

UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química – Campus Araraquara

PAULO HENRIQUE XAVIER DE OLIVEIRA

Efeito da dopagem e termo-oxidação nas propriedades estruturais, elétricas e ópticas de
materiais híbridos siloxano-poliéter

Araraquara

2017

Paulo Henrique Xavier de Oliveira

Efeito da dopagem e termo-oxidação nas propriedades estruturais, elétricas e ópticas de materiais híbridos siloxano-poliéter

Monografia apresentada no Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

Co-Orientador: Dr. Gustavo Palácio

Araraquara

2017

PAULO HENRIQUE XAVIER DE OLIVEIRA

Efeito da dopagem e termo-oxidação nas propriedades estruturais, elétricas e ópticas de materiais híbridos siloxano-poliéter

Monografia apresentada no Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química.

Araraquara, 19 de dezembro de 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Celso Valentim Santilli (Orientador): _____
Instituto de Química – UNESP, Araraquara.

Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques: _____
Instituto de Química – UNESP, Araraquara.

Dr. Luiz Gustavo Possato: _____
Instituto de Química – UNESP, Araraquara.

Dedico este trabalho aos meus pais, Paulo e Ana, pelo carinho, dedicação e paciência. Nada seria possível sem vocês.

AGRADECIMENTOS

À toda a minha família, que sempre me incentivou durante toda a minha jornada na universidade. Agradeço especialmente aos meus avós Bernadette e Zeferino e à minha tia Elizabeth, pelo carinho e imenso apoio que tornou possível a minha formação;

Ao Prof. Dr. Celso V. Santilli pela oportunidade de realizar este trabalho no GFQM, pela orientação e por proporcionar esta experiência que me agregou muito conhecimento;

Ao Dr. Gustavo Palácio pela paciência, amizade e conhecimento transmitido;

À todos os meus amigos, pelos exemplos, conselhos e ajuda nos momentos mais difíceis;

À Mariane, por todo amor, exemplo e pelo incentivo para superar as minhas próprias barreiras.

RESUMO

Neste Trabalho de Conclusão de Curso foi utilizado o método sol-gel para preparar materiais híbridos orgânico-inorgânicos (OIH) a base de um poli-éter amina terminal (Jeffamine®), o óxido de poli-etileno (PEO), ligado de forma covalente com o agente reticulador ureasil (U). Devido aos diferentes sítios de coordenação presentes na estrutura do material OIH, uma vasta gama de cátions metálicos pode ser introduzida na matriz híbrida a partir de interações com os átomos de oxigênio do tipo éter e/ou do tipo carbonila. Assim, matrizes híbridas contendo cátions Li^+ e Eu^{3+} , foram sintetizadas visando avaliar seu potencial como material condutor iônico e fotoluminescente, respectivamente. O estudo das características térmicas e estruturais dos OIH contendo cátions Eu^{3+} ou Li^+ foi realizado por DSC, TG, FTIR e SAXS. Os resultados de DSC revelaram uma única temperatura de transição vítrea (T_g) para todos os materiais estudados. A adição de cátions Eu^{3+} nas matrizes não causou variações nos valores de T_g enquanto a adição de cátions Li^+ mostrou um aumento dos valores de T_g , indicando a existência de interações entre o cátion Li^+ e a fase polimérica do material OIH. As curvas de SAXS revelaram que todas as amostras, não dopadas e dopadas com cátions Li^+ e Eu^{3+} apresentaram um pico de correlação, indicando que a nanoestrutura reticulada da matriz híbrida não é afetada pela dopagem com os cátions metálicos. As análises por FTIR confirmaram a interação dos cátions Eu^{3+} com o oxigênio tipo carbonila dos grupos ureia da matriz híbrida, e dos cátions Li^+ com o oxigênio tipo éter. A condução iônica das matrizes híbridas dopadas com cátions Li^+ foi investigada por Espectroscopia de Impedância e o maior valor de condutividade iônica foi obtido para as amostras dopadas com cátions Li^+ ($\sigma=2,28 \times 10^{-4} \Omega.\text{cm}^{-1}$), devido à migração iônica deste cátion ao longo dos diferentes sítios ativos de oxigênio tipo éter presente no segmentos da cadeia da matriz OIH. A PLS realizada para as amostras dopadas com cátions Eu^{3+} , revelou a presença de 5 picos de emissão, relacionados às transições eletrônicas $^5D_0 - ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4), do Eu^{3+} coordenado, em $\lambda_{em} > 425$ nm, bem como presença de uma banda larga de emissão em 425 nm (região do azul) referente à emissão de grupos ureia e recombinação elétron-buraco. A Termo-oxidação revelou perdas de eficiência nas propriedades fotoluminescentes devido às perdas na coordenação dos cátions Eu^{3+} com a matriz híbrida, reduzindo a eficiente transferência de energia do ligante para o centro luminescente.

Palavras-chave: híbridos orgânico-inorgânico; espectroscopia de impedância; .fotoluminescência; termo-oxidação.

ABSTRACT

In this work, the sol-gel method was used to prepare hybrid organic-inorganic materials (OIH) based on a terminal amine polyether (Jeffamine®), polyethylene oxide (PEO), covalent with the ureasyl crosslinking agent (U). Due to the different active sites present in the structure of the OIH material, a wide range of metal cations can be introduced into the hybrid matrix from coordination with the oxygen atoms of the ether and / or carbonyl type. Thus, hybrid matrices containing Li⁺ and Eu³⁺ cations were synthesized to evaluate their potential as ionic or photoluminescent conductive material, respectively. The study of thermal and structural characteristics of OIH containing Eu³⁺ or Li⁺ cations was performed by DSC, TG, FTIR and SAXS. The DSC results revealed a single glass transition temperature (T_g) for all materials studied. The addition of Eu³⁺ cations in the matrices did not cause variations in the T_g values, while the addition of Li⁺ cations showed an increase in the T_g values, indicating the existence of interactions between the Li⁺ cation and the polymer phase of the OIH material. SAXS spectra revealed that all samples, non-doped and doped with Li⁺ and Eu³⁺ cations showed a correlation peak, indicating that the nanostructure of the hybrid matrix is not affected by the doping with the metal cations. The FTIR analysis confirmed the interaction of the Eu³⁺ cations with the carbonyl oxygen of the urea groups of the hybrid matrix and the Li⁺ cations with the ether type oxygen. The ionic conduction of the hybrid matrices doped with Li⁺ cations was investigated by Impedance Spectroscopy and the highest ion conductivity value was obtained for samples doped with Li⁺ cations ($\sigma = 2.28, 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$), due to the ionic migration of this cation along the different active sites of ether-type oxygen present in the segments of the OIH matrix chain. The PLS performed for samples doped with Eu³⁺ cations, revealed the presence of 5 emission peaks, related to the electronic transitions ⁵D₀ - ⁷F_j (J = 0, 1, 2, 3 and 4), of the coordinated Eu³⁺, in $\lambda_{\text{em}} > 425 \text{ nm}$, as well as the presence of a broad emission band at 425 nm (blue region) for the emission of urea groups and electron-hole recombination. Thermo-oxidation revealed efficiency loss in PL. The decrease of the PL is associated with losses in the coordination of Eu³⁺ cations with the hybrid matrix, reducing the efficient internal energy transition from the ligand to the luminescent center.

Keywords: Organic-inorganic hybrids. Impedance spectroscopy. Photoluminescence. Thermo-oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Conchas produzidas por moluscos.....	13
Figura 2: Representação ilustrativa de um híbrido de Classe I e Classe II.	14
Figura 3: U-PEO1900 e U-PEO1900 : Eu ³⁺ sob radiação UV $\lambda = 365\text{nm}$	17
Figura 4: 3 – (isocianatopropil) – trietoxisilano – IsoTrEOS - U.....	18
Figura 5: Reação de formação do precursor híbrido	19
Figura 6: Termo-Oxidação das amostras em estufa FANEM - 515.	23
Figura 7: Espectrofotômetro Bruker – Vertex 70 com acessório de análise Bruker – Platinum ATR.	24
Figura 8: Amostra instalada no equipamento.	25
Figura 9: Curvas de TG (Perda de massa x Temperatura) - A e dTG (dm/dT x Temperatura) – B, sob atmosfera inerte (N ₂).	28
Figura 10: Curvas de DSC para as amostras de U-PEO ₁₉₀₀ , U-PEO ₁₉₀₀ : Li ⁺ e U-PEO ₁₉₀₀ : Eu ³⁺ . Em atmosfera inerte de N ₂ e região de temperatura de -60 a 100°C.....	29
Figura 11: Espectros de reflexão na região do infravermelho para as amostras de U-PEO1900, U-PEO1900 : Li ⁺ e U-PEO1900 : Eu ³⁺ , na região de 1800 a 950 cm ⁻¹ , a temperatura ambiente.	31
Figura 12: Curvas de SAXS a temperatura ambiente para as amostras de U-PEO1900, U-PEO1900 : Li ⁺ e U-PEO1900 : Eu ³⁺	32
Figura 13: Espectros de Impedância em temperatura ambiente para as amostras de U-PEO ₁₉₀₀ , U-PEO ₁₉₀₀ : Li ⁺ e U-PEO ₁₉₀₀ : Eu ³⁺	34
Figura 14: Espectro de Emissão da amostra de U-PEO ₁₉₀₀ : Eu ³⁺ sob excitação à 365nm em temperatura ambiente.	36
Figura 15: Espectro de FTIR para as amostras de U-PEO ₁₉₀₀ e U-PEO ₁₉₀₀ : Li ⁺ termo-oxidadas.....	38
Figura 16: Espectro de FTIR para as amostras de U-PEO ₁₉₀₀ : Eu ³⁺ termo-oxidadas.....	39
Figura 17: Espectros de Emissão, em temperatura ambiente e sob excitação em 365nm, das amostras de U-PEO1900 : Eu ³⁺ expostas a diferentes tempos de termo-oxidação	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Massas e volumes de reagentes utilizados durante a segunda etapa do procedimento.	22
Tabela 2: Porcentagem de Perda de Massa.	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3 – (isocianatopropil) – trietoxisilano	IsoTrEOS
Bis (trifluorometanossulfonil) imida de lítio	$C_2F_5LiNO_4S_2$
Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC
Capacidade calorífica	C_p
Cloreto de európio (III) hexahidratado	$EuCl_3 \times 6 H_2O$
Comprimento de onda	λ
Distância de correlação	D
Duas dimensões	2D
Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo	SAXS
Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	FTIR
Espectroscopia Eletrônica de Fotoluminescência	PLS
Grupo de Físico-química dos materiais – UNESP	GFQM
Intensidade de espalhamento	I(q)
Íon lantanídeo trivalente	Ln^{3+}
Laboratório Nacional de Luz Síncrotron	LNLS
Materiais híbridos orgânico-inorgânicos	Materiais OIH
O.O'-bis(2-aminopropil)poli(óxido de etileno) Jeffamine®	PEO ₁₉₀₀
Poliéter	PE
Reflexão Total Atenuada	ATR
Termogravimetria	TG
Tetrahidrofurano	THF
Transição vítrea	T_g
Ultravioleta	UV
Ureasil	U
Vetor espalhamento	(q)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS	13
1.1.1 Híbridos do tipo Siloxano-Poliéter	14
1.2 RELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E PROPRIEDADES	15
1.2.1 Condução Iônica	15
1.2.2 Propriedades Ópticas	16
1.3 TERMO-OXIDAÇÃO	17
1.4 PROCESSO SOL-GEL	17
2 OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 REAGENTES UTILIZADOS	21
3.2 SÍNTESE DO PRECURSOR HÍBRIDO	21
3.3 HIDRÓLISE DO PRECURSOR HÍBRIDO	21
3.4 TERMO-OXIDAÇÃO	22
3.5 CARACTERIZAÇÕES	23
3.5.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)	23
3.5.2 Análise Térmica	24
3.5.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	24
3.5.2.2 Termogravimetria (TG)	24
3.5.3 Espectroscopia de Impedância	25
3.5.4 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)	26
3.5.5. Espectroscopia Eletrônica de Fotoluminescência (PLS)	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 ASPECTOS GERAIS	27
4.1.1 Propriedades Térmicas	27
4.1.1.1 Termogravimetria (TG)	27
4.1.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	29
4.1.2 Características Estruturais e Nano Estruturais	30
4.1.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	30
4.1.2.2 Espalhamento de Raios-X à Baixo Ângulo (SAXS)	32
4.1.3 Características Elétricas e Ópticas	33
4.1.3.1 Espectroscopia de Impedância	33
4.1.3.2 Espectroscopia Eletrônica de Fotoluminescência (PLS)	35
4.2 TERMO-OXIDAÇÃO	37
4.2.1 Efeito da Termo-Oxidação nas Características Estruturais	37

4.2.2 Efeito da Termo-Oxidação nas Características Ópticas	39
5 CONCLUSÃO	41
6 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	42
7 REFERÊNCIAS	43

1 Introdução

1.1 Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos

O crescente avanço tecnológico observado nas últimas décadas tem criado uma grande demanda por inovações na área da ciência dos materiais. Muitas vezes as características desejadas podem não ser obtidas a partir de materiais de constituição singular, deixando lacunas que motivam o desenvolvimento de novos materiais como, por exemplo, os materiais híbridos orgânico-inorgânicos (OIH).

A natureza, por muitas vezes, foi à fonte de inspiração de grandes obras e descobertas antropogênicas, e no caso dos materiais OIH este cenário não é diferente. Muitos dos materiais notáveis criados pela natureza contêm misturas de óxidos inorgânicos coexistindo com moléculas orgânicas. Por exemplo, as formas de calcita ou aragonita do carbonato de cálcio podem ser especificamente nucleadas em moluscos por manipulação molecular induzida por pequenas quantidades de um componente orgânico¹. Esta união é fundamental para que a concha adquira uma resistência capaz de proteger o corpo frágil do animal e garantir a sua sobrevivência e perpetuação. A **Figura 1** ilustra alguns tipos de conchas produzidas por moluscos.

Figura 1: Conchas produzidas por moluscos.

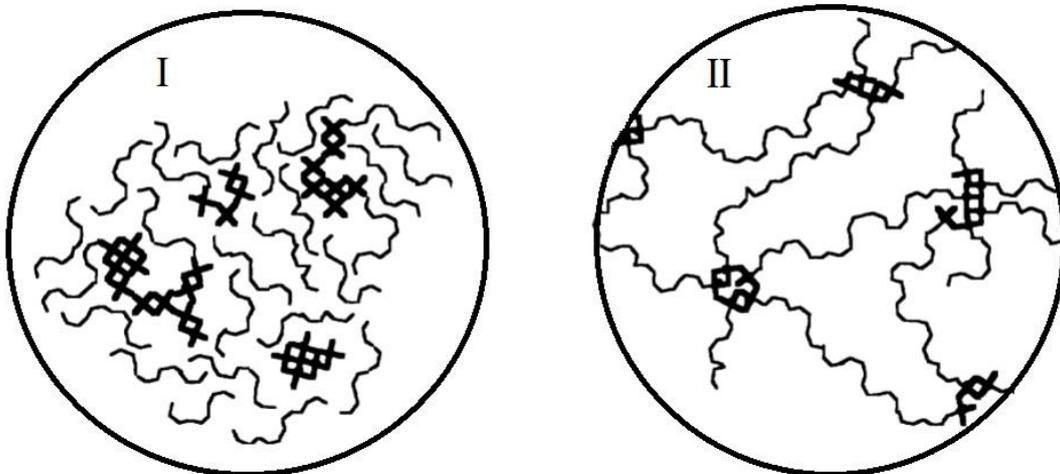


Fonte:².

Materiais OIH são materiais que combinam as propriedades físico-químicas de seus constituintes de forma sinérgica³, unindo a estabilidade térmica e química dos materiais inorgânicos com a processabilidade e flexibilidade dos materiais orgânicos. O resultado desta união é um material multifuncional capaz de contribuir significativamente com o desenvolvimento de novas tecnologias em diferentes áreas como: óptica⁴ energia⁵, meio ambiente⁶, medicina⁷, sensores⁸ e baterias⁹.

Os OIH são um tipo de nano compósito onde há uma interpenetração das fases em escala nanométrica¹⁰, e segundo o tipo de interação química entre seus componentes, são classificados como híbridos de Classe I e II. Os híbridos de Classe I são constituídos por fases que interagem entre si por meio de ligações de hidrogênio, de van der Waals e interações eletrostáticas fracas. Os OIH de Classe II são aqueles onde as fases, orgânica e inorgânica, estão unidas por ligações covalentes ou iônicas^{11,12,13}. A **Figura 2** ilustra a distribuição entre as fases orgânica e inorgânica em cada uma das classes dos materiais OIH.

Figura 2: Representação ilustrativa de um híbrido de Classe I e Classe II.



Fonte: adaptado de ¹⁴

1.1.1 Híbridos do tipo Siloxano-Poliéter

Materiais híbridos do tipo siloxano-poliéter são formados por um sistema bifásico onde a parte siloxano atua como um ponto de reticulação da cadeia polimérica, dando base para a formação de uma rede tridimensional. Estes materiais são nanocompósitos baseados no estabelecimento de ligação covalente entre um poliéter (PE), como o oxido de polietileno (PEO₁₉₀₀) e um alcóxido de silício (IsoTrEOS - U), levando a formação do OIH, U-PEO₁₉₀₀.

Os híbridos desta natureza possuem propriedades como: transparência, flexibilidade, processabilidade, boa aderência à superfícies, estabilidade térmica, química e mecânica¹⁵.

A estrutura do U-PEO₁₉₀₀ consiste na presença de uma cadeia polimérica de oxido de polietileno, estabelecida por quarenta e quatro (44) monômeros, com uma massa molar de 1900 g. Nas duas extremidades desta cadeia encontram-se grupos ureasilsiloxano. A matriz possui diferentes grupos polares, como o oxigênio do tipo éter e o oxigênio do tipo carbonílico¹⁵. A presença de agrupamentos polares na matriz híbrida confere características de solventes polares capazes de solubilizar sais e formar complexos estáveis íon-polímero¹⁰. Esta característica permite que o material realize interações com praticamente todos os íons metálicos, possibilitando o desenvolvimento de funcionalidades que variam de acordo com a natureza do cátion ligante e do sítio por ele ocupado.

1.2 Relação entre Estrutura e Propriedades

As funcionalidades que podem ser encontradas nos materiais OIH desenvolvidos neste trabalho de conclusão de curso (TCC), possuem dependência com os possíveis cátions dopantes. As propriedades associadas à condutividade iônica pela migração de cátions Li⁺, pelos sítios polares presente na estrutura, estão intimamente relacionados com as propriedades estruturais dos materiais. De uma maneira semelhante, grupos ureia, presentes nos materiais OIH, aqui desenvolvidos, possuem uma interessante propriedade de fotoluminescência, o qual pode ser modificada pela presença de cátions lantanídeos incorporados na estrutura, como por exemplo os cátions Eu³⁺. O entendimento destas funcionalidades – propriedades elétricas e ópticas – será melhor detalhada a seguir, o que será útil para o entendimento da interpretação dos resultados que serão discutidos no Capítulo 4.

1.2.1 Condução Iônica

Depois dos primeiros estudos conduzidos por Wright, P.V. em 1973 no campo da condutividade iônica de materiais baseados em oxido de polietileno (PEO)¹⁶, a evolução dos eletrólitos sólidos poliméricos mostraram uma ampla expansão, refletindo no progresso do entendimento do processo de mobilidade iônica e a correlação entre a arquitetura molecular, supramolecular e condutividade.

Existe uma variedade de materiais capazes de realizar condução iônica, como os eletrólitos sólidos poliméricos e eletrólitos líquidos. Porém, estes condutores possuem

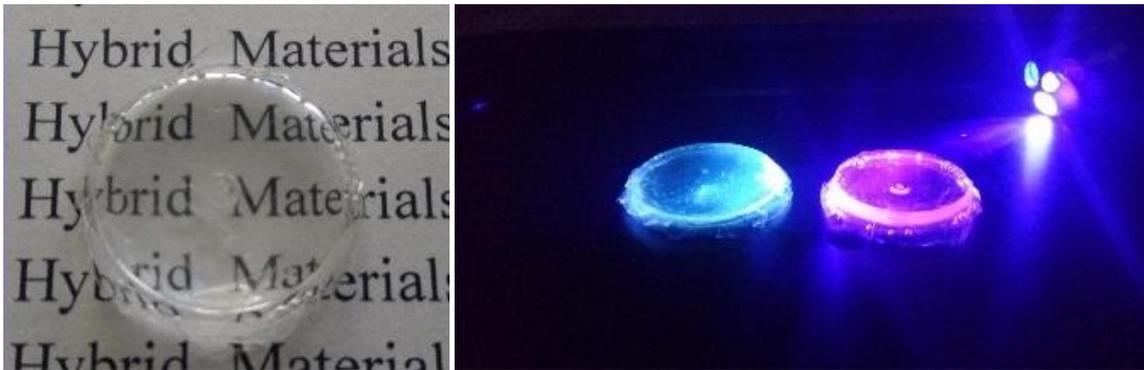
limitações. Os poliméricos são pouco resistentes a ruptura mecânica¹⁷, enquanto que os líquidos possuem limitação térmica e podem causar acidentes decorrentes de vazamentos do dispositivos. Outro fator negativo dos eletrólitos poliméricos é a baixa condutividade, de apenas 10^{-7} e 10^{-6} $\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$, quando os valores considerados atrativos para aplicações em baterias de íon-lítio são de 10^{-3} a 10^{-2} $\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$. Este fatores motivaram a pesquisa de outros materiais de estrutura molecular que permitem maiores valores de condutividade iônica. Uma alternativa se encontra nos híbridos siloxano-poliéter dopados com cátions de metais alcalinos, que apresentam boa condutividade iônica, propriedades mecânicas e térmicas superiores a dos polímeros tradicionais. A condução de corrente elétrica em materiais OIH do tipo siloxano-poliéter é assistida pela mobilidade dos segmentos de cadeia que facilita a migração dos cátions metálicos através dos diferentes sítios polares presentes ao longo da estrutura híbrida.

1.2.2 Propriedades Ópticas

Outra característica dos materiais OIH do tipo siloxano-poliéter é a emissão de uma luz na região do azul, quando expostos a radiação Ultravioleta UV ($\lambda=365\text{nm}$). Esta emissão é decorrente de uma convolução oriunda da presença de grupos ureia e a recombinação elétron-buraco dos grupos siloxano. Esta característica confere ao material aplicações potenciais, como revestimentos para materiais sensíveis à radiação UV e marcadores ópticos biológicos¹⁵. Além disso, a propriedade luminescente pode sofrer modificações a partir da adição de cátions trivalentes, como os lantanídeos (Ln^{3+})¹⁵. Dentre os lantanídeos se destacam os cátions Európio (Eu^{3+}), que possuem forte emissão na região do vermelho, alta eficiência quântica de luminescência, e boa estabilidade de radiação¹⁸.

A **Figura 3** apresenta imagens de uma amostra de materiais OIH do tipo siloxano-poliéter excitada com radiação UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) emitindo na região do azul e outra dopada com cátions Eu^{3+} , emitindo na região do vermelho.

Figura 3: U-PEO1900 e U-PEO1900 : Eu³⁺ sob radiação UV $\lambda = 365\text{nm}$.



Fonte: Autor.

1.3 Termo-Oxidação

O OIH siloxano-poliéter, como mencionado anteriormente, é um material com um grande potencial para ser aplicado na área industrial e tecnológica. A natureza destas aplicações pode exigir que o material seja submetido à condições adversas, como variações de temperatura, deformações mecânicas, exposição a intempéries climáticas, entre outros. Estas condições exigem que os materiais apresentem a estabilidade necessária para que cumpram o seu papel com sucesso. Como a variação de temperatura é uma ocorrência muito frequente em dispositivos elétricos e ópticos, faz-se desejável investigar as modificações ocorridas na estrutura do material associadas aos efeitos térmicos.

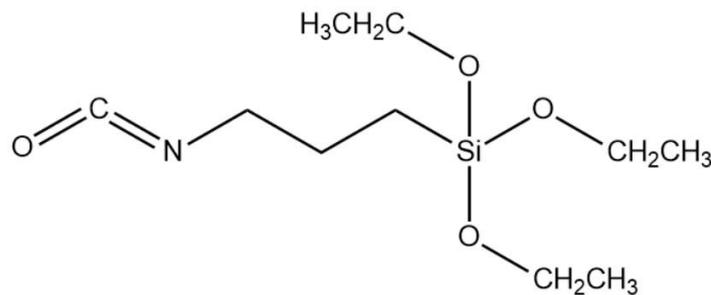
Por ser, a termo-oxidação, um procedimento que envolve a exposição das amostras a temperaturas desejadas durante um período de tempo predeterminado, torna-se uma maneira eficaz de simular possíveis condições de aplicação e permite observar o comportamento das amostras para melhor avaliar a estabilidade e efetividade do material em desenvolvimento. Neste sentido, o estudo da termo-oxidação desenvolvido neste TCC, pode vir a agregar informações relevantes sobre a estrutura destes materiais OIH dopados com Li⁺ e Eu³⁺ visto a carência de resultados referentes ao processo termo-oxidativo destes materiais em questão.

1.4 Processo Sol-Gel

A síntese utilizada na preparação dos materiais OIH é baseada no processo sol-gel, o qual permite o controle da composição do material e o uso de condições brandas de síntese¹⁹. Este tipo de síntese tem como base as reações de hidrólise e policondensação, nas quais as ligações moleculares formam redes tridimensionais contínuas.

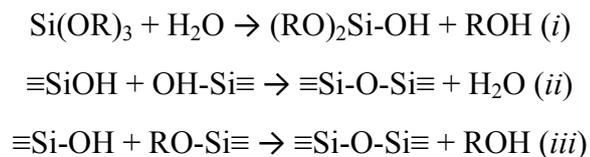
Um *sol* é definido como uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, onde a fase dispersa possui tamanho em escala nanométrica. Estas partículas realizam interações de van der Waals e interações de cargas superficiais entre si. Os precursores dos colóides podem ser sais, metais ou semi-metais organicamente modificados, como o IsoTrEOS, representado pela **Figura 4**.

Figura 4: 3 – (isocianatopropil) – trietoxissilano – IsoTrEOS - U.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As principais reações de gelatinização do processo sol-gel são a hidrólise e a condensação, representadas nas equações *i*, *ii* e *iii*, para precursores do tipo ortossilicato de tri-álquila^{11,20,21}.

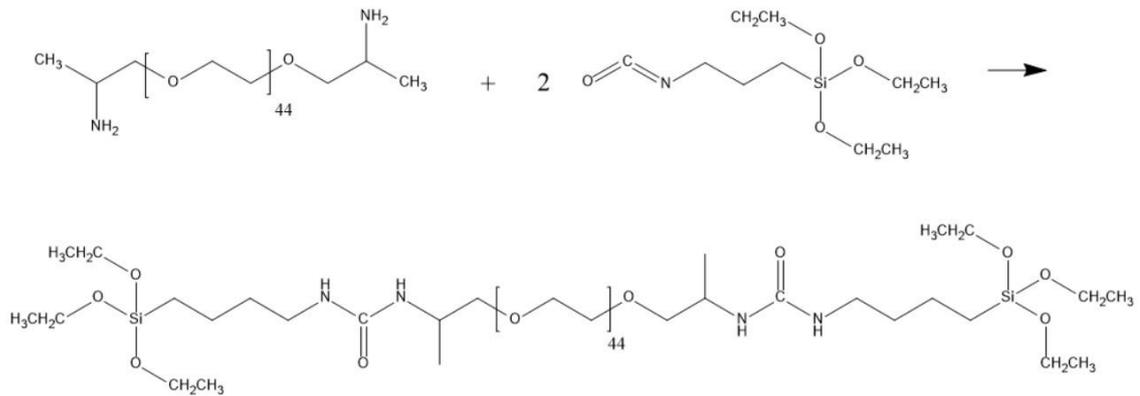


Como as reações de gelatinização de alcóxidos de silício são muito lentas, é comum a adição de catalizadores, tanto ácidos como básicos. Se a hidrólise for catalisada por base, a reação deve se processar através de uma substituição nucleofílica, e a velocidade de hidrólise será maior que a velocidade de condensação, levando a formação de cadeias mais ramificadas no início do processo. Se a hidrólise for catalisada por ácido, ocorrerá uma reação eletrofílica, e a velocidade da condensação será maior que a da hidrólise, levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo¹¹.

O processo Sol-Gel é caracterizado por um fenômeno chamado de transição sol-gel, que consiste na transformação de uma suspensão coloidal *sol*, através de reações de hidrólise

e condensação, formando uma rede tridimensional sólida no interior da fase líquida, chamada de *gel*. Os materiais sintetizados pelo método sol-gel são muito versáteis, podendo ser obtidos na forma de corpos monolitos, pós, fibras e filmes finos²¹. Um exemplo de síntese sol-gel é a formação do híbrido U-PEO₁₉₀₀ representada na **Figura 5**.

Figura 5: Reação de formação do precursor híbrido



Fonte: Elaborada pelo autor.

2 Objetivos

O objetivo deste Trabalho de Conclusão de Curso consiste na realização da síntese, a partir do processo sol-gel, de híbridos orgânico-inorgânico (OIH), do tipo siloxano (U) - poliéter, a base do polímero poli(etileno glicol) de massa molecular de 1900 g.mol^{-1} (PEO₁₉₀₀), bem como a dopagem do U-PEO₁₉₀₀ com cátions Li^+ e Eu^{3+} .

2.1 Objetivos específicos

Estudar as modificações na estrutura e nanoestrutura do material causadas pela presença dos cátions dopantes, compreender quais são os sítios de coordenação ocupados por cada um dos cátions dopantes e avaliar o desempenho do material frente as propriedades adquiridas mediante a coordenação dos íons Li^+ e Eu^{3+} .

Estudar as modificações estruturais provocadas pelo processo de termo-oxidação das amostras com a finalidade de entender seu impacto na estrutura e nas propriedades ópticas do material.

3 Materiais e Métodos

3.1 Reagentes Utilizados

Os reagentes utilizados durante as etapas de síntese e caracterização das amostras possuem pureza analítica, não sendo, portanto, necessário nenhum processo de purificação.

Os reagentes foram: -Ureasil (U)- 3 – (isocianatopropil) – trietoxisilano – IsoTrEOS (Sigma Aldrich) (CAS # 24801-88-5), -PEO₁₉₀₀- O.O'-bis(2-aminopropil)poli(óxido de etileno) Jeffamine® (Sigma Aldrich – CAS # 65605-36-9), Álcool etílico anidro, Solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹, Bis (trifluorometanossulfonil) imida de lítio (C₂F₅LiNO₄S₂) (Sigma Aldrich CAS # 90076-65-6), Cloreto de európio (III) hexahidratado (EuCl₃ x 6 H₂O) (Sigma Aldrich CAS # 13759-92-7), Gás N₂ comercial, Leit-silver ink® (Sigma Aldrich CAS # 09937) e Leit-C® (Sigma Aldrich CAS # 09929).

3.2 Síntese do Precursor Híbrido

A síntese do precursor híbrido foi realizada a partir do método sol-gel, amplamente conhecido e empregado pelo GFQM – UNESP²². Nesta etapa, o alcoóxido de silício – IsoTrEOS, é covalentemente ligado ao polímero funcionalizado – PEO₁₉₀₀ (Jeffamine®) levando a formação de um grupo ureia. A reação de formação do precursor ocorre pela diluição dos reagentes de partida em etanol em uma proporção molar [IsoTrEOS]/[PEO₁₉₀₀] = 2. O volume de etanol utilizado foi o dobro da massa do precursor formado. Esta solução etanoica é sujeita a uma reação sob refluxo durante 6h, à 78 °C, sob agitação constante.

Um processo comumente aplicado para este tipo de síntese consiste no uso de tetrahidrofurano (THF) como solvente, porém se faz necessário 24h de reação sob refluxo²³, além de rotoevaporação para eliminação do solvente. O método utilizado neste trabalho envolvendo o uso do etanol no lugar do THF é adaptável para a síntese de outros híbridos semelhantes e pode ser classificado como uma alternativa mais sustentável¹⁵.

3.3 Hidrólise do Precursor Híbrido

A segunda etapa do método sol-gel consiste na hidrólise dos grupos silanois (Si(EtO)₃) presentes na molécula do precursor. Transfere-se um volume de 1,6 mL da solução etanoica contendo o precursor híbrido para um recipiente de formato cilíndrico, que irá dar a forma ao

monolito, e 30 μL de uma solução de ácido clorídrico 0,5 molar, onde o solvente da solução (H_2O) realizará a hidrólise e o ácido clorídrico (HCl) exercerá a catálise ácida desta reação. Os volumes adicionados foram calculados de maneira a respeitar a proporção de $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}] = 4$.

A síntese descrita anteriormente representa o processo realizado para produzir as amostras sem nenhum cátion metálico dopante. A rota de síntese realizada para a produção das amostras dopadas apresenta uma ligeira diferença, há uma etapa de adição de um sal contendo o íon dopante na solução etanoica contendo o precursor híbrido. A solubilização deste sal é realizada por agitação mecânica realizada que precede a inclusão do volume da solução ácida que promoverá a hidrólise. As massas utilizadas para cada sal foram calculadas respeitando as relações definidas para cada íon e seu sítio de coordenação, na seguinte proporção: $[\text{O}_{\text{éter}}]/[\text{Li}^+] = 15 / [\text{O}_{\text{carbonil}}]/[\text{Eu}^{3+}] = 3$. As massas e volumes utilizados nesta etapa estão na **Tabela 1**.

Tabela 1: Massas e volumes de reagentes utilizados durante a segunda etapa do procedimento.

Amostra	Precursor (mL)	$\text{C}_2\text{F}_5\text{LiNO}_4\text{S}_2$ (g)	$\text{EuCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{HCl } 0,5\text{M}$ (μL)
U-PEO ₁₉₀₀	1,6	-	-	30
U-PEO ₁₉₀₀ :Li ⁺	1,6	0,176	-	30
U-PEO ₁₉₀₀ :Eu ³⁺	1,6	-	0,051	30

Fonte: Elaborada pelo autor.

Por fim, um material sólido transparente e flexível é obtido após secagem, em temperatura ambiente, por 48h, em um dessecador.

3.4 Termo-oxidação

O ensaio de termo-oxidação das amostras U-PEO₁₉₀₀, U-PEO₁₉₀₀:Li⁺ e U-PEO₁₉₀₀:Eu³⁺, foi realizado utilizando uma estufa de convecção natural da marca/modelo FANEM - 515, ajustada à temperatura de 100°C (**Figura 6**), em diferentes tempos de exposição ao calor, de 0h à 10h, com intervalo de monitoramento de 1 hora.

Figura 6: Termo-Oxidação das amostras em estufa FANEM - 515.



Fonte: Autor.

Ao final de todos os processos de síntese e preparação, foram obtidas 33 amostras. Sendo 11 de U-PEO₁₉₀₀, 11 de U-PEO₁₉₀₀ : Li⁺ e 11 de U-PEO₁₉₀₀ : Eu³⁺, ou seja, uma amostra de cada tipo em cada intervalo de tempo de termo-oxidação (0 a 10 horas).

3.5 Caracterizações

3.5.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR).

Os espectros de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos com o espectrofotômetro BRUKER - VERTEX 70, utilizando detector do tipo DLaTGS, operando na faixa de leitura de 400 a 4000 cm⁻¹. Não foram necessárias preparações adicionais das amostras para a realização das medidas. Os espectros foram obtidos pela técnica de reflexão total atenuada (ATR) com o acessório BRUKER – Platinum ATR, com cristal de diamante. Os equipamentos utilizados estão apresentados pela **Figura 7**.

Figura 7: Espectrofotômetro Bruker – Vertex 70 com acessório de análise Bruker – Platinum ATR.



Fonte: Site do Instituto de Química Unesp – IQCAr.

3.5.2 Análise Térmica

3.5.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Os espectros de calorimetria exploratória diferencial foram obtidos com o equipamento da TA Instruments, modelo DSC Q100. As amostras foram cortadas no formato cilíndrico de aproximadamente 15 mg e colocadas em um recipiente de alumínio (Aluminium Hermetic Pan) furado de modo a favorecer a evaporação da água superficial. As análises foram realizadas sob fluxo de 50 mL.min⁻¹ de N₂ e razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. A variação da temperatura foi programada da seguinte maneira: aquecimento até 100°C, isoterma por 10 min, resfriamento até -70°C, reaquecimento até 100°C seguido do resfriamento até temperatura ambiente.

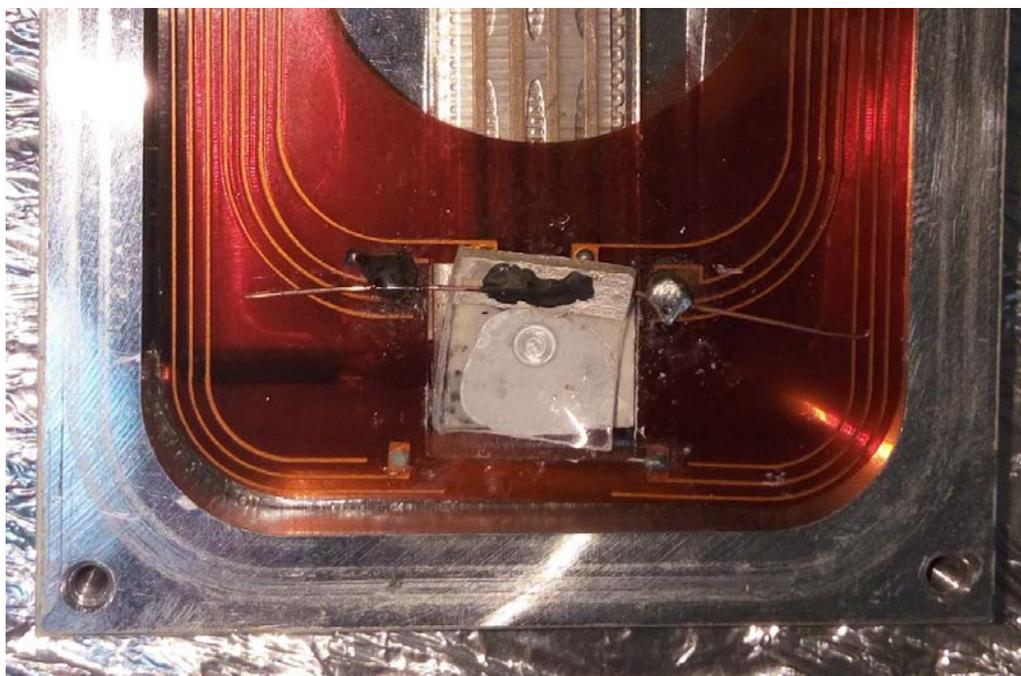
3.5.2.2 Termogravimetria (TG)

O equipamento utilizado para a realização do experimento foi o Netzch modelo STA 409C/CD com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob atmosferas oxidante e inerte, e a faixa de temperatura foi de 20°C a 430°C. Para a realização das medidas foram utilizadas aproximadamente 10 mg das amostras.

3.5.3 Espectroscopia de Impedância

A condutividade iônica dos materiais OIH : Li^+ foi medida em função da temperatura de -90°C a 100°C , utilizando o equipamento SI 1260 Solartron Impedance/Gain Phase Analyser, conectado a um controlador de temperatura K-20 da MMR Technologies INC, na faixa de frequência de 1 MHz até 50 Hz. Uma área mensurada das duas superfícies do eletrólito híbrido foram pintadas com tinta condutora Leit-silver ink[®]. Após a secagem, dois fios de cobre foram conectados à área condutora utilizando Leit-C[®], a amostra foi colada na fonte de aquecimento por uma pasta de silicone dissipadora de calor e os fios de cobre foram soldados no circuito da porta-amostra (**Figura 8**). Uma tensão alternada de 0,5 V e uma corrente de 100 mA foram aplicadas e os padrões de impedância (Z) foram apresentados no plano das variáveis complexas Z' e Z'' no assim chamado diagrama de Nyquist. As curvas de impedância foram multiplicadas pelo fator geométrico do eletrólito, $(K) = \frac{h}{(l_1.l_2)}$. O software analítico Z-View foi utilizado para traçar as curvas obtidas pelas medidas.

Figura 8: Amostra instalada no equipamento.



Fonte: Autor.

3.5.4 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

As curvas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) foram obtidas na linha SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil). O instrumento estava equipado com um monocromador multicamada ($\lambda=1,550\text{\AA}$), um detector 2D Pilatus 300k localizado a 910,9 mm da amostra que registra a intensidade de espalhamento, $I(q)$, em função do módulo do vetor de espalhamento, $q = \frac{4\pi}{\lambda \sin(\frac{\epsilon}{2})}$, onde ϵ é o ângulo de espalhamento do raio-X. Os dados foram normalizados pela variação de intensidade do feixe direto de raios-X, sensibilidade do detector, e transmissão da amostra. A intensidade residual de espalhamento devido à janela da célula e o vácuo foi subtraída da intensidade total.

3.5.5. Espectroscopia Eletrônica de Fotoluminescência (PLS)

Os espectros de emissão das amostras, na região do UV-Vis foram registrados em um espectrofluorímetro Fluorog Horiba Jobin Yvon, modelo FL3-122, com lâmpada contínua de Xenônio. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, com os seguintes parâmetros, tempo de integração igual a 0,5 s, incremento de 0,5 nm. Nos espectros de emissão foram utilizadas fendas de emissão de 2 nm e de excitação de 0,5 nm.

4 Resultados e Discussão

4.1 Aspectos Gerais

Nesta seção serão apresentados dados referentes a análise das caracterizações das amostras não submetidas ao ensaio de termo-oxidação, a fim de entender melhor a estrutura do material, bem como os sítios de coordenação ocupados por cada um dos cátions dopantes. E através de caracterizações como impedância e luminescência serão coletados dados que podem corroborar com o estudo das possíveis aplicações nas quais o material pode atuar.

4.1.1 Propriedades Térmicas

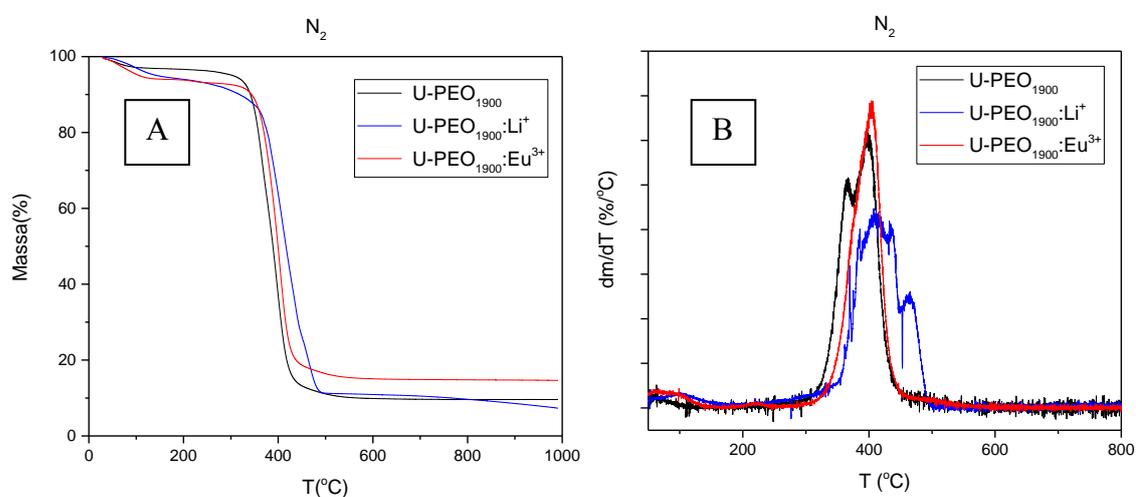
As técnicas de caracterização térmica são amplamente utilizadas durante o estudo e desenvolvimento de diferentes materiais onde a variação da temperatura é capaz de revelar informações sobre eventos térmicos associados a mudanças de aspectos estruturais.

A Termogravimetria (TG) analisa a perda de massa do material a partir da variação de temperatura, onde é possível também estudar fenômenos relacionados à interação da amostra com uma atmosfera controlada. De uma maneira complementar, a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) analisa o fluxo de calor, sendo capaz de detectar mudanças no estado estrutural relacionadas ou não com a perda de massa do material.

4.1.1.1 Termogravimetria (TG)

Com a intenção de avaliar o comportamento térmico, frente as perdas de massa dos materiais híbridos, sem e com a presença dos cátions Li^+ e Eu^{3+} , foram realizadas medidas de TG sob atmosfera inerte (N_2). Os resultados são apresentados na **Figura 10**.

Figura 9: Curvas de TG (Perda de massa x Temperatura) - A e dTG (dm/dT x Temperatura) – B, sob atmosfera inerte (N₂).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A decomposição do U-PEO₁₉₀₀ revelou a presença de dois eventos distintos. O primeiro evento ocorre entre 60 e 100°C e é atribuído a perda de água por evaporação²⁴, enquanto que o segundo evento térmico, observado entre 310-500°C, está relacionado à perda de massa causada pela cisão aleatória da cadeia polimérica²⁵. Os valores das porcentagens de perda de massa de cada evento na atmosfera de N₂ são mostrados na **Tabela 2**.

Tabela 2: Porcentagem de Perda de Massa.

Perda de Massa (%)		
Atmosfera	N ₂	
Evento (°C)	60 - 100	310 - 500
U-PEO ₁₉₀₀	4,80%	84,80%
U-PEO ₁₉₀₀ : Li ⁺	8,90%	80,00%
U-PEO ₁₉₀₀ : Eu ³⁺	7,30%	77,00%

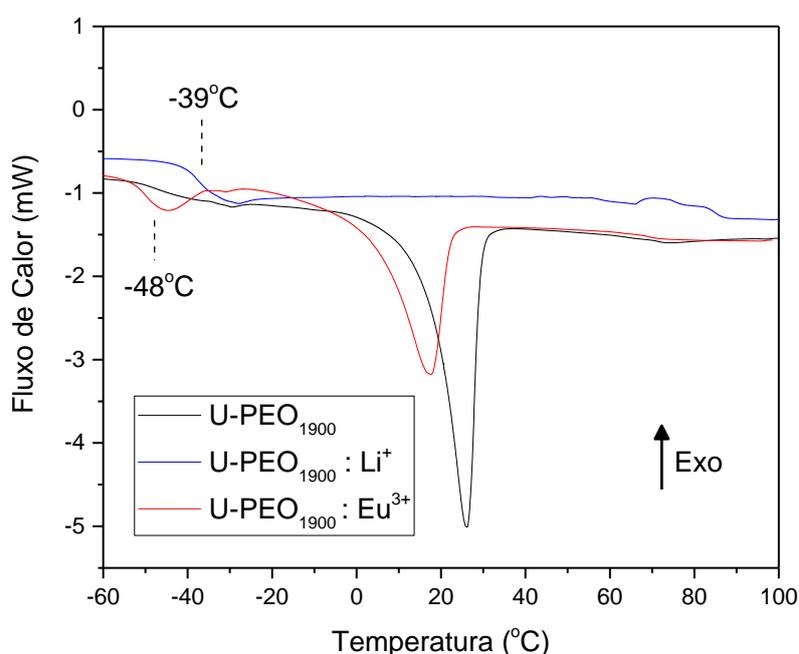
Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com a Tabela 2, é possível observar que para a amostra não dopada, há maior porcentagem de perda de massa durante a cisão da cadeia polimérica em relação às amostras dopadas com Li⁺ e Eu³⁺. A dopagem do U-PEO₁₉₀₀ com cátions Li⁺ e Eu³⁺, revelou uma diminuição na porcentagem de perdas na região entre 310-500 °C, indicando um aumento do resíduo derivado da oxidação dos diferentes cátions metálicos .

4.1.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

De uma maneira complementar ao estudo térmico por meio da TG, foi realizada a calorimetria exploratória diferencial (DSC) a fim de identificar e caracterizar possíveis transições do material híbrido com a variação da temperatura. Devido a maior estabilidade térmica encontrada no estudo das perdas em atmosfera inerte de N_2 , a mesma atmosfera foi empregada no estudo do DSC. A **Figura 10** mostra o termograma do $U-PEO_{1900}$, $U-PEO_{1900} : Li^+$ e $U-PEO_{1900} : Eu^{3+}$ frente à variação de temperatura.

Figura 10: Curvas de DSC para as amostras de $U-PEO_{1900}$, $U-PEO_{1900} : Li^+$ e $U-PEO_{1900} : Eu^{3+}$. Em atmosfera inerte de N_2 e região de temperatura de -60 a $100^\circ C$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Materiais híbridos do tipo siloxano-poliéter apresentam uma variação na capacidade calorífica (ΔC_p) nas curvas de DSC, em uma região de temperatura negativa¹⁵, indicando a ocorrência da transição vítrea (T_g). A análise da **Figura 10** revelou um aumento no valor da T_g de -48 para $-39^\circ C$, com a dopagem de cátions Li^+ , sendo este o primeiro indício que este cátion metálico ocupa sítios polares presentes na cadeia orgânica ($-C-O_{\text{eter}}-C-$) enquanto que foi observado uma mesma região de T_g para o $U-PEO_{1900}$ e o $U-PEO_{1900} : Eu^{3+}$, indicando que os cátions Eu^{3+} ocupam um sítio polar diferente do oxigênio tipo éter, realizando a coordenação com a matriz, neste caso, com o sítio polar do oxigênio tipo carbonila.

As curvas DSC também revelam um pico endotérmico em torno de 25°C para o U-PEO₁₉₀₀ atribuído a fusão (T_f) dos domínios cristalinos do PEO₁₉₀₀. Abaixo da T_f , a matriz OIH do U-PEO₁₉₀₀ possui uma conformação do tipo helicoidal, devido à maior organização estrutural, onde esta é rompida com o aumento da temperatura e encontrada acima de T_f .

O pico endotérmico referente a fusão dos domínios cristalinos do PEO₁₉₀₀ não é observado para as amostras de U-PEO₁₉₀₀:Li⁺, visto que a adição de cátions pequenos como Li⁺ e/ou Na⁺ interagem com os oxigênios do tipo éter e destroem a cristalinidade da matriz polimérica, resultando em um estado amorfo em toda região de temperatura. Entretanto, a presença do pico endotérmico de fusão para o U-PEO₁₉₀₀ : Eu³⁺ é um indicador importante que os cátions Eu³⁺ não destroem a conformação helicoidal, tipicamente encontrada em PEO semi-cristalino²⁶, indicando que a coordenação entre o lantanídeo e a matriz OIH ocorre em um sítio polar diferente do oxigênio éter.

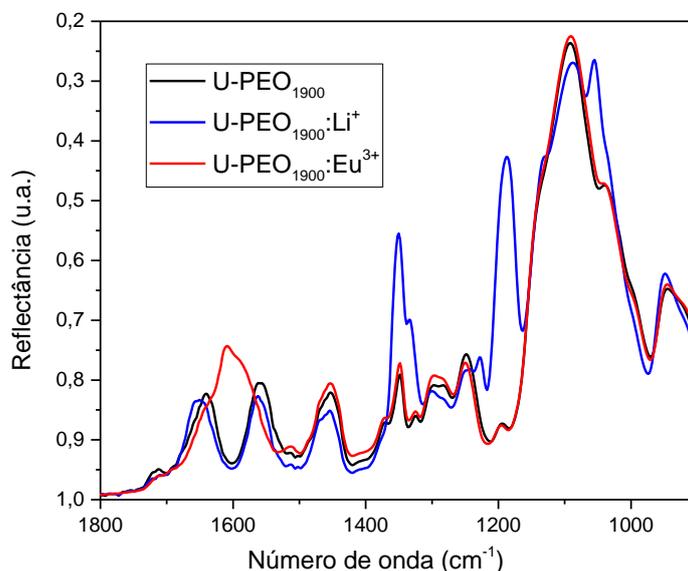
4.1.2 Características Estruturais e Nano Estruturais

A fim de estudar a estrutura e a nano estrutura do material, foram realizadas caracterizações por espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) e espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS) à temperatura ambiente.

4.1.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Os espectros de FTIR permitem detectar vibrações de ligações presentes no OIH e assim identificar grupos químicos presentes no material. As amostras de U-PEO₁₉₀₀, U-PEO₁₉₀₀ : Li⁺ e U-PEO₁₉₀₀ : Eu³⁺ foram submetidas à esta análise com o objetivo de comparar possíveis mudanças estruturais apresentadas em seus espectros e relaciona-las às interações que ocorrem com os cátions dopantes. A **Figura 11** apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho (1800 – 900 cm⁻¹) medidos por meio de reflexão total atenuada (FTIR-ATR).

Figura 11: Espectros de reflexão na região do infravermelho para as amostras de U-PEO1900, U-PEO1900 : Li⁺ e U-PEO1900 : Eu³⁺, na região de 1800 a 950 cm⁻¹, a temperatura ambiente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na **Figura 11** é observado que o U-PEO₁₉₀₀ apresentou uma banda larga em 1108 cm⁻¹ atribuída a vibração das ligações C-O_{éter}-C, com um ombro em 1020 cm⁻¹, característica de cadeias poliméricas não coordenadas²⁷. O grupo C-O_{éter}-C é sensível a mudanças nas cadeias do poliéter causadas por interações entre o cátion dopante e os átomos polares de oxigênio do tipo éter²⁸. A adição de cátions Li⁺ na matriz do U-PEO₁₉₀₀ causou notáveis mudanças espectrais. Entre elas as novas bandas observadas em 1060 e 1195 cm⁻¹ atribuídas aos agregados de SO₃⁻ e ao ânion CF₃⁻, respectivamente, indicando a dissociação do sal na matriz OIH. O deslocamento acompanhado do decréscimo de intensidade na banda de 1108 a 1105 cm⁻¹ evidencia que os cátions Li⁺ interagem com os oxigênios O_{éter}²⁶.

Analisando a amostra dopada com Eu³⁺, é possível observar que a presença deste íon lantanídeo na matriz OIH tem como efeito mais relevante a presença de uma nova banda na região Amida (1800 – 1500 cm⁻¹)²⁹. A coordenação entre os íons Eu³⁺ e os átomos de oxigênio O_{carbonila} provenientes dos grupos ureia tem sido bastante investigada e até agora, bem aceita pelos pesquisadores²⁹. Modificações no espectro da região da Amida I (~1640 cm⁻¹) foram atribuídas à presença de cátions lantanídeos coordenados pelos grupos ureasil de materiais OIH³⁰.

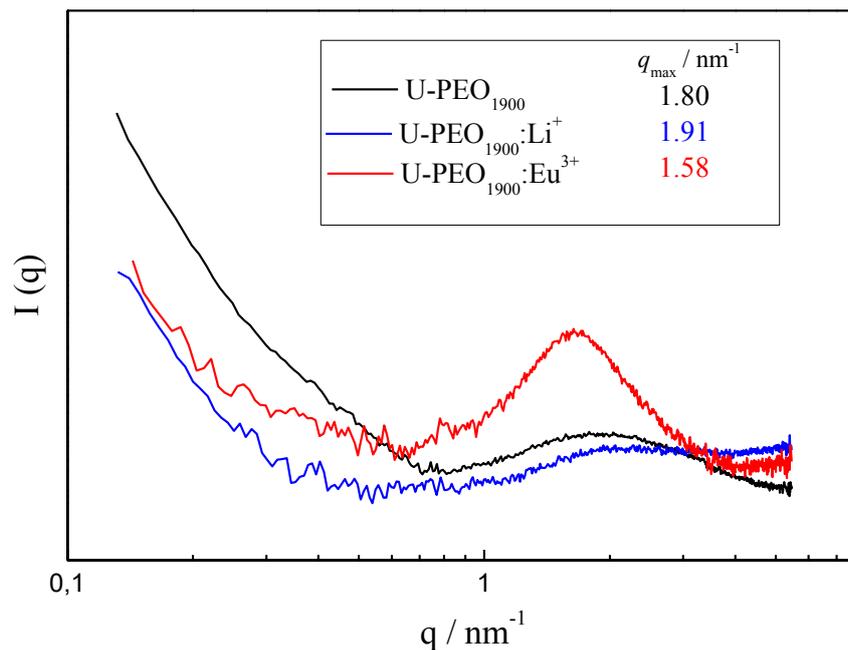
A **figura 11** mostra também mudanças significativas no espectro dos materiais OIH dopados tanto com Li⁺ quanto com Eu³⁺ em comparação ao espectro referente ao material não

dopado. Quimicamente, os íons Li^+ e Eu^{3+} diferem substancialmente em termos de densidade de carga e numero de coordenação. Estas características diferentes são responsáveis pelas mudanças no sito de coordenação reveladas pelas características espectrais.

4.1.2.2 Espalhamento de Raios-X à Baixo Ângulo (SAXS)

A **Figura 12** mostra as curvas de SAXS medidas em temperatura ambiente, apresentadas de forma $\log(I(q))$ vs $\log(q)$, onde $I(q)$ é a intensidade em função do vetor espalhamento (q). O SAXS é uma ferramenta útil que permite, dentro de outras informações, encontrar a distância de correlação entre centros espalhadores quando há um contraste de densidades eletrônicas entre as fases da amostra.

Figura 12: Curvas de SAXS a temperatura ambiente para as amostras de U-PEO_{1900} , $\text{U-PEO}_{1900} : \text{Li}^+$ e $\text{U-PEO}_{1900} : \text{Eu}^{3+}$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A curva de SAXS para as amostras U-PEO_{1900} , $\text{U-PEO}_{1900} : \text{Li}^+$ e $\text{U-PEO}_{1900} : \text{Eu}^{3+}$ apresentam um pico de correlação, cujos valores de $q_{\text{máx}}$ são 1,80, 1,91, 1,58 nm^{-1} , respectivamente. A partir destes valores é possível calcular a distância de correlação entre os centros de espalhadores por meio da equação:

$$d = \frac{2 \cdot \pi}{q_{m\acute{a}x}}$$

As distâncias obtidas para as amostras U-PEO₁₉₀₀, U-PEO₁₉₀₀ : Li⁺ e U-PEO₁₉₀₀ : Eu³⁺ foram: D = 3,49 nm, D_{Li} = 3,28 nm e D_{Eu} = 3,97, respectivamente

É possível observar que a presença dos íons dopantes na matriz geraram diferentes distancias de correlação entre os centros espalhadores e também diferentes intensidades nos picos. A ocorrência dos picos de correlação nas curvas para as amostras dopadas evidencia que a presença dos cátions não destrói a nanoestrutura da matriz. Como a matriz é constituída de uma fase orgânica, e uma fase inorgânica a base de sílica, existe um contraste de densidade eletrônica, que é evidenciado pela presença do pico de correlação. A curva referente a amostra dopada com Eu³⁺ apresenta um pico de correlação mais intenso e uma maior distância de correlação entre os centros espalhadores, quando comparada com a curva referente a amostra sem dopagem. Estas mudanças podem ser interpretadas como um aumento do contraste de densidade eletrônica entre a parte inorgânica e orgânica, sugerindo que os cátions Eu³⁺ estejam coordenados próximos à parte inorgânica. Já a curva referente as amostras dopadas com Li⁺ mostrou um efeito oposto, gerando um menor valor de distancia e uma menor intensidade do pico de correlação, permitindo afirmar que a presença dos íons Li⁺ produz um menor contraste entre as densidades eletrônicas das partes inorgânica e orgânica. A diminuição do contraste entre as fases, após a dopagem da matriz OIH com cátions Li⁺ sugere que estes íons estejam coordenados na cadeia polimérica da matriz híbrida.

4.1.3 Características Elétricas e Ópticas

Com o objetivo de entender melhor as propriedades elétricas e ópticas do material, foram realizadas medidas de espectroscopias de impedância e de foto-emissão para as amostras de U-PEO₁₉₀₀, U-PEO₁₉₀₀ : Li⁺ e U-PEO₁₉₀₀ : Eu³⁺.

4.1.3.1 Espectroscopia de Impedância

A condução iônica dos materiais híbridos U-PEO₁₉₀₀, U-PEO₁₉₀₀ : Li⁺, U-PEO₁₉₀₀ : Eu³⁺ foi estudada por espectroscopia de impedância, em temperatura ambiente, com o intuito de avaliar o efeito do metal dopante na condutividade iônica da matriz OIH do U-PEO₁₉₀₀. A espectroscopia de impedância consiste em submeter a amostra a uma tensão senoidal de baixa

amplitude e medir a corrente resultante desta perturbação. Na faixa de baixas amplitudes pode-se esperar um comportamento linear para o sistema e, neste caso, define-se a impedância Z^* pela razão entre a tensão e a corrente:

$$Z^*(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_{max}}{I_{max}} e^{-j\varphi} = |Z^*(\omega)| e^{-j\varphi} \quad (2)$$

onde φ é a diferença entre a tensão e a corrente, $j = \sqrt{-1}$ é o operador de um numero complexo, e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular da perturbação

A função $Z^*(\omega)$ é um numero complexo que pode ser representado em coordenadas cartesianas conforme a equação (3):

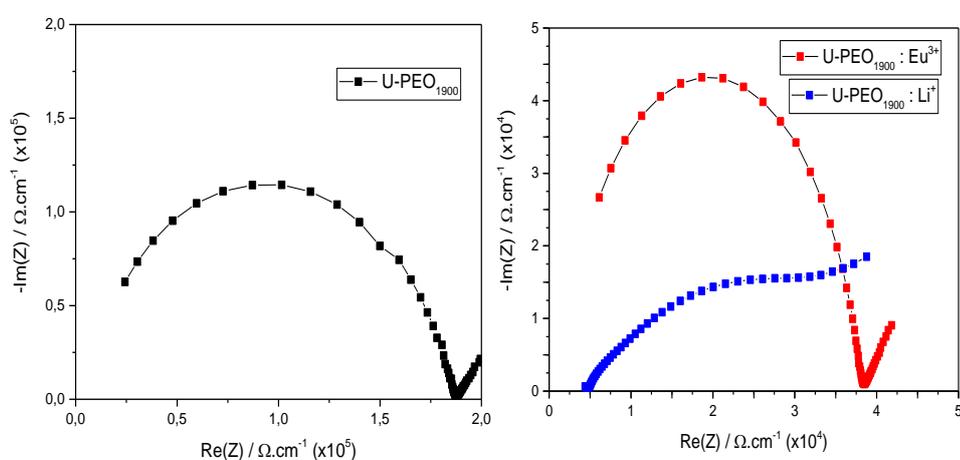
$$Z^*(\omega) = Re(Z^*) + jIm(Z^*) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (3)$$

onde, $Re(Z^*)$ é a parte real, $-Im(Z^*)$ a parte imaginaria da impedância $Z^*(\omega)$, j é o operador imaginário $\sqrt{-1}$, $\varphi = \arctg [Z''(\omega)/Z'(\omega)]$ definido como ângulo de fase entre a corrente e a tensão e $|Z^*(\omega)| = \{[Z'(\omega)]^2 + [Z''(\omega)]^2\}^{1/2}$ é o modulo quadrado da impedância. A função da impedância é comumente representada pelo diagrama de Nyquist na forma de $-Im(Z^*)$ vs $Re(Z^*)$, onde $-Im(Z^*)$ está relacionada com a capacitância do material enquanto que $Re(Z^*)$ é relacionada com a resistência elétrica. Com isso, torna-se possível o calculo da condutividade iônica (σ) destes materiais híbridos a partir das equações abaixo:

$$\rho = R.K; \quad \sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

onde (ρ) é o valor da resistividade. A Figura 13 mostra os diagramas de impedância de Nyquist das amostras, multiplicados pelos seus respectivos fatores geométricos (K).

Figura 13: Espectros de Impedância em temperatura ambiente para as amostras de U-PEO₁₉₀₀, U-PEO₁₉₀₀ : Li⁺ e U-PEO₁₉₀₀ : Eu³⁺.

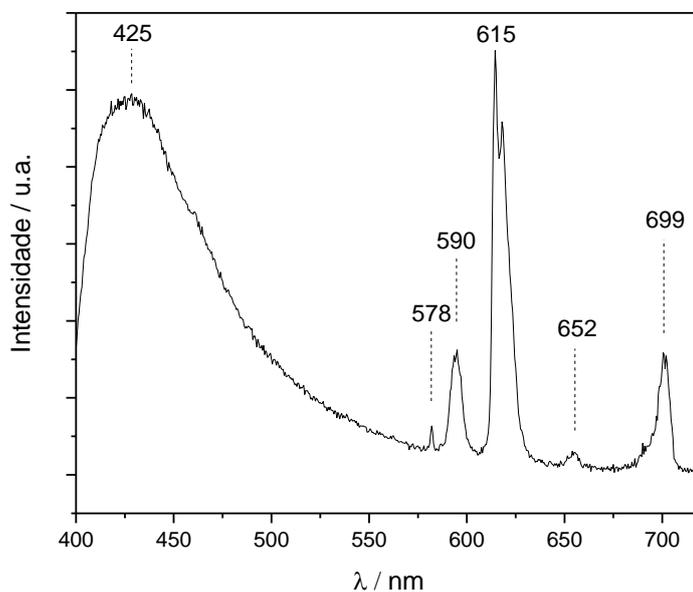


A análise das curvas de espectroscopia de impedância confirma que as amostras dopadas com cátions em sua matriz possuem maior condutividade do que a amostra sem dopagem, cuja condutividade é ($\sigma = 5,34 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$). Fazendo uma comparação entre a presença dos íons Li⁺ e Eu³⁺, pode-se afirmar que os íons Li⁺ proporcionam uma melhor condutividade ao material ($\sigma = 2,28 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) comparada à matriz dopada com cátions Eu³⁺ ($\sigma = 2,63 \cdot 10^{-5} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$). Este fato é explicado pela boa mobilidade iônica dos cátions Li⁺, que ocorre por meio dos sítios de coordenação O_{éter} assistida pelo movimento dos segmentos da cadeia do PEO. Este fenômeno proporciona um menor valor de resistividade específica do material, e por consequência, o aumento da condutividade comparada com as matrizes dopadas com íons Eu³⁺ e não dopadas³¹.

4.1.3.2 Espectroscopia Eletrônica de Fotoluminescência (PLS)

As propriedades fotoluminescentes, das amostras de U-PEO₁₉₀₀ : Eu³⁺ foram estudadas pelo registro dos espectros de emissão, sob excitação em 365 nm, à temperatura ambiente. A **Figura 14** apresenta o espectro de emissão obtido.

Figura 14: Espectro de Emissão da amostra de U-PEO₁₉₀₀ : Eu³⁺ sob excitação à 365nm em temperatura ambiente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foram observadas dois tipos de emissão: *i*) em 425nm, relacionada ao ligante orgânico sugerindo um processo de baixa transferência de energia, e *ii*) Emissões em $\lambda_{exc} > 425$ nm, representadas por linhas finas, atribuídas as transições eletrônicas do Eu³⁺ coordenado, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($J = 0-4$)³² localizados em 578, 590, 615, 652 e 699, respectivamente³³.

A banda larga, na região espectral referente ao verde-azul, é atribuída a convolução da emissão dos grupos NH das pontes de ureia e à emissão originada da recombinação do elétron-buraco nos domínios de silício da estrutura inorgânica³⁴, que já foi observado em matrizes não dopadas³⁵ de materiais híbridos orgânico-inorgânicos similares³⁶. Na região de $\lambda_{em} > 425$ nm, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, representa uma complexação do tipo desordenada, similar à observada em vidros de óxidos⁹³. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ corresponde ao dipolo magnético de paridade permitida, que é praticamente independente do ambiente químico³⁷. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, chamada de “hipersensível”, é uma transição de dipolo elétrico forçado, proibida pela regra de seleção de Laporte. Entretanto, esta transição se torna permitida quando o centro luminescente está coordenado por ligantes que não possuem centro de inversão, causando uma relaxação na regra. A presença desta transição, com a intensidade de emissão mais pronunciada dentre as transições observadas, indica que a coordenação do Eu³⁺ ocupa sítios de baixa simetria sem um centro de inversão. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, que possui baixa intensidade, também é proibida pelas regras de seleção e acontece de maneira forçada através dos dipolos elétricos²⁷. De uma maneira semelhante à transição “hipersensível” ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, a

linha de emissão observada em 699 nm, referente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, também é uma transição de dipolo elétrico que se passa de uma maneira forçada, como definido pelas regras de seleção, e seu valor de intensidade torna-se menor conforme a simetria do material aumenta.

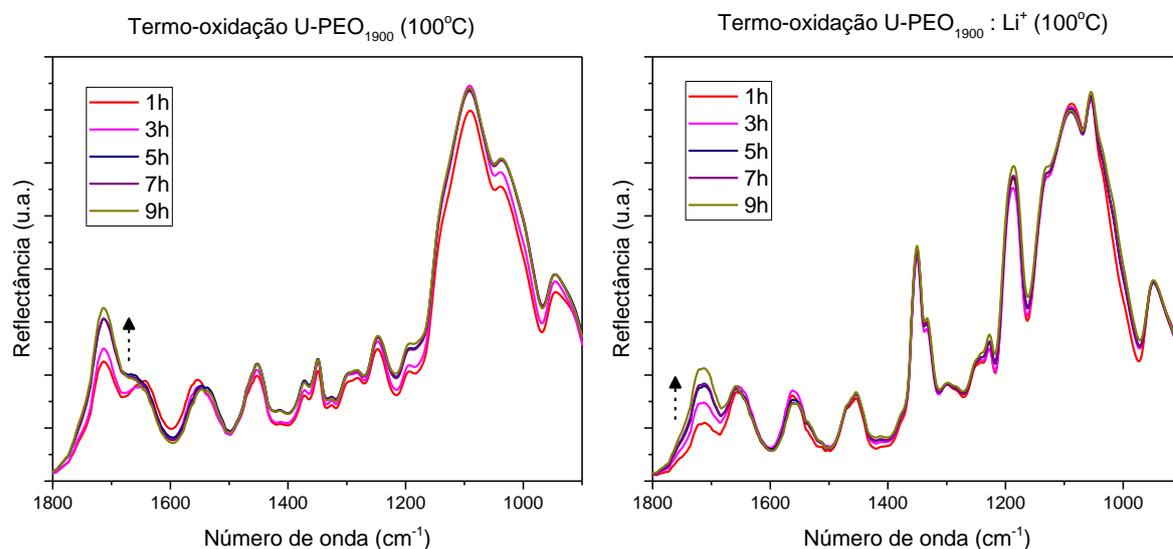
4.2 Termo-Oxidação

4.2.1 Efeito da Termo-Oxidação nas Características Estruturais

Para estudar os efeitos gerados pela termo-oxidação nas propriedades estruturais do material OIH, foram realizadas medidas de FTIR-ATR nas amostras submetidas a diferentes períodos de aquecimento a 100°C.

Como já foi discutido anteriormente, a presença de cada um dos cátions dopantes na matriz híbrida do U-PEO₁₉₀₀ resulta no aparecimento de diferentes contribuições no espectro de infravermelho, que são associados à variações nas vibrações entre as ligações dos grupos químicos onde estes íons estão coordenados. O objetivo desta segunda análise é avaliar as modificações nos padrões observados para cada uma das amostras geradas pelo processo de oxidação por exposição à temperaturas de 100°C em intervalos de tempo predeterminados. A **Figuras 15** mostra os espectros obtidos para as amostras de U-PEO₁₉₀₀, U-PEO₁₉₀₀ : Li⁺, nos intervalos de tempo de 1, 3, 5, 7 e 9 h.

Figura 15: Espectro de FTIR para as amostras de U-PEO₁₉₀₀ e U-PEO₁₉₀₀ : Li⁺ termo-oxidadas.

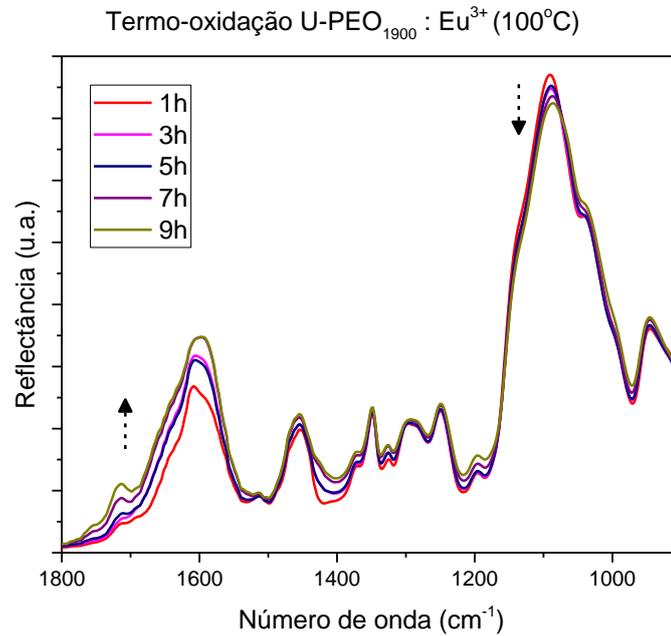


Fonte: Elaborado pelo autor.

As curvas referentes às amostras de U-PEO₁₉₀₀ sem dopagem e dopadas com Li⁺ apresentaram como principal mudança um aumento da intensidade da banda em 1720 cm⁻¹ indicativa da formação de produtos da termo-oxidação. Esta banda está localizada na região de vibração dos compostos carbonílicos, que são originados da cisão da cadeia polimérica e formação de grupos carbonílicos terminais e de éster macromoleculares³⁸.

As curvas de FTIR para as amostras de U-PEO₁₉₀₀ :Eu³⁺ termo-oxidadas apresentaram como principais mudanças, em relação as curvas das amostras não oxidadas, o aumento da intensidade das bandas presentes na região de 1720 cm⁻¹ e 1640 cm⁻¹. O evento ocorrido na região de 1720 cm⁻¹ é indicativo a formação dos produtos da termo-oxidação e se trata do mesmo fenômeno ocorrido nas amostras sem dopagem e dopadas com Li⁺. A evolução da banda localizada na região de 1640 cm⁻¹ é relacionada a coordenação dos cátions Eu³⁺ na matriz híbrida e a presença de grupos carbonílicos oriundos do rearranjo estrutural causado pela termo-oxidação. Os resultados referentes às amostras dopadas com Eu³⁺ são mostrados pela **Figura 16**.

Figura 16: Espectro de FTIR para as amostras de U-PEO₁₉₀₀ : Eu³⁺ termo-oxidadas.

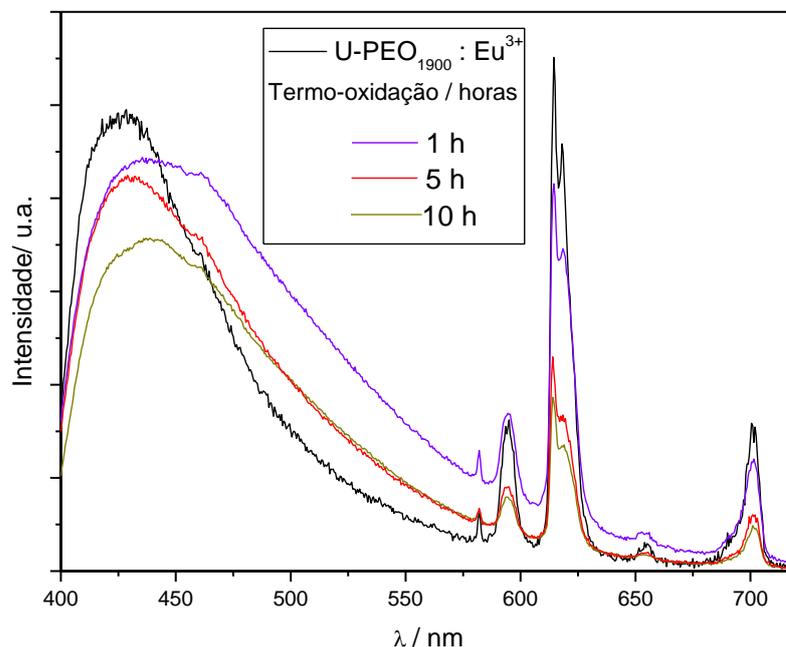


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2 Efeito da Termo-Oxidação nas Características Ópticas

Para estudar os efeitos gerados pela termo-oxidação nas propriedades ópticas do material OIH, foram realizadas medidas de PL nas amostras oxidadas. A fim de estudar o efeito da termo-oxidação nas propriedades luminescentes devido a presença dos íons Eu³⁺ coordenados nos sítios de O_{carbonil} da matriz híbrida, foram realizadas medidas de espectroscopia de foto-emissão para as amostras de U-PEO : Eu³⁺ submetidas a diferentes tempos de termo-oxidação. A **Figura 17** apresenta espectros de emissão onde podem ser observadas as modificações sofridas pela amostra.

Figura 17: Espectros de Emissão, em temperatura ambiente e sob excitação em 365nm, das amostras de U-PEO1900 : Eu³⁺ expostas a diferentes tempos de termo-oxidação



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o aumento do tempo de exposição das amostras à termo-oxidação pode ser observado uma diminuição da banda larga em 425 nm associada a uma possível cisão da ponte ureia que liga o grupo siloxano à parte orgânica do OIH. Além disso a diminuição da intensidade das linhas de emissão referentes as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ do Eu³⁺ coordenado é consequência da cisão da rede híbrida acompanhada pela perda da coordenação do Eu³⁺.

5 Conclusão

Por meio do método Sol-Gel foi possível sintetizar um material híbrido sólido, maleável e transparente, com propriedades elétricas e ópticas proporcionadas pela dopagem com os íons Li^+ e Eu^{3+} .

As técnicas de caracterização utilizadas possibilitaram o entendimento da estrutura do material, através da definição dos sítios polares da matriz híbrida onde cada um dos cátions se coordena. Sendo o $\text{O}_{\text{éter}}$ coordenado ao íons Li^+ e o $\text{O}_{\text{carbonil}}$ coordenado aos íons Eu^{3+} .

O estudo feito por espectroscopia de impedância e espectroscopia de foto-emissão levaram ao entendimento das propriedades ópticas e elétricas resultante da dopagem. A Espectroscopia de Impedância revelou um maior valor de condutividade iônica para as amostras dopadas com cátions Li^+ ($\sigma=2,28 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$), devido a facilidade de migração iônica deste cátion ao longo dos oxigênio tipo éter presente no segmentos da cadeia.

As medidas de Espectroscopia de fotoluminescência (PL) das amostras dopadas com cátions Eu^{3+} , revelou a presença de 5 picos de emissão relacionados às transições eletrônicas $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) do Eu^{3+} coordenado em $\lambda_{\text{em}} > 425 \text{ nm}$, bem como a presença de uma banda larga de emissão em 425 nm (região do azul) referente a emissão de grupos ureia e recombinação elétron-buraco.

A termo-oxidação produziu algumas modificações, tanto estruturais quanto nas propriedades ópticas. No que tange a parte estrutural, foi observada a formação de produtos da termo-oxidação, pela presença de uma nova banda em 1720 cm^{-1} , que aumenta em intensidade com o tempo de exposição ao calor. Com respeito às propriedades ópticas, a diminuição da PL esta associada a perdas na coordenação dos cátions Eu^{3+} com a matriz híbrida, reduzindo a eficiente transição interna de energia do ligante para o centro luminescente.

6 Perspectivas Futuras

- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por meio de análise de absorbância (FTIR) das amostras termo-oxidadas, com o objetivo de realizar uma investigação quantitativa a fim de compreender melhor os efeitos da termo-oxidação.
- Realização da Espectroscopia de impedância para as amostras termo-oxidadas.
- Realização de medidas de DSC para as amostras termo-oxidadas.
- Síntese e caracterização de amostras com dopagem combinada ($\text{Li}^+ + \text{Eu}^{3+}$).

7 Referências

1. HAGRMAN PJ, Hagrman D, Zubieta J. *Organic-Inorganic Hybrid Materials: From “Simple” Coordination Polymers to Organodiamine-Templated Molybdenum Oxides*. Vol 38.; 1999. doi:10.1002/(SICI)1521-3773(19990917)38:18<2638::AID-ANIE2638>3.0.CO;2-4.
2. JONINA M. Hand drawn seashells.
<http://www.thinkstockphotos.com/image/illustration-hand-drawn-seashells/465736366>.
3. GOMEZ-ROMERO P. Hybrid Organic–Inorganic Materials—In Search of Synergic Activity. *Adv Mater*. 2001;13(3):163-174. doi:10.1002/1521-4095(200102)13:3<163::AID-ADMA163>3.0.CO;2-U.
4. KIM KH, Park SY. Enhancing light-extraction efficiency of OLEDs with high- and low-refractive-index organic-inorganic hybrid materials. *Org Electron physics, Mater Appl*. 2016;36:103-112. doi:10.1016/j.orgel.2016.05.039.
5. KASHIF MK, Milhuisen RA, Nippe M, et al. Cobalt Polypyridyl Complexes as Transparent Solution-Processable Solid-State Charge Transport Materials. *Adv Energy Mater*. 2016;6(24):1-7. doi:10.1002/aenm.201600874.
6. PAN Y, Wang J, Sun C, Liu X, Zhang H. Fabrication of highly hydrophobic organic-inorganic hybrid magnetic polysulfone microcapsules: A lab-scale feasibility study for removal of oil and organic dyes from environmental aqueous samples. *J Hazard Mater*. 2016;309:65-76. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.02.004.
7. JIN W, Wang Q, Wu M, et al. Lanthanide-integrated supramolecular polymeric nanoassembly with multiple regulation characteristics for multidrug-resistant cancer therapy. *Biomaterials*. 2017;129:83-97. doi:10.1016/j.biomaterials.2017.03.020.
8. ZHAO H, Zhang T, Dai J, Jiang K, Fei T. Preparation of hydrophilic organic groups modified mesoporous silica materials and their humidity sensitive properties. *Sensors Actuators, B Chem*. 2017;240:681-688. doi:10.1016/j.snb.2016.09.030.
9. SCHMIDT S, Sallard S, Sheptyakov D, Nachtegaal M, Novák P, Villevieille C. Fe and Co methylene diphosphonates as conversion materials for Li-ion batteries. *J Power Sources*. 2017;342:879-885. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.12.090.
10. CHAKER JA. Correlações entre estrutura e propriedades de condução iônica em materiais híbridos siloxanopoli(propileno óxido), dopados com sais de sódio e potássio. 2004.
11. JOSÉ NM, Sanchez De Almeida Prado LA. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos:

- Preparação e algumas aplicações. *Quim Nova*. 2005;28(2):281-288.
doi:10.1590/S0100-40422005000200020.
12. BENVENUTTI E V., Moro CC, Costa TMH, Gallas MR. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. *Quim Nova*. 2009;32(7):1926-1933.
doi:10.1590/S0100-40422009000700039.
 13. GOMEZ-ROMERO P and CS. *Functional Hybrid Materials*. Weinheim: WILEY-VCH; 2004.
 14. JUDEINSTEIN P, Sanchez C. Hybrid organic/inorganic materials: a land of multidisciplinary. *J Mater Chem*. 1996;6(4):511. doi:10.1039/jm9960600511.
 15. PALÁCIO G. Transparent Ionic Conductors and Fluorescent Materials Based on PEO/PPO – Siloxane Hybrid Blends. 2017.
 16. ARMOND RASZ. Estudo de eletrólitos poliméricos a base de poliéter por espectroscopia Raman, análise térmica e condutividade iônica. *Adv Chem*. 1999;218.
 17. ANGELL, C. N., Liu, C., Sanchez E. Rubbery solid electrolytes with dominant cationic transport and high ambient conductivity. *Nature*. 1993;361. doi:10.1038/362137a0.
 18. MEZA-ROCHA AN, Speghini A, Bettinelli M, Caldiño U. Orange and reddish-orange light emitting phosphors: Sm³⁺ and Sm³⁺/Eu³⁺ doped zinc phosphate glasses. *J Lumin*. 2015;167:305-309. doi:10.1016/j.jlumin.2015.06.050.
 19. KICKELBICK G. *Introduction to Hybrid Materials*. Weinheim: WILEY-VCH; 2007.
 20. BRINKER, C.J.; Scherer GW. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: Academic Press; 1990.
 21. HIRATSUKA RS, Santilli CV, Pulcinelli SH. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Quim Nova*. 1995:171-180. doi:0100-4042.
 22. SANTILLI C V, Chiavacci LA, Lopes L, Pulcinelli SH, Oliveira AG. Controlled Drug Release from Ureasil - Polyether Hybrid Materials. *Chem Mater*. 2009;21(5):463-467. doi:10.1021/cm801899u.
 23. CAETANO BL, Guibert C, Fini R, et al. Magnetic hyperthermia-induced drug release from ureasil-PEO- γ -Fe₂O₃ nanocomposites. *RSC Adv*. 2016;6(68):63291-63295. doi:10.1039/C6RA08127D.
 24. MANRING LE. Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-Terminated Polymer. *Macromolecules*. 1989;22(6):2673-2677. doi:10.1021/ma00196a024.
 25. CARVALHO HWP, Suzana AF, Santilli CV, Pulcinelli SH. Structure and thermal behavior of PMMA-polysilsesquioxane organic-inorganic hybrids. *Polym Degrad*

- Stab.* 2014;104:112-119. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.031.
26. STRAWHECKER KE, Manias E. Crystallization behavior of poly(ethylene oxide) in the presence of Na⁺ montmorillonite fillers. *Chem Mater.* 2003;15(4):844-849. doi:10.1021/cm0212865.
 27. LUNSTROOT K, Driesen K, Nockemann P, et al. Luminescent ionogels based on europium-doped ionic liquids confined within silica-derived networks. *Chem Mater.* 2006;18(24):5711-5715. doi:10.1021/cm061704w.
 28. MORLAT S, Cezard N, Loubinoux B, Philippart JL, Gardette JL. Mechanisms of photooxidation of polyglycerol. *Polym Degrad Stab.* 2001;72(2):199-208. doi:10.1016/S0141-3910(00)00176-2.
 29. BERMUDEZ VZ, Sá Ferreira RA, Carlos LD, Molina C, Dahmouche K, Ribeiro SJL. Coordination of Eu³⁺ Ions in Siliceous Nanohybrids Containing Short Polyether Chains and Bridging Urea Cross-links. *J Phys Chem B.* 2001;105:3378-3386. doi:10.1021/jp002665t.
 30. CARLOS, L. D.; BERMUDEZ, V. Z.; FERREIRA RAS. Multi-wavelength europium-based hybrid phosphors. *J Non Cryst Solids.* 1999;247:203-208.
 31. LIANG B, Tang S, Jiang Q, et al. Preparation and characterization of PEO-PMMA polymer composite electrolytes doped with nano-Al₂O₃. *Electrochim Acta.* 2015;169:334-341. doi:10.1016/j.electacta.2015.04.039.
 32. BINNEMANS K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coord Chem Rev.* 2015;295:1-45. doi:10.1016/j.ccr.2015.02.015.
 33. LI L, Tang S, Lv X, Cai J, Wang C, Zhao X. A series of exceptionally robust luminescent coordination polymers based on a bipyridyldicarboxylate ligand and rare-earth-metal ions. *Eur J Inorg Chem.* 2013;(36):6111-6118. doi:10.1002/ejic.201301010.
 34. CARLOS LD, De Zea Bermudez V, Amaral VS, et al. Nanoscopic photoluminescence memory as a fingerprint of complexity in self-assembled alkyl/siloxane hybrids. *Adv Mater.* 2007;19(3):341-348. doi:10.1002/adma.200601435.
 35. NOBRE SS, Lima PP, Mafra L, et al. Energy transfer and emission quantum yields of organic-inorganic hybrids lacking metal activator centers. *J Phys Chem C.* 2007;111(8):3275-3284. doi:10.1021/jp0668448.
 36. NUNES SC, de Zea Bermudez V, Cybinska J, et al. Structure and photoluminescent features of di-amide cross-linked alkylene-siloxane hybrids. *J Mater Chem.* 2005;15(35-36):3876. doi:10.1039/b505372m.

37. WANG Y, Feng Y, Zhao H, Gan Q, Yu X. Luminescent organic-inorganic hybrid materials based on lanthanide containing ionic liquids and silylated β -diketone. *J Sol-Gel Sci Technol*. 2011;58(3):711-715. doi:10.1007/s10971-011-2450-7.
38. MORLAT-THÉRIAS S, Mailhot G, Gardette, J. L. Hassouna F. Influence of water on the photodegradation of poly(ethylene oxide). *Polym Degrad Stab*. 2007;92(11):2042-2050. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.07.016.