro de emissão a 300 e 77 K da amostra A117 tratada a 80 °C com fluxo de O<sub>2</sub>. O espectro exibe a mesma posição de picos e estruturas vibrônicas similares. Porém, a 77 K o pico de emissão em torno de 500 nm tem um fator ~3 de aumento. Este comportamento indica que a eficiência quântica da fluorescência é termicamente ativada. Na figura 4.16 mostramos o espectro de emissão a 300 e 77 K da amostra A117 tratada a 80 °C em fluxo He. Verifica-se que ocorre o mesmo, porém com intensidades maiores.



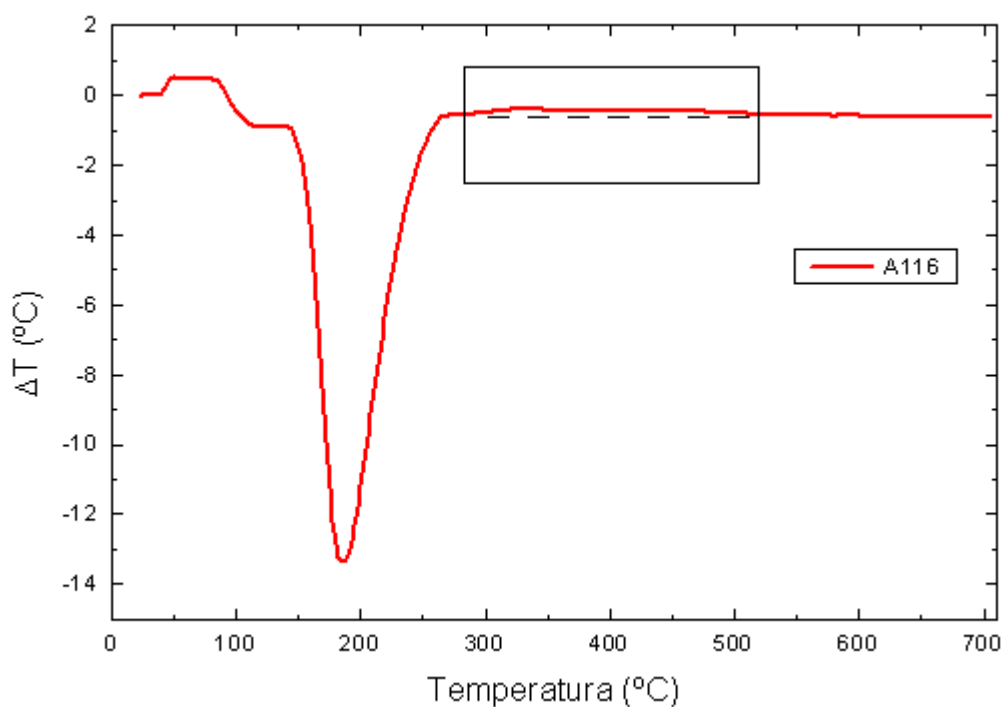
**Figura 4.15** Espectros de emissão para a amostra A117 (tratada a 80 °C em fluxo de O<sub>2</sub>) sob 300 e 77 K.  $\lambda_{exc} = 425$  nm.



**Figura 4.16** Espectros de emissão para a amostra A117 (tratada a 80 °C em fluxo de He) realizados em 300 e 77 K.  $\lambda_{exc} = 425$  nm.

## 4.8 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A figura 4.17 apresenta o resultado da medida de DTA para a amostra A116. A amostra foi triturada, peneirada (#200) e tratada termicamente a 80 °C por período de 2 horas. O pico endotérmico observado próximo a 200 °C pode ser atribuído a evaporação de água e compostos orgânicos. Uma pequena banda foi observada acima de 300 °C, podendo indicar a oxidação do PPV com sua destruição, confirmando o observado no espectro de absorção (Figura 4.3).



**Figura 4.17** Análise Térmica Diferencial da amostra A116. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min. No detalhe a pequena banda observada que pode estar associada à oxidação do PPV.

## CAPÍTULO 5

### 5.1 Conclusões

Verificamos, nas amostras puras tratadas termicamente em atmosfera de oxigênio, que a absorção UV-Visível aumenta até temperaturas de 150 °C. Este comportamento está diretamente ligado à presença de íons de oxigênio e também com o aumento do número de defeitos na rede, que após a eliminação de grupos hidroxila, incorpora radicais orgânicos durante o tratamento térmico formando ligações (-O-C-O-) ou (-Si-C-) [60,61]. Para maiores temperaturas de tratamento térmico (>150 °C) observamos uma redução na absorção. Tal comportamento está ligado à oxidação dos radicais orgânicos que impediam a

formação das ligações do oxigênio como o Silício (Si-O-Si). Com a oxidação dos radicais orgânicos, aumentaram as ligações de oxigênio na rede, reduzindo o número de íons de oxigênio e reduzindo a absorção UV. Para as amostras puras tratadas termicamente em atmosfera de hélio observamos que os espectros de absorção aumentaram com o aumento da temperatura de tratamento térmico mesmo após tratamentos em temperaturas de 500 °C. Este comportamento nos mostra que nas amostras tratadas termicamente em atmosfera de hélio não ocorre a oxidação de radicais orgânicos que impedem a formação das ligações (Si-O-Si), não ocorrendo desta forma o decréscimo da absorção como apresentado pelas amostras tratadas em atmosfera de oxigênio. A evolução dos espectros de absorção foi estudada com a finalidade de compreender o comportamento do dopante, o PPV, dentro da matriz vítrea. Quando comparamos os espectros das amostras puras com os espectros das amostras dopadas verificamos que as amostras dopadas se comportam de maneira muito semelhante às amostras puras. Observamos que a linha de base para os espectros de absorção é praticamente a mesma nas amostras puras e dopadas. Porém, as amostras dopadas tratadas em atmosfera de oxigênio apresentaram bandas de absorção em ~315 nm que se deslocavam para maiores (até ~360 nm) ou menores (~215 nm) comprimentos de onda, dependendo da temperatura de tratamento térmico. Os espectros das amostras tratadas em atmosfera de oxigênio mostraram que o tamanho da cadeia conjugada do polímero de menor tamanho de conjugação aumenta, em comprimento, com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A concentração do polímero de menor tamanho de conjugação também aumenta com a temperatura. Para os espectros de absorção das amostras tratadas em

atmosfera de hélio não foi possível observar nenhuma banda relacionada à presença do dopante. O que se observa é muito próximo do que observamos no espectro de absorção de uma amostra pura tratada em atmosfera de hélio devido à sobreposição da linha de base.

Conforme o observado nos espectros de absorção e os dados obtidos na literatura foi possível estimar o tamanho do segmento conjugado do polímero de menor comprimento de conjugação e verificar que a cadeia conjugada do polímero de menor comprimento aumenta, até a temperatura de 120 °C.

Os espectros de emissão e excitação apresentaram uma evolução semelhante ao espectro de absorção quando comparamos a evolução da concentração. A concentração do polímero conjugado de maior comprimento de conjugação aumenta sua concentração até a temperatura de 120 °C, da mesma maneira que o polímero conjugado de menor comprimento. O espectro de emissão também nos mostra a evolução do polímero conjugado de maior tamanho de conjugação. As bandas de emissão apresentaram um deslocamento para maiores comprimentos de onda (menores energias), indicando que a cadeia do polímero conjugado se torna cada vez maior com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Observamos que sua maior concentração foi atingida na temperatura de tratamento térmico de 120 °C (como na absorção), mas, ao contrário das bandas de absorção, as bandas de emissão continuam a se deslocar para maiores comprimentos de onda com o aumento da temperatura de tratamento térmico, indicando que o polímero conjugado continua a crescer.

Os espectros de emissão a baixa temperatura apresentaram a mesma estrutura vibrônica dos espectros obtidos a temperatura ambiente, mas com intensidades maiores. Este tipo de comportamento é indicativo que a eficiência quântica da fluorescência é termicamente ativada.

No ensaio de análise térmica diferencial realizado observamos um pico endotérmico próximo a 200 °C. Este pico é atribuído à evaporação de água e compostos orgânicos presentes na amostra dopada. O mesmo pico é observado quando realizamos este ensaio para amostras puras. Além deste pico endotérmico, observamos uma pequena banda (pico exotérmico) acima de 300 °C que indica a oxidação do polímero, concordando com resultados observados nos espectros de absorção.

Através das curvas de emissão em função da temperatura de tratamento térmico foi possível observar que os xerogéis dopados com o polímero PPV emitem em uma banda larga de comprimento de onda (de 475 a 575 nm), mostrando que é possível sintonizar a emissão das amostras. Esta característica chama muita a atenção por nos permitir sonhar com a confecção de um dispositivo com emissão sintonizável. Os tratamentos térmicos em diferentes atmosferas (hélio e oxigênio) não apresentaram diferenças acentuadas na eficiência da emissão.

## **CAPÍTULO 6**

### **6. Estudos Propostos**

- ⇒ Confeção de amostras com maiores concentrações de PPV, viabilizando as medidas de Análise Térmica Diferencial;
- ⇒ Confeção de filmes finos de xerogéis dopados com PPV;
- ⇒ Medidas de eletroluminescência dos filmes finos e das amostras em função da temperatura de tratamento térmico;
- ⇒ Confeccionar e caracterizar LED's de xerogéis dopados com PPV.



## **CAPÍTULO 7**

### **7.1 Referências Bibliográficas**

[1] Sol-Gel Science and Tecnology, Proceeding of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels, pag 257, World Scientific, São Carlos (SP), Brasil, 1989.

[2] C. J. Brinker and G.W Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, 1990.

[3] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, and D. P. Gaur, Metal Alkoxides, Academic Press, NY, 1978.

[4] W. Greffcken and E. Berger, German Patent 736 411 (1939).

- [5] H. Schroeder, Phys. Thin Films, 5, 87 (1968).
- [6] T. Graham, J. Chem. Soc., 17, 318 (1864).
- [7] C. B. Hurd, Chem. Rev., 22, 403 (1938).
- [8] S. S. Kistler, J. Phys. Chem., 36, 52 (1932).
- [9] Y. Pang, M. Samoc and P. N. Prasad, J. Chem. Phys., 94 , 5282 (1991).
- [10] L. J. Rothberg and A. J. Lovinger, J. Mater. Res., 11, 3174 (1996).
- [11] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes, Nature, 347, 539 (1990).
- [12] I. Murase, Synth. Met., 17, 639 (1987).
- [13] H. Antoniadis, B. R. Hsieh, M. A. Abkowitz, S. A. Jenekhe, M. Stolka, Synth. Met., 62, 265 (1994).
- [14] U. Rauscher, H. Bäessler, D. D. C. Bradley, M. Hennecke, Phys. Rev. B, 42,16, 9830 (1990).
- [15] V. Pilla, A. A. Andrade, S. M. Lima, T. Catunda, D. A. Donatti, D. R. Vollet and A. I. Ruiz, Optical Materials, 24, 483 (2003).
- [16] W. -T. Han, J. Non-Cryst. Solids, 259, 107 (1999).
- [17] B. Luther-Davies, M. Samoc and M. Woodruff, Chem. Mater., 8, 2586 (1996).
- [18] K. Kama and T. Yoko, J. Mater Sci., 21, 842 (1986).

- [19] S. Y. Chang and T. A. Ring, *J. Non-Cryst. Solids*, 56, 147 (1992).
- [20] W. G. Klemperer and S. D. Ramamurthi, *J. Non-Cryst. Solids*, 16, 121 (1990).
- [21] J. C. Pouxviel, J. P. Boilet, J. C. Beloeil and J. Y. Lallemand, *J. Non-Cryst. Solids*, 89, 345 (1987).
- [22] R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 12, 5705 (1950).
- [23] H. Schimidt, H. Scholze and A. Kaiser, *J. Non-Cryst. Solids*, 63,1 (1984).
- [24] J. A. Pope and D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 87, 185 (1986).
- [25] C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer and C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 48, 47 (1982).
- [26] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, *J. Colloids and interface Sci.*, 26, 62 (1968).
- [27] M. Tarasevich, 86 Annual Meeting of the Amer. Cer. Soc. Pittsburgh (Pa), May 2 (1984).
- [28] M. Tarasevich, *Am. Ceram. Bull.*, 63, 500 (1984).
- [29] D. A. Donatti, Tese de Livre Docência, Universidade Estadual Paulista (2003).
- [30] J. Guillet, *Polymer Photophysics and Photochemistry*. Cambridge University press. Cambridge (1987).
- [31] R. H. Friend, D. D. C. Bradley, T. D. Townsend, *Phys. D: Appl. Phys.*, 20, 1367 (1987).

- [32] W. Z. Wang, A. Saxena and A. R. Bishop, *Phys. Rev. B*, 50, 9, 6068 (1994).
- [33] W. R. Salaneck, I. Lundström and B. Ranby, *Conjugated polymer and related materials: the interconnection of chemical and electronic structure. Proceeding of the eighty-first Nobel symposium. Oxford University* (1993).
- [34] M. Klessinger, *Excited states and photochemistry of organic molecules. Ed. VCW, New York*, 10 (1995).
- [35] H. S. Woo, O. Lhost, S. C. Graham, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, C. Quattrocchi, J. L. Brédas, R. Schenk and K. Müllen, *Synthetic Metals*, 59, 13 (1993).
- [36] W. R. Salaneck, O. Inganäs, B. Themans, J. O. Nilsson, B. Sjögren, J. E. Osterholm, J. L. Brédas, S. Svensson, *J. Chem. Phys.*, 89, 4613 (1988).
- [37] Z. Shuai, J. L. Brédas, W. P. Su, *Chem. Phys. Lett.*, 228, 51, 301 (1994).
- [38] C. M. A. Borges, *Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo* (2001).
- [39] M. Alonso, E. Finn, *Fundamental University Physics: Volume III Quantum and Statistical Physics. Addison-Wiley Publishing Company* (1968).
- [40] Y. Lu, *Solitons and Polarons in Conducting Polymers. World Scientific, Singapore* (1987).
- [41] J. Guillet, *Polymer Photophysics and Photochemistry. Cambridge University press. Cambridge* (1987).

- [42] H. J. Brouwer, *Semiconduction Polymer for Light-emission Diodes and Lasers*. Grafisch Bedrijf Ponsen & Looijen BV Wageningen. Netherlands, 8, 23 (1996).
- [43] T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. F. Voss, and A. J. Heeger, *Phys. Review B*, 44, 16, 8652 (1991).
- [44] K. Pichler, *J. Phys. Condens. Matter*, 5, 7155 (1993).
- [45] D. Rakovic, R. Kostic, L. A. Gribov and I. E. Davidova, *Phys. Rev. B*, 41, 1, 10744 (1990).
- [46] M. Chandross, S. Mazumdar, S. Jeglinski, X. Wei, Z. V. Vardeny, E. W. Kwock and T. M. Miller, *Phys. Rev. B*, 50, 19, 14702 (1994).
- [47] R. M. Dell, J. D. Anderson, M. W. Roberts and F. S. Stone, *Reactivity of Solids*, eds. Chapman and Hall, New York, 553 (1972).
- [48] W. G. Klemperer and S. D. Ramamurthi, *J. Non-Cryst. Solids*, 16, 121 (1990).
- [49] L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, Benjamin, N (1966).
- [50] R. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, UK (1955).
- [51] S. Son, *Science*, 260, 376 (1993).
- [52] W. Z. Wang, A. Saxena and A. R. Bishop, *Phys. Rev. B*, 50, 9, 6068, (1994).
- [53] D. Phillips, *Polymers Photophysics. Luminescence, energy migration and molecular motion in synthetic polymers*. Cambridge, University Press (1985).

- [54] R. A. Wessling, R. G. Zimmermann, Patente (Parente) E.U.A. 3.401.152, 1968; 3.706.677 (1972).
- [55] R. A. Wessling, J. Polym. Sci. Symo., 55, 72 (1985).
- [56] G. S. Monk, Lights Principles and Experiments, second edition, Dover Publications Inc., 272 (1963).
- [57] F. A. Jenkins, H. E. White, Fundamentals of Optics, third edition, Ed. McGraw-Hill, 452 (1974).
- [58] R. A. Salmeron, Introdução à Óptica, primeira edição, São Paulo, 148 (1958).
- [59] E. C. Subbarao, D. Chkravorty, M. F. Merriam, V. Raghavan e L. K. Singhal, Experiências de Ciência dos Materiais. São Paulo (1973).
- [60] W. H. Green, K. P. Le, J. Grey, T. T. Au and M. J. Sailor, Science 276, 1826 (1997).
- [61] J. Lin and K. Baerner, Mat. Lett. 46, 86 (2000).
- [62] W.-T. Han, J. Non-Cryst. Solids, 107, 259 (1999).
- [63] J. Yu, M. Hayashi, S. H. Lin, K. -K. Liang, J. H. Hsu, W. S. Fann, Synth. Metals, 82, 159 (1996).
- [64] A. Marletta, D. Gonçalves, O. N. Oliveira, R. M. Faria and F. R. G. Guimarães, Adv. Mat., 12, 69 (2000).