

UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

Ariane de França Mescoloto

**Preparação e caracterização de filmes híbridos orgânico-  
inorgânicos a base de derivados do politiofeno**

Araraquara  
2017

Ariane de França Mescoloto

**Preparação e caracterização de filmes híbridos orgânico-  
inorgânicos a base de derivados do politiofeno**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química, do Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dr. Sandra Helena Pulcinelli

Araraquara  
2017

## FICHA CATALOGRÁFICA

Mescoloto, Ariane de França

M578p                      Preparação e caracterização de filmes híbridos  
orgânico-inorgânicos a base de derivados do politiofeno / Ariane de  
França Mescoloto. – Araraquara : [s.n.], 2017

74 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química

Orientador: Sandra Helena Pulcinelli

1. Materiais. 2. Filmes finos. 3. Processo sol-gel. 4. Óxido de  
zinco. 5. Dióxido de titânio. I. Título.

## ARIANE DE FRANÇA MESCOLOTO

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química.

Araraquara, 20 de fevereiro de 2017.

### BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Sandra Helena Pulcinelli (Orientadora)  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. Marcelo Nalin  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Drª Rafaela Cristina Sanfelice  
Universidade Federal do Triângulo Mineiro / UFTM / Uberaba - MG

## *DEDICATÓRIA*

Dedico este trabalho aos meus pais:  
Jandira de França Pereira e Valdir  
Mescoloto.

## ***AGRADECIMENTOS***

Agradeço a Deus, primeiramente, pela dádiva da vida.

A minha família, especialmente aos meus pais, Jandira e Valdir, pelo amor e carinho, e por sempre me apoiarem e dar o suporte para que eu pudesse seguir em frente.

Aos meus amigos, que se tornaram uma segunda família em Araraquara, por estarem comigo sempre, nos bons e maus momentos, e por poder compartilhar mais essa fase da minha vida com eles.

À minha orientadora Prof. Dr. Sandra H. Pulcinelli pela dedicação, paciência, pelo conhecimento transmitido e por todo suporte.

Aos colegas do grupo (GFQM), por sempre estarem dispostos a me ajudar e a contribuir positivamente no meu trabalho.

Ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

À Seção da Pós-Graduação.

A comunidade do IQ, sempre solícita e disposta a ajudar, possibilitando um convívio agradável e prazeroso, tornando o instituto uma segunda casa para os que o frequentam.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente com essa etapa da minha vida, tornando o desafio mais fácil.

*“Desistir...*

*eu já pensei seriamente nisso, mas nunca me levei realmente a sério; é que tem mais chão nos meus olhos do que o cansaço nas minhas pernas, mais esperança nos meus passos, do que tristeza nos meus ombros, mais estrada no meu coração do que medo na minha cabeça.”*

*Cora Coralina*

## RESUMO

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos, constituídos pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, são homogêneos, apresentam propriedades diferenciadas que refletem a natureza química dos componentes pelos quais foram formados, e são utilizados em diversas aplicações tecnológicas como catalisadores, sensores eletroquímicos, dispositivos ópticos e revestimentos protetores. Este trabalho foi realizado em duas etapas. Primeiramente, foi realizada a síntese e caracterização de um copolímero derivado do politiofeno, P(HTcoAAT), contendo ácido 3-tiofeno-acético (AAT) e 3-hexiltiofeno (HT), sintetizado via copolimerização oxidativa com cloreto férrico e caracterizado químico-estruturalmente por FTIR e RMN  $^1\text{H}$  e termicamente por TG/DTG. Em seguida, foram preparados filmes híbridos via sol-gel por spin-coating utilizando três óxidos inorgânicos: óxido de silício, titânio e zinco, os quais foram caracterizados opticamente por Espectroscopia no UV-vis e Fluorescência, e morfologicamente por AFM e MEV, além das caracterizações já citadas anteriormente. Os resultados químico-estruturais obtidos comprovaram a eficiência da metodologia usada para a preparação do copolímero e dos híbridos, permitindo a obtenção de matérias com propriedades ópticas interessantes.

**Palavras-chave:** Precursores derivados do politiofeno. Filmes híbridos orgânico-inorgânicos. Sol-gel spin-coating.

## ABSTRACT

Organic-inorganic hybrid materials, formed from organic and inorganic compounds combination, present specific properties that reflect the chemical nature of each precursor compound, and are used for several technological application such as catalists, electrochemical sensors, optical devices and barrier films. This work comprehends two steps: first of all the synthesis of a copolymer derived from polythiophene, P(HTcoTAA) containing 3-thiophene acetic acid (TAA) and 3-hexylthiophene (HT), it was performed from oxidative copolymerization with ferric chloride, and resulting materials characterized by FTIR and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy and TG/DTG thermal analyses. Following hybrid films from silicium, titanium and zinc oxides were prepared by sol-gel spin-coating and had its optical and morphological characteristics evaluated by UV-vis and Fluorescence spectroscopy, and AFM and SEM microscopy, besides the other characterization before cited. The obtained chemical-structural results show that the used methodology was efficient to prepare both the copolymer and the hybrids, allowing to materials presenting striking optical properties.

**Keywords:** Polythiophene derived precursors. Organic-inorganic hybrid films. Sol-gel spin-coating.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - POLITIOFENO NÃO SUBSTITUÍDO.....	14
FIGURA 2 - TIPOS DE DERIVADOS DO POLITIOFENO.....	14
FIGURA 3 - ESQUEMA DO PROCESSO DE GELATINIZAÇÃO PARA SISTEMAS COLOIDAIIS (A) E POLIMÉRICOS (B).....	16
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE MATERIAIS HÍBRIDOS DE CLASSE I (A), CLASSE II (B) E CLASSE III (C) ONDE OS SÍMBOLOS BRANCOS REPRESENTAM A FASE INORGÂNICA E OS PRETOS REPRESENTAM A FASE ORGÂNICA (ADAPTADO DO ESTUDO DE BENVENUTTI). .....	17
FIGURA 5 - ESTRUTURA DO COPOLÍMERO POLI((3-HEXILTIOFENO)-CO-(ÁCIDO 3-TIOFENO- ACÉTICO)), P(HTcoAAT), DERIVADO DO POLITIOFENO.....	19
FIGURA 6 - MONÔMEROS DERIVADOS DO TIOFENO: (A) 3-HEXILTIOFENO; (B) ÁCIDO 3- TIOFENOACÉTICO. ....	24
FIGURA 7 - SISTEMA REACIONAL DESENVOLVIDO PARA A SÍNTESE DOS DERIVADOS DE POLITIOFENO EM ATMOSFERA INERTE DE N <sub>2</sub> .....	25
FIGURA 8 - CÂMARA SECA (GLOVE BOX) UTILIZADA PARA MANUSEIO DOS REAGENTES EM ATMOSFERA INERTE DE N <sub>2</sub> . FONTE: AUTORA .....	25
FIGURA 9 - SISTEMA DE DESTILAÇÃO MONTADO PARA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZNO. 28	
FIGURA 10 - EQUIPAMENTO SPINNER USADO NA PREPARAÇÃO DOS FILMES PELO MÉTODO SPIN COATING.....	30
FIGURA 11 - DIAGRAMA PARCIAL DE NÍVEIS DE ENERGIA DE UMA MOLÉCULA FOTOLUMINESCENTE.....	33
FIGURA 12 - DIAGRAMA REPRESENTATIVO DO MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA.....	34
FIGURA 13 - FTIR DO COPOLÍMERO E DOS MONÔMEROS, À ESQUERDA, E ESTRUTURA DO COPOLÍMERO, À DIREITA, COM SUAS BANDAS MAIS RELEVANTES DESTACADAS. ....	36
FIGURA 14 – ESTRUTURA E ESPECTRO DE RMN 1H DO COPOLÍMERO P(HTcoAAT) E DOS MONÔMEROS, COM OS SINAS MAIS RELEVANTES DESTACADOS. ....	37
FIGURA 15 - CURVAS TG E DTG DO COPOLÍMERO OBTIDO.....	38
FIGURA 16 - FOTOS DAS SOLUÇÕES HÍBRIDAS E DOS FILMES HÍBRIDOS OBTIDOS: (A) SiO <sub>2</sub> - P(HTcoAAT), (B) TiO <sub>2</sub> -P(HTcoAAT) E (C) ZnO-P(HTcoAAT). ....	40
FIGURA 17 - FOTOS DOS HÍBRIDOS: (A) SiO <sub>2</sub> -P(HTcoAAT), (B) TiO <sub>2</sub> -P(HTcoAAT) E (C) ZnO-P(HTcoAAT), APÓS 30 DIAS. ....	41
FIGURA 18 - FTIR DOS HÍBRIDOS DE SiO <sub>2</sub> -P(HTcoAAT), COM SUA ESTRUTURA PROPOSTA E AS PRINCIPAIS BANDAS DESTACADAS. ....	42
FIGURA 19 - FTIR DOS HÍBRIDOS DE TiO <sub>2</sub> -P(HTcoAAT), COM SUA ESTRUTURA PROPOSTA E AS PRINCIPAIS BANDAS DESTACADAS. ....	43
FIGURA 20 - FTIR DOS HÍBRIDOS DE ZnO-P(HTcoAAT), COM SUA ESTRUTURA PROPOSTA E AS PRINCIPAIS BANDAS DESTACADAS. ....	43
FIGURA 21 - RMN 1H DOS HÍBRIDOS DE SiO <sub>2</sub> -P(HTcoAAT), COM SUA ESTRUTURA PROPOSTA E OS PRINCIPAIS SINAIS DESTACADOS. ....	46

FIGURA 22 - RMN 1H DOS HÍBRIDOS DE TiO <sub>2</sub> -P(HTCOAAT), COM SUA ESTRUTURA PROPOSTA E OS PRINCIPAIS SINAIS DESTACADOS. ....	47
FIGURA 23 – RMN 1H DOS HÍBRIDOS DE ZNO-P(HTCOAAT), COM SUA ESTRUTURA PROPOSTA E OS PRINCIPAIS SINAIS DESTACADOS. ....	47
FIGURA 24 - CURVAS TG E DTA DOS HÍBRIDOS: (A) SiO <sub>2</sub> -P(HTCOAAT), (B) TiO <sub>2</sub> -P(HTCOAAT) E (C) ZNO-P(HTCOAAT). ....	49
FIGURA 25 - ESPECTRO UV-VIS DAS NANOPARTÍCULAS DE ZNO SINTETIZADAS. ....	51
FIGURA 26 - ESPECTROS UV-VIS PARA OS FILMES HÍBRIDOS: (A) SiO <sub>2</sub> -P(HTCOAAT), (B) TiO <sub>2</sub> -P(HTCOAAT) E (C) ZNO-P(HTCOAAT). ....	52
FIGURA 27 - FOTOS DAS SOLUÇÕES E DOS FILMES SOB LUZ UV: (A) SiO <sub>2</sub> -P(HTCOAAT), (B) TiO <sub>2</sub> -P(HTCOAAT) E (C) ZNO-P(HTCOAAT). ....	54
FIGURA 28 - ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA, À ESQUERDA, E DE FOTOEXCITAÇÃO, À DIREITA, DOS FILMES HÍBRIDOS: (A) SiO <sub>2</sub> -P(HTCOAAT), (B) TiO <sub>2</sub> -P(HTCOAAT) E (C) ZNO-P(HTCOAAT). ....	55
FIGURA 29 - ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA DOS FILMES HÍBRIDOS: (A) SiO <sub>2</sub> -P(HTCOAAT), (B) TiO <sub>2</sub> -P(HTCOAAT) E (C) ZNO-P(HTCOAAT). ....	57
FIGURA 30 - IMAGENS DE AFM DOS FILMES HÍBRIDOS DE 0, 25, 50 E 75% SiO <sub>2</sub> . ÁREAS USADAS DE 10MM X 10MM. ....	59
FIGURA 31 - IMAGENS DE AFM DOS FILMES HÍBRIDOS DE 0, 25, 50 E 75% TiO <sub>2</sub> . ÁREAS USADAS DE 10MM X 10MM. FONTE: AUTORA. ....	60
FIGURA 32 - IMAGENS DE AFM DOS FILMES HÍBRIDOS DE 0, 25, 50 E 75% ZNO. ÁREAS USADAS DE 10MM X 10MM. ....	61
FIGURA 33 - VALORES MÉDIOS DE RUGOSIDADE, CALCULADOS A PARTIR DOS DADOS DE AFM, PARA OS FILMES HÍBRIDOS: PRETO - SiO <sub>2</sub> -P(HTCOAAT), VERMELHO - TiO <sub>2</sub> -P(HTCOAAT) E AZUL - ZNO-P(HTCOAAT). ....	62
FIGURA 34 - IMAGENS DE MEV DOS FILMES HÍBRIDOS DE 0, 25 E 75% SiO <sub>2</sub> . ....	63
FIGURA 35 - IMAGENS DE MEV DOS FILMES HÍBRIDOS DE 0, 25 E 75% TiO <sub>2</sub> . ....	64
FIGURA 36 - IMAGENS DE MEV DOS FILMES HÍBRIDOS DE 0, 25 E 75% ZNO. ....	65
FIGURA 37 - ANÁLISE EDS DOS FILMES HÍBRIDOS: (A) SiO <sub>2</sub> -P(HTCOAAT), (B) TiO <sub>2</sub> -P(HTCOAAT) E (C) ZNO-P(HTCOAAT). ....	67

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PORCENTAGENS DE MONÔMEROS UTILIZADOS EM CADA REAÇÃO, SENDO HT: 3- HEXILTIOFENO E AAT: ÁCIDO 3-TIOFENOACÉTICO. ....	24
TABELA 2 - VOLUMES DE SOLUÇÕES ESTOQUE USADAS NO PREPARO DOS HÍBRIDOS SiO <sub>2</sub> - P(HTcoAAT).....	26
TABELA 3 - VOLUMES DE SOLUÇÕES ESTOQUE USADAS NO PREPARO DOS FILMES TiO <sub>2</sub> - P(HTcoAAT).....	27
TABELA 4 - VOLUMES DE SOLUÇÕES ESTOQUE USADAS NO PREPARO DOS FILMES ZnO- P(HTcoAAT).....	29
TABELA 5 - ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS OBSERVADAS NO FTIR APRESENTADO NA FIGURA 13, EM QUE $\nu_{AS}$ É A DEFORMAÇÃO AXIAL ASSIMÉTRICA, $\nu_S$ É A DEFORMAÇÃO AXIAL SIMÉTRICA E $\Delta$ É A DEFORMAÇÃO ANGULAR. ....	37
TABELA 6 - DADOS OBTIDOS PELA ANÁLISE TÉRMICA DO COPOLÍMERO. ....	38
TABELA 7 - ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS OBSERVADAS NOS ESPECTROS DE FTIR APRESENTADOS NAS FIGURAS 18, 19 E 20, EM QUE $\nu_{AS}$ É A DEFORMAÇÃO AXIAL ASSIMÉTRICA, $\nu_S$ É A DEFORMAÇÃO AXIAL SIMÉTRICA E $\Delta$ É A DEFORMAÇÃO ANGULAR. ....	44
TABELA 8 - RESUMO DOS DADOS OBTIDOS PELA ANÁLISE TÉRMICA DOS HÍBRIDOS. ....	50
TABELA 9 - COMPRIMENTOS DE ONDA DE MÁXIMA ABSORÇÃO ( $\lambda_{MÁXABS}$ ). ....	53

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAT – ácido 3-tiofeno acético

AFM – Microscopia de Força Atômica

$\text{CDCl}_3$  – clorofórmio deuterado

$\text{CHCl}_3$  – clorofórmio

DCC – N,N'-diciclohexilcarbodiimida

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

HT – 3-hexiltiofeno

P(HTcoAAT) – poli((3-hexiltiofeno)-co-(ácido 3-tiofeno acético))

P(HTcoELT) – poli((3-hexiltiofeno)-co-(3-etanoltiofeno))

PHT – poli(3-hexiltiofeno)

PT – politiofeno

RMN  $^1\text{H}$  – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

$\text{SiO}_2$  – óxido de silício / siloxano

TEOS – tetraetil ortossilicato

THF – tetrahidrofurano

$\text{TiO}_2$  – óxido de titânio / titânia

TMS – tetrametilsilano

TTIP – isopropóxido de titânio IV

UV-vis – Espectroscopia de Ultravioleta na faixa do visível

ZnO – óxido de zinco

## SUMÁRIO

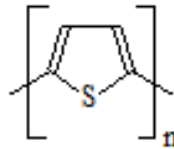
1	INTRODUÇÃO .....	14
1.1	Politiofeno e seus derivados .....	14
1.2	Materiais híbridos orgânico-inorgânicos .....	15
1.3	Híbridos orgânico-inorgânicos a partir de derivados do politiofeno .....	18
1.4	Óxidos inorgânicos metálicos .....	20
2	OBJETIVOS .....	23
3	METODOLOGIA .....	24
3.1	Procedimento experimental .....	24
3.1.1	<i>Síntese do Copolímero P(HTcoAAT)</i> .....	24
3.1.2	<i>Obtenção dos Precursores Híbridos Siloxano-Copolímero</i> .....	26
3.1.3	<i>Obtenção dos Precursores Híbridos Titânia-Copolímero</i> .....	27
3.1.4	<i>Obtenção dos Precursores Híbridos Óxido de Zinco-Copolímero</i> .....	28
3.2.1	<i>Obtenção dos Filmes Híbridos</i> .....	29
3.2	Técnicas de Caracterização .....	31
3.2.1	<i>Espectrometria na Região do Infravermelho (FTIR)</i> .....	31
3.2.2	<i>Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup>H)</i> .....	31
3.2.3	<i>Análise Térmica</i> .....	31
3.2.4	<i>Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-vis)</i> .....	32
3.2.5	<i>Espectroscopia de Reflectância Difusa</i> .....	32
3.2.6	<i>Espectroscopia de emissão (Fluorescência)</i> .....	32
3.2.7	<i>Microscopia de Força Atômica (AFM)</i> .....	33
3.2.8	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (FEG-MEV)</i> .....	34
3.2.8.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (MEV-EDS)</i> .....	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	36
4.1	Análises químico-estruturais do copolímero - P(HTcoAAT) .....	36
4.1.1	<i>FTIR do P(HTcoAAT)</i> .....	36
Fonte:	Autora .....	37
4.1.2	<i>RMN <sup>1</sup>H do P(HTcoAAT)</i> .....	37
4.2	Análise térmica do copolímero - P(HTcoAAT) .....	38

<b>4.3</b>	<b>Híbridos à base de politiofeno e óxidos metálicos.....</b>	<b>39</b>
<b>4.3.1</b>	<b><i>FTIR dos Híbridos</i> .....</b>	<b>42</b>
<b>4.3.2</b>	<b><i>RMN <sup>1</sup>H dos Híbridos</i> .....</b>	<b>46</b>
<b>4.3.3</b>	<b><i>Análise Térmica dos Híbridos</i> .....</b>	<b>48</b>
<b>4.3.4</b>	<b><i>Análise Ótica dos Híbridos</i> .....</b>	<b>51</b>
<b>4.3.4.1</b>	<b><i>Espectroscopia da suspensão de NP ZnO no UV-vis</i> .....</b>	<b>51</b>
<b>4.3.4.2</b>	<b><i>Espectroscopia dos Híbridos no UV-vis</i> .....</b>	<b>52</b>
<b>4.3.4.3</b>	<b><i>Fotoluminescência de emissão e excitação</i> .....</b>	<b>54</b>
<b>4.3.4.4</b>	<b><i>Espectroscopia de Reflectância Difusa</i> .....</b>	<b>56</b>
<b>4.3.5</b>	<b><i>AFM</i>.....</b>	<b>58</b>
<b>4.3.6</b>	<b><i>MEV</i>.....</b>	<b>62</b>
<b>4.3.7</b>	<b><i>MEV-EDS</i> .....</b>	<b>66</b>
<b>5</b>	<b>POSSÍVEIS APLICAÇÕES .....</b>	<b>68</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>69</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>71</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Polítiofeno e seus derivados

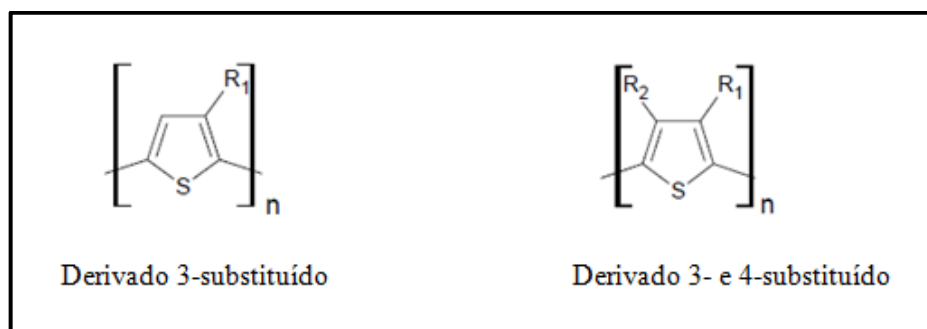
O polítiofeno (PT) e seus derivados, resultantes da polimerização do anel tiofênico, constituem uma classe de polímeros conjugados, que são polímeros formados por cadeias contendo duplas ligações C=C conjugadas. Eles apresentam propriedades de luminescência e cromismo, sendo esta última mais pronunciada nestes materiais do que em outros polímeros conjugados (1). A Figura 1 apresenta uma representação do polítiofeno não substituído.



**Figura 1 - Polítiofeno não substituído.**

Fonte: Autora

A característica que torna estes compostos mais atrativos é a facilidade de obtenção de diferentes derivados com diferentes afinidades químicas. Estes derivados podem ser obtidos pela substituição dos hidrogênios nas posições 3- e/ou 4- do anel tiofênico por cadeias laterais de interesse, como observado na Figura 2. O resultado dessas substituições é a obtenção de materiais com propriedades químicas, óticas e elétricas diferenciadas, devido à junção das propriedades da cadeia conjugada com as dos substituintes (1).



**Figura 2 - Tipos de derivados do polítiofeno.**

Fonte: Adaptado de Gonçalves, V. C. (1).

A obtenção de materiais poliméricos derivados do polítiofeno pode ser feita a partir de dois métodos de polimerização: eletroquímica e química. A primeira é caracterizada pela formação de oligômeros de estrutura definida, mas com baixo rendimento e solubilidade. Por

isso, a necessidade de aperfeiçoar as técnicas de polimerização e de obtenção de derivados solúveis do tiofeno levou ao desenvolvimento dos métodos químicos de polimerização (2).

Atualmente são conhecidos vários métodos químicos dentre os quais destaca-se o sugerido por Sugimoto, em 1986. Este método consiste na polimerização oxidativa de tiofenos 3-substituídos, na qual o monômero e um haleto metálico, como o cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), são misturados em clorofórmio na temperatura ambiente, na proporção de 1:4 em mol, respectivamente (3).

Os polímeros obtidos a partir desta reação são caracterizados pela solubilidade em solventes orgânicos comuns e massas molares médias maiores do que as obtidas na polimerização eletroquímica (3), porém é observada uma conversão incompleta do monômero, o que resulta em baixo rendimento reacional (4,5). Esta observação levou os pesquisadores a estudar o uso de diferentes solventes ou misturas de solventes e métodos de adição dos mesmos com o objetivo de aumentar o rendimento.

Os melhores resultados foram obtidos para a polimerização oxidativa utilizando a precipitação *in situ* de  $\text{FeCl}_3$  a partir de uma mistura de solvente/ não-solvente ( $\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{CCl}_4$ ), onde além do aumento da conversão monomérica, também foi verificada uma maior solubilidade do produto final do que os obtidos para a polimerização usando uma suspensão de  $\text{FeCl}_3$  em clorofórmio. Este método é uma modificação do método de Sugimoto, e é o procedimento utilizado neste trabalho, baseado no modelo proposto por Fraleone-Morgera *et al.*(4,5).

A compreensão do mecanismo da reação de polimerização oxidativa seria uma forma de melhorar as características de seus produtos, no entanto a descrição do mecanismo ainda é controversa, podendo ser vista a partir de três vias possíveis: radicalar (3), catiônica (6) e catiônica-radicalar (7), sendo esta última a mais aceita atualmente.

## 1.2 Materiais híbridos orgânico-inorgânicos

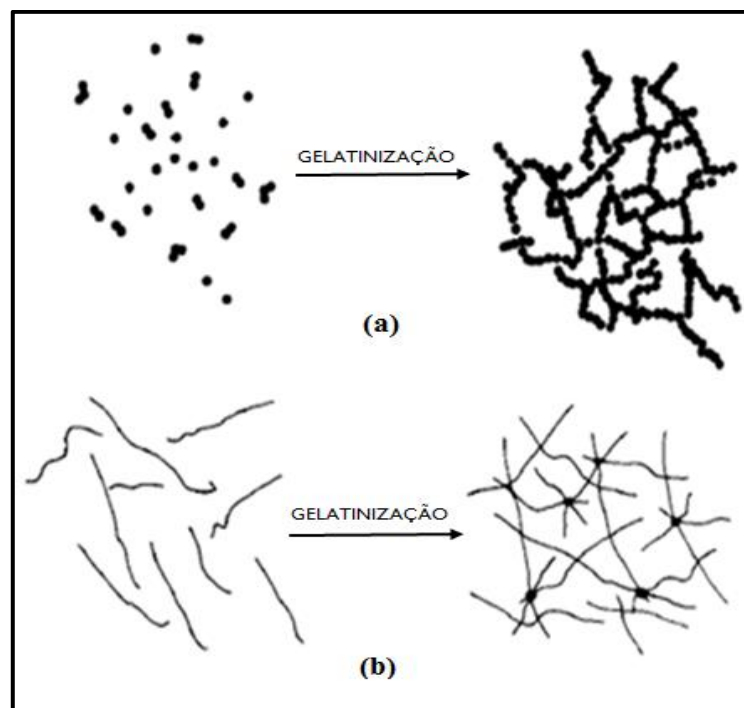
O desenvolvimento de novos materiais com desempenho e propriedades otimizadas para aplicações inovadoras e para o aperfeiçoamento de materiais já existentes é um desafio e um estímulo à evolução científica (8). Atualmente há a possibilidade de combinar em nível molecular ou nanométrico os componentes orgânico e inorgânico dos materiais, resultando em novos materiais conhecidos como híbridos orgânico-inorgânicos (9). Estes materiais têm sido

usados em diversas aplicações incluindo células solares, sensores de gás, dispositivos óptico-eletrônicos e fotocatalise (10).

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos combinam as propriedades físico-químicas de seus constituintes de forma sinérgica, permitindo obter novas propriedades, que resultam da combinação de seus componentes devido ao tamanho reduzido dos domínios que os compõem (11,12).

Para alcançar esse nível reduzido de dispersão, um método de síntese utilizado é o método sol-gel, que envolve a formação de uma rede polimérica inorgânica, a partir de reações de hidrólise e condensação a temperaturas próximas da ambiente, culminando na transição de um líquido viscoso para um sólido elástico. Os reagentes precursores orgânico e inorgânico são geralmente polímeros e alcóxidos metálicos (9).

Durante o processo sol-gel as reações de hidrólise e condensação levam à formação de um estado sol contendo cadeias de dimensões coloidais. A agregação destas cadeias promovida pelas reações de condensação favorece a conectividade entre as unidades de dimensões coloidais, formando uma rede tridimensional sólida entrelaçada macroscopicamente contendo a fase líquida aprisionada em seus interstícios, conhecida como o estado gel (9,13). O esquema para o processo de gelatinização, tanto para sistemas coloidais como poliméricos, está representado na Figura 3 (14).



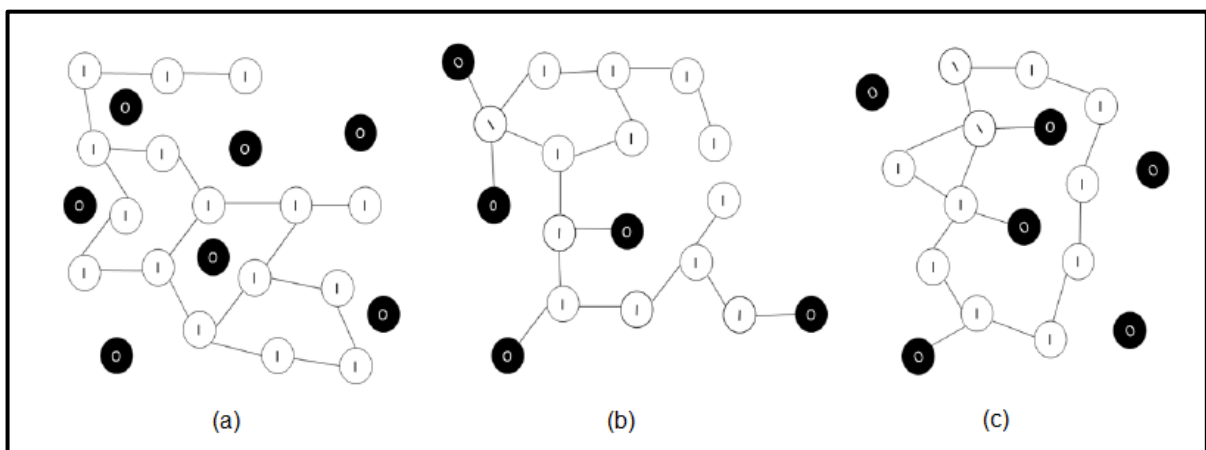
**Figura 3 - Esquema do processo de gelatinização para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b).**

Fonte: Adaptado de Hiratuska *et al* (14).

A escolha do método de obtenção do híbrido orgânico-inorgânico depende da natureza do material e da aplicação a que este se destina. Geralmente, o propósito dessas reações de hibridização é a obtenção de novos materiais com propriedades superiores às da matriz inorgânica precursora. Dessa forma, é possível a combinação das vantagens da fase inorgânica, como alta estabilidade térmica e mecânica, resistência a solventes e ácidos, com aquelas do grupo orgânico, como elasticidade, flexibilidade e alta processabilidade. O material sintetizado é, então, capaz de interagir com diversas espécies como íons, complexos metálicos, enzimas, proteínas, entre outras (15).

As características finais do material híbrido dependem das variáveis utilizadas no processo sol-gel, tais como: tipo de precursor, tempo e temperatura de reação, natureza do catalisador, concentração dos reagentes, entre outros. Assim, materiais híbridos com propriedades diferentes podem ser obtidos pela simples adequação das variáveis utilizadas em seu preparo.

Esses materiais híbridos podem ser classificados de acordo com o tipo de interação química entre seus componentes. Os híbridos de Classe I são constituídos por fases interligadas por ligações de Hidrogênio, de van der Waals e interações eletrostáticas fracas, enquanto os de Classe II são aqueles nos quais as fases orgânica e inorgânica estão ligadas por ligações covalentes, iônicas ou ligações de coordenação (8,11,14). Ainda há uma terceira classe de híbridos, os de Classe III, onde as classes I e II coexistem. Essas classes de materiais híbridos estão esquematizadas na Figura 4 (16).



**Figura 4 - Representação esquemática de materiais híbridos de Classe I (a), Classe II (b) e Classe III (c) onde os símbolos brancos representam a fase inorgânica e os pretos representam a fase orgânica (adaptado do estudo de Benvenuti).**

Fonte: Oshiro Junior *et al* (16).

Há inúmeras combinações possíveis de materiais orgânicos e inorgânicos, o que torna este estudo um ramo da ciência dos materiais em constante expansão. Assim, estudos conduzidos nesta área têm como objetivos a exploração de novas metodologias de síntese, a combinação de diferentes materiais orgânicos e inorgânicos e a funcionalização dos materiais híbridos obtidos.

### 1.3 Híbridos orgânico-inorgânicos a partir de derivados do politiofeno

A síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos a partir de derivados do politiofeno despontou nos últimos anos como uma alternativa promissora para a melhora das propriedades dos dispositivos ótico-eletrônicos, visando a otimização destes de acordo com as características do polímero e da fração inorgânica, ou seja, aliando a boa condutividade do polímero somada à atividade eletroquímica do cluster inorgânico (1).

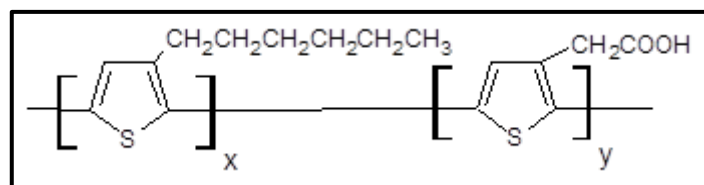
Barkade *et al.* (17) sintetizou partículas nano-híbridas de politiofeno revestido de SnO<sub>2</sub> por polimerização oxidativa *in situ* assistida por ultrassom. Experimentos de referência também foram realizados na ausência de ultrassom para ilustrar claramente o efeito da irradiação ultrassônica. Resultados de FTIR mostraram alargamento e deslocamento dos picos para números de onda menores, sugerindo melhor conjugação e interações químicas entre PT e partículas de SnO<sub>2</sub>. Devido à forte interação sinérgica entre as nanopartículas de SnO<sub>2</sub> e o PT, este nanocompósito híbrido tem potencial de aplicação como sensores químicos; os sensores de híbridos PT/SnO<sub>2</sub> poderiam detectar o gás liquefeito de petróleo (LPG) com elevada sensibilidade à temperatura ambiente (17).

Em outro trabalho, Clément *et al.* (18) sintetizou materiais híbridos de polímeros conjugados, especialmente politiofeno/sílica, onde o politiofeno está disperso na matriz inorgânica. Eles descrevem a síntese e caracterização de materiais híbridos orgânico-inorgânicos como filmes altamente transparentes contendo unidades de politiofeno iônico regiorregulares. Constatam que a forte interação iônica entre os grupos laterais catiônicos imidazólio e porções silanol protonadas geradas na reação sol-gel, resultam na formação de compósitos homogêneos, sem destruir a estrutura conjugada do polímero, sendo que o comprimento da conjugação é preservado apesar da interação forte. Além disso, estes polímeros iônicos apresentam excelente solubilidade em água, de forma que o uso de solvente miscível em água permitirá a preparação de uma grande variedade de polímeros condutores. Como os politiofenos são essencialmente insolúveis em água, a introdução de um grupo

iônico permite aumentar sua solubilidade em meio aquoso, um requisito para a química sol-gel (18).

Ainda vale destacar o trabalho realizado por Khatamian *et al.* (10), em que nanocompósitos híbridos de politiofeno e nanopartículas de óxido de zinco, PT/NP ZnO, foram preparados por polimerização oxidativa, variando a porcentagem de PT, buscando melhorar a atividade fotocatalítica do material sob luz visível. A atividade fotocatalítica dos compósitos foi avaliada por fotodegradação de laranja de metila em solução aquosa sob luz visível (lâmpada LED 9W) e sob a luz do sol. A investigação fotocatalítica mostrou que os compósitos com maiores porcentagens de PT apresentaram melhora na atividade de fotodegradação, devido à alta capacidade de adsorção, quando comparados com os compósitos com menores frações de PT, que não apresentaram melhora significativa na atividade fotocatalítica (10).

Recentemente, filmes híbridos com derivados do politiofeno, foram preparados no Grupo de Físico-Química de Materiais do Instituto de Química, UNESP, Araraquara, a partir de dois tipos de derivados do politiofeno: o poli(3-hexiltiofeno), PHT, e o copolímero poli((3-hexiltiofeno)-co-(3-etanoltiofeno)), P(HTcoELT) (1). Entretanto, a ausência de grupos polares na cadeia lateral do PHT e a baixa proporção molar de unidades polares (ELT) no P(HTcoELT) levaram a obtenção de filmes aparentemente homogêneos, mas com separação de fase em escala nanométrica, o que compromete a eficiência dos dispositivos preparados a partir de tais materiais. Buscando a melhor compatibilidade entre as fases orgânica e inorgânica, isto é, a ausência de separação entre estas fases, foi proposto a síntese de um copolímero derivado do politiofeno, o poli((3-hexiltiofeno)-co-(ácido 3-tiofeno-acético)), P(HTcoAAT) (Figura 4) (19).



**Figura 5 - Estrutura do copolímero poli((3-hexiltiofeno)-co-(ácido 3-tiofeno-acético)), P(HTcoAAT), derivado do politiofeno.**

Fonte: Autora.

Dentre os copolímeros sintetizados o que se mostrou mais solúvel em clorofórmio foi o 75% HT - 25% AAT, % em mol, o qual foi utilizado para o preparo dos híbridos siloxano-politiofeno, titânia-politiofeno e óxido de zinco-politiofeno. Tais filmes poderão ser

explorados como dispositivos ótico-eletrônicos, como sensores químicos, revestimentos fotoprotetores e anticorrosivos.

## 1.4 Óxidos inorgânicos metálicos

Alguns óxidos metálicos vêm sendo amplamente explorados e usados como fase inorgânica em híbridos orgânico-inorgânicos devido às suas propriedades como alta estabilidade térmica e mecânica. Dentre eles destacam-se os estudados neste trabalho:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ .

### 1.4.1 Dióxido de silício, $\text{SiO}_2$

O dióxido de silício dá origem aos silanos organofuncionais, que são produtos híbridos orgânico-inorgânicos historicamente usados como agentes de acoplamento para a adesão entre materiais orgânicos e inorgânicos, tais como os compósitos poliméricos reforçados com fibra de vidro. Filmes à base de sílica obtidos pelo processo sol-gel encontram muitas aplicações práticas devido à sua baixa temperatura de preparação, processamento barato, e adequabilidade para obter películas homogêneas em substratos de grande área (20).

Dentre suas principais características estão a facilidade em arquitetar as propriedades finais dos materiais, como tamanho e forma de partículas, volume e distribuição de tamanho de poros. Além disso, são biocompatíveis e de baixa citotoxicidade (21-23). Um exemplo desses materiais são os híbridos siloxano-poliéter, que possuem propriedades óticas e mecânicas superiores aos poliéteres puros (24). Nestes híbridos, os nanodomínios de siloxano atuam como pontos de reticulação das cadeias poliméricas do poliéter, o que dá origem a uma rede tridimensional. A associação das propriedades dos poliéteres com aquelas do siloxano permite a obtenção de materiais com alta resistência mecânica, transparência e flexibilidade. Além disto, o processo sol-gel usado na obtenção desses híbridos permite preparar filmes transparentes de espessuras variadas, sem alterar a biocompatibilidade inerente aos poliéteres (25).

Atualmente vários sistemas híbridos contendo sílica/ $\text{TiO}_2$  foram reportados na literatura, valorizando vantagens da sílica, como alta área superficial, e possível aumento da atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ . Nesta área, Datye *et al.* (26) reportou o recobrimento de sílica com  $\text{TiO}_2$  para aplicação na desidratação de 2-propanol. Sistemas desse tipo podem ser

preparados pelo processo sol-gel, através do recobrimento de sílica de Stöber (27) com uma ou mais camadas de  $\text{TiO}_2$ . Tal método de recobrimento baseia-se na hidrólise e condensação de um precursor silicato, geralmente TEOS, que conduz à formação de partículas de sílica nanométricas, com alto controle de tamanho e dispersividade (28).

#### **1.4.2 Dióxido de titânio, $\text{TiO}_2$**

O dióxido de titânio, também denominado de titânia, tem sido amplamente utilizado como um receptor de elétrons na fabricação de células fotovoltaicas poliméricas, pois é um material seguro, barato e estável do ponto de vista ambiental. Além disso, a titânia pode ser obtida sob várias formas, tais como esferas, tubos e barras, o que otimiza o transporte de carga e o comportamento de agregação em misturas com polímeros (29).

O  $\text{TiO}_2$  pode cristalizar-se em diferentes estruturas cristalinas, sendo o rutilo a fase mais estável do ponto de vista termodinâmico. Em temperaturas próximas à ambiente existe somente uma pequena diferença de energia livre entre o rutilo e as fases metaestáveis anatásio e broquita. Devido às suas propriedades físico-químicas que combinam dureza, inércia química e atividade óptico-eletrônica, a titânia cristalina é um material extremamente atrativo para uma grande variedade de aplicações que exigem alta área superficial, porosidade e pureza (30).

As aplicações de dióxido de titânio coloidal ou na forma de filmes finos são diversas, incluindo dispositivos fotovoltaicos, eletrocromicos, eletroluminescentes e como catalisadores. As aplicações óticas dos filmes de rutilo estão associadas à excelente transparência na região do visível, elevado índice de refração e alta estabilidade química, o que é muito interessante para o uso em filtros de interferência dielétrica, espelhos multicamadas e revestimentos anti-reflexivos (30).

Em eletrônica as aplicações estão associadas a elevada constante dielétrica e alta resistividade, o que tem sido explorado na fabricação de capacitores multicamadas e em dispositivos fotoeletrônicos. Além disso, o rutilo é um material biocompatível muito utilizado como filme em vários tipos de próteses e como barreira de proteção anticorrosiva, onde é necessário obter um filme bastante denso. Outra importante aplicação dos óxidos de titânio é como revestimento de laser de estado sólido ou moduladores. Para isso é necessária uma camada anti-refletiva que evite o dano catastrófico do espelho óptico pelo calor (30).

### 1.4.3 Óxido de zinco, ZnO

O óxido de zinco é um composto II-IV semiconductor cuja maior vantagem é absorver uma larga região do UV, comparado ao  $\text{TiO}_2$ . Entretanto, a ocorrência de fotocorrosão e a susceptibilidade do ZnO a dissolução em valores de pH extremos, limitam sua aplicação. Por outro lado, tanto o ZnO quanto o  $\text{TiO}_2$  só podem ser excitados sob radiação UV. Além disso, muitos estudos têm sido realizados para a modificação da superfície destes óxidos, a fim de produzir fotocatalisadores altamente ativos sob luz visível. Combinações de semiconductor fotocatalítico e polímero conjugado absorvem mais, não somente UV, mas também luz visível, devido ao alto coeficiente de absorção destes polímeros na parte visível do espectro (10).

Além disso, o ZnO possui uma diversidade morfológica superior a de qualquer outro nanomaterial inorgânico sintético, o que atrai muito interesse científico e tecnológico. Como as propriedades de ZnO são fortemente dependentes de sua estrutura e morfologia, elas são classificadas segundo o tamanho, orientação e densidade de cristal (31).

As aplicações do ZnO são diversas, como é considerado um material fotônico possui grande aplicabilidade para dispositivos no UV, tais como diodos e pilhas solares, também pode ser usado na elaboração de dispositivos mais avançados, devido a suas funções ópticas, como na fabricação de transistores de filme fino transparente, onde uma camada de proteção à exposição de luz é desnecessária, visto que transistores a base de ZnO são insensíveis à luz visível (31).

## 2 OBJETIVOS

### Objetivo Geral

Preparar e caracterizar materiais híbridos orgânico-inorgânicos a partir de derivados do politiofeno e óxidos inorgânicos metálicos.

### Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar o copolímero derivado do politiofeno;
- Estabelecer as condições de preparo dos diferentes híbridos pelo método sol-gel;
- Compreender as estruturas físico-químicas e as propriedades ópticas, térmicas e morfológicas dos novos materiais sintetizados associando-as a suas possíveis aplicações.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Procedimento experimental

##### 3.1.1 Síntese do Copolímero P(HTcoAAT)

Dois monômeros derivados do tiofeno foram utilizados para a obtenção do copolímero: o 3-hexiltiofeno (HT) e o ácido 3-tiofenoacético (AAT), obtidos comercialmente, cujas estruturas estão apresentadas na Figura 6.

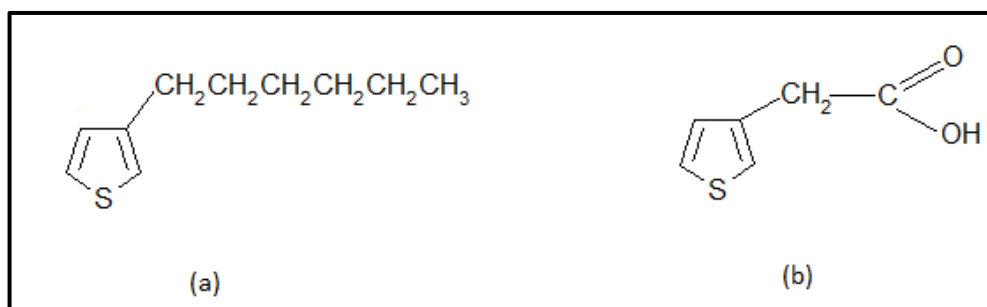


Figura 6 - Monômeros derivados do tiofeno: (a) 3-hexiltiofeno; (b) ácido 3-tiofenoacético.  
Fonte: Goncalves, V. C. (1).

Constatou-se, em estudo anterior (19), que o copolímero que apresentou maior solubilidade em clorofórmio foi aquele contendo 75% de HT e 25% de AAT (% em mol), por isso esta proporção foi usada nas reações de copolimerização, cujas informações estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Porcentagens de monômeros utilizados em cada reação, sendo HT: 3-hexiltiofeno e AAT: ácido 3-tiofenoacético.

Nomenclatura da reação de polimerização	Porcentagem molar dos monômeros		Volume e Massa dos Monômeros	
	HT	AAT	Volume do HT ( $\mu\text{L}$ )	Massa do AAT (mg)
P(HTcoAAT)	75	25	405	25

Fonte: Autora

As quantidades dos monômeros apresentadas na Tabela 1 foram colocadas dentro do sistema reacional apresentado na Figura 7, desenvolvido por Gonçalves, V. C. (1), para este tipo de reação. Esses monômeros foram dissolvidos em 4,6 mL de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  e a essa solução foram adicionados 12 mmol (1,97 g) de  $\text{FeCl}_3$  sólido. Depois que o  $\text{FeCl}_3$  foi solubilizado, 30

mL de  $\text{CHCl}_3$  foram adicionados sobre a mistura e a reação foi agitada magneticamente por 4 horas, sendo que na primeira hora, foi deixado passar fluxo de nitrogênio pelo sistema.

Toda a manipulação dos reagentes utilizados nas reações foi sempre realizada sob atmosfera inerte de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) com o auxílio de uma câmara seca (“*glove box*”), apresentada na Figura 8.



**Figura 7 - Sistema reacional desenvolvido para a síntese dos derivados de politiofeno em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ .**

Fonte: Goncalves, V. C. (1).



**Figura 8 - Câmara Seca (Glove box) utilizada para manuseio dos reagentes em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ .**

Fonte: Autora

Ao final da reação, o produto foi adicionado a 500 mL de metanol, sendo deixado em repouso por 24 horas para promover a precipitação do copolímero. O precipitado então foi filtrado e lavado com aproximadamente 100 mL de metanol para a remoção dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  livres remanescentes. Posteriormente, o produto reacional na forma de pó foi colocado em dessecador até a completa secagem para prosseguir com as caracterizações químico-estruturais (FTIR e RMN  $^1\text{H}$ ) e térmicas (TG-DTG).

### 3.1.2 Obtenção dos Precursores Híbridos Siloxano-Copolímero

O procedimento utilizado no preparo das soluções de siloxano-copolímero, SiO<sub>2</sub>-P(HTcoAAT), foi desenvolvido pela Dra. Vanessa C. Gonçalves como parte das atividades do projeto “Síntese e caracterização de materiais híbridos contendo derivados do politiofeno para a utilização em sensores” (1) onde, inicialmente preparam-se soluções estoques do copolímero e tetraetil ortossilicato (TEOS), conforme descrito a seguir:

- I. Solução de Copolímero: Dissolve-se o P(HTcoAAT) (300mg) em clorofórmio seco (200 mL), sob agitação magnética por 24 horas; após esse período as frações insolúveis do copolímero são removidas por filtração. A solução restante é rotoevaporada até restar aproximadamente 5 mL e, então, determina-se a sua concentração. No caso, obteve-se uma concentração de 19,33 mg/mL.
- II. Solução de TEOS: Preparada na concentração de 333mg/ml utilizando 1,785 mL de TEOS, 1 mL de THF e 1 mL de etanol acidificado (0,1 M de HCl), adicionados nessa ordem. A solução de etanol acidificada com HCl foi preparada pela diluição de uma solução de HCl 1 mol/L em água Milli-Q com etanol.

A partir dessas soluções estoque foram preparadas outras cinco soluções com volume total de 2 mL e concentração final de 9 mg/mL, variando-se a porcentagem em massa de óxido de silício presente. As porcentagens e os volumes de todos os reagentes adicionados estão apresentados na Tabela 2, a seguir.

**Tabela 2 - Volumes de soluções estoque usadas no preparo dos híbridos SiO<sub>2</sub>- P(HTcoAAT).**

Soluções	% em Massa		Volume de solução estoque de polímero (µL)	Volume de solução estoque de TEOS (µL)	Volume de CHCl <sub>3</sub> (µL)	Volume de THF (µL)
	P(HTcoAAT)	SiO <sub>2</sub>				
<b>1</b>	100	0	931	0	469	600
<b>2</b>	75	25	698	16	702	553
<b>3</b>	50	50	466	31	934	506
<b>4</b>	25	75	233	47	1167	459
<b>5</b>	0	100	0	62	1400	413

Fonte: Autora

O procedimento para preparação dos filmes foi o seguinte: após agitação por 10 minutos da solução estoque de TEOS, adicionou-se a solução estoque do polímero, CHCl<sub>3</sub> e

THF, nessa ordem e em volumes pré-determinados (conforme Tabela 2), misturou-se as soluções e agitou-se por mais 10 minutos. Logo após a preparação das soluções, uma parte delas (500  $\mu\text{L}$  de cada) foi depositada sobre substratos de vidro previamente limpos para o preparo de filmes, pelo método *spin coating* (detalhado no tópico 3.1.5). Outra parte (500  $\mu\text{L}$ ) foi depositada sobre teflon e deixada em repouso para completa secagem e o restante foi armazenado nos próprios frascos das soluções para posterior caracterização químico-estrutural (FTIR e RMN  $^1\text{H}$ ), térmica (TG-DTA), óptica (UV-vis e Fotoluminescência) e morfológica (AFM e MEV).

### 3.1.3 Obtenção dos Precursores Híbridos Titânia-Copolímero

O método de síntese do híbrido de titânia-copolímero,  $\text{TiO}_2\text{-P(HTcoAAT)}$ , é semelhante ao descrito anteriormente, sendo todo o processo feito sob agitação. O isopropóxido de titânio IV (TTIP) foi adquirido comercialmente da Aldrich e foi usado sem qualquer purificação prévia.

A partir da solução estoque de copolímero (vide 3.1.2. I), foram preparadas outras cinco soluções, variando a porcentagem em massa de  $\text{TiO}_2$  presente de 0 a 100%. Na solução do copolímero, foi adicionado clorofórmio seco ( $\text{CHCl}_3$ ), THF e 20 $\mu\text{L}$  de etanol acidificado, sendo essa solução agitada por 10 minutos. Após esse período, sob agitação magnética vigorosa, adicionou-se volumes apropriados de TTIP, sendo as misturas resultantes mantidas sob agitação por mais 10 minutos. As porcentagens e os volumes de todos os reagentes adicionados estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3 - Volumes de soluções estoque usadas no preparo dos filmes  $\text{TiO}_2\text{-P(HTcoAAT)}$ .**

Soluções	% em Massa		Volume de solução estoque de polímero ( $\mu\text{L}$ )	Volume de TTIP ( $\mu\text{L}$ )	Volume de $\text{CHCl}_3$ ( $\mu\text{L}$ )	Volume de THF ( $\mu\text{L}$ )
	P(HTcoAAT)	$\text{TiO}_2$				
1	100	0	931	0	469	600
2	75	25	698	17	702	583
3	50	50	466	33	934	567
4	25	75	233	50	1167	550
5	0	100	0	67	1400	533

Fonte: Autora

As soluções obtidas com concentração final igual a 9 mg/mL foram divididas tal como descrito para o híbrido  $\text{SiO}_2\text{-P(HTcoAAT)}$ : filme no vidro, deposição no teflon e solução em frascos.

### 3.1.4 Obtenção dos Precursores Híbridos Óxido de Zinco-Copolímero

Primeiramente foram sintetizadas nanopartículas de ZnO utilizando um método proposto por de Spanhel e Anderson (32) modificado, que consiste de duas etapas:

I. Preparação do precursor organometálico de Zn: Dissolve-se 11 g de acetato de zinco dihidratado ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ) em 500 mL de etanol absoluto, ambos sem purificação prévia, em balão de três bocas, que será colocado em sistema de destilação, conforme a Figura 9, sob pressão atmosférica ambiente, evitando a exposição à umidade. A solução é levada à ebulição a 80 °C e mantida por 3 horas, ao final do processo obtém-se uma mistura reacional higroscópica, que é reservada em frasco de 500 mL, enquanto o condensado é descartado.

II. Preparação das nanopartículas de ZnO: Dissolve-se hidróxido de lítio monohidratado ( $LiOH \cdot H_2O$ ) em 500 mL de etanol absoluto em banho ultrassônico até completa solubilização, enquanto a etapa I se processa. Por fim, transfere-se o produto higroscópico da primeira parte para frasco de 1 L e adiciona-se aos poucos a solução etanólica de  $LiOH \cdot H_2O$  (0,1 M), mantendo a solução final sob agitação por mais 2 horas. Em seguida, essa solução é mantida sob refrigeração até o uso.

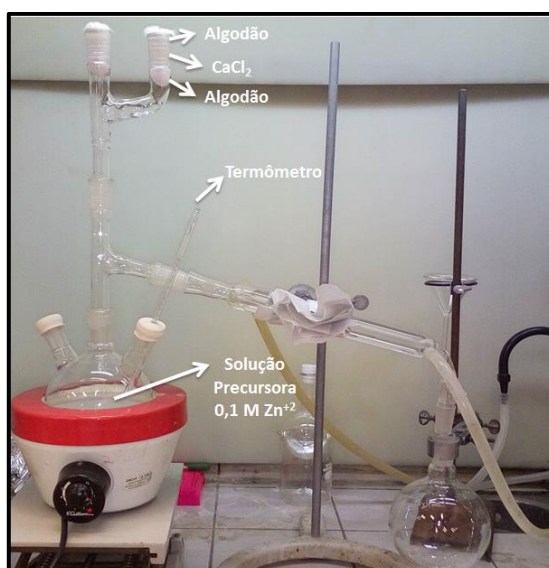


Figura 9 - Sistema de destilação montado para síntese de nanopartículas de ZnO.  
Fonte: Autora.

As nanopartículas de ZnO foram caracterizadas por espectroscopia no UV-vis, através da qual pode-se confirmar sua obtenção e estimar o tamanho nanométrico, e em seguida,

utilizadas na preparação dos híbridos de forma semelhante às já apresentadas, isto é, a partir da solução estoque de copolímero, foram preparadas outras cinco soluções, variando a porcentagem em massa de ZnO presente de 0 a 100%, com concentrações finais de 9 mg/mL, da seguinte forma:

- Foram feitas diluições da solução estoque do copolímero em volumes apropriados de clorofórmio, em seguida adicionou-se a essa mistura 4% em volume de metanol, sob agitação, e volumes pré-determinados da solução de nanopartículas de ZnO, mantendo-se sob agitação por 10 minutos. As porcentagens e os volumes de todos os reagentes adicionados estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4 - Volumes de soluções estoque usadas no preparo dos filmes ZnO-P(HTcoAAT).**

Soluções	% em Massa		Volume de solução estoque de polímero (µL)	Volume de CHCl <sub>3</sub> (µL)	Volume de ZnO (µL)
	P(HTcoAAT)	ZnO			
1	100	0	931	989	0
2	75	25	698	964	257
3	50	50	466	940	514
4	25	75	233	916	771
5	0	100	0	891	1029

Fonte: Autora

As soluções obtidas foram divididas, da mesma forma que para os outros híbridos: filme no vidro, deposição no teflon e solução em frascos.

### 3.2.1 Obtenção dos Filmes Híbridos

Entre as várias técnicas desenvolvidas para obtenção de filmes finos, há duas que se destacam pela sua simplicidade durante a execução e pelo vasto campo de aplicações, são elas: *spin-coating* e *casting*, sendo a primeira, a escolhida para ser aplicada neste trabalho.

Esta técnica é simples e utilizada para a fabricação de filmes finos e uniformes, utilizando-se um equipamento chamado *spinner* (Figura 10). Consiste em depositar a amostra, dissolvida em um solvente orgânico volátil, sobre o substrato (uma lâmina de vidro) previamente limpo, o qual é preso ao *spinner* por sucção a vácuo. Este é então rotacionado a

velocidade, aceleração e tempo controlados. O solvente remanescente é eliminado por evaporação, obtendo-se, assim, um filme fino sobre o substrato.



**Figura 10 - Equipamento Spinner usado na preparação dos filmes pelo método spin coating.**  
Fonte: Autora.

Neste trabalho, os filmes foram depositados sobre lâminas de vidro B270. O equipamento usado foi o Spin coater Model A1V112 da marca Microtube (Figura 10), pertencente ao Laboratório de Físico-Química de Materiais do IQ-Ar/ UNESP. Todos os filmes foram feitos na velocidade de 1000 rpm, o tempo de rotação foi 30 segundos e à temperatura ambiente (25 °C). Os filmes foram colocados em estufa a 60 °C por aproximadamente 12 horas, para secagem, e depois caracterizados óptica e morfologicamente.

#### **3.1.5.1 Limpeza dos substratos de vidro**

É necessária a limpeza dos substratos, para que sejam obtidos filmes homogêneos. A solução utilizada para tanto é conhecida por solução de potássio-alcoólico, que resulta na obtenção de lâminas hidrofílicas (33). Tal solução é composta por 2% de hidróxido de potássio, 10% de água Milli-Q e 90% de etanol. Após lavar os substratos (lâminas) com água destilada, eles foram mergulhados na solução de potássio-alcoólico, durante 15 minutos em banho ultrassônico. Em seguida foram submetidos a múltiplas lavagens com água Milli-Q e mais 15 minutos em banho ultrassônico nesta água. Por fim, foram submetidos à secagem com álcool isopropílico à quente (aproximadamente 80 °C) e jato de N<sub>2</sub>.

## 3.2 Técnicas de Caracterização

### 3.2.1 *Espectrometria na Região do Infravermelho (FTIR)*

A FTIR foi utilizada para caracterizar a pureza e a estrutura química dos copolímeros e dos híbridos sintetizados. Para a realização das medidas nos copolímeros, utilizou-se o equipamento PERKIN ELMER/ Spectrometrum 2000, pertencente ao Laboratório de Físico-Química de Materiais do IQAr/ UNESP. Já para os híbridos, utilizou-se o equipamento PERKIN ELMER/ FT-IR Spectrometer Frontier, pertencente ao Laboratório de Materiais Magnéticos e Colóides do IQAr/ UNESP, ambos no modo de transmissão. A caracterização foi realizada solubilizando-se os copolímeros e os híbridos em  $\text{CHCl}_3$  e depositando-os sobre janela de cloreto de sódio (NaCl) na forma de filme.

### 3.2.2 *Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN $^1\text{H}$ )*

As análises por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) foram realizadas para auxílio na confirmação das estruturas químicas do copolímero e dos híbridos sintetizados. As medidas foram realizadas para os compostos dissolvidos em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), sendo os deslocamentos químicos determinados em relação ao padrão tetrametilsilano (TMS). Os equipamentos utilizados para a caracterização dos compostos foram o espectrômetro Bruker Fourier 300 MHz para os híbridos e o espectrômetro Varian 500 MHz para o copolímero, ambos pertencentes ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do IQAr/ UNESP.

### 3.2.3 *Análise Térmica*

Foram realizadas as análises de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) para avaliar o comportamento térmico do copolímero e dos híbridos. As medidas foram realizadas na forma de pó utilizando o equipamento TA Instruments/ SDT-Q600 do Laboratório de Físico-Química de Materiais do IQAr/ UNESP, com razão de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , sob fluxo de  $\text{N}_2$ , sendo a temperatura inicial a temperatura ambiente e a temperatura final de  $980\text{ }^\circ\text{C}$ .

### **3.2.4 Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-vis)**

A espectroscopia na região do UV-vis envolve a espectroscopia de fótons, utilizando luz na faixa do visível, do ultravioleta próximo e do infravermelho próximo. As medidas dos espectros de absorção molecular dos filmes híbridos foram realizadas na região de 200 nm a 800 nm em um espectrofotômetro Agilent Technologies/Cary 60 Uv-vis, pertencente ao Laboratório de Físico-Química de Materiais do IQAr/ UNESP.

### **3.2.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa**

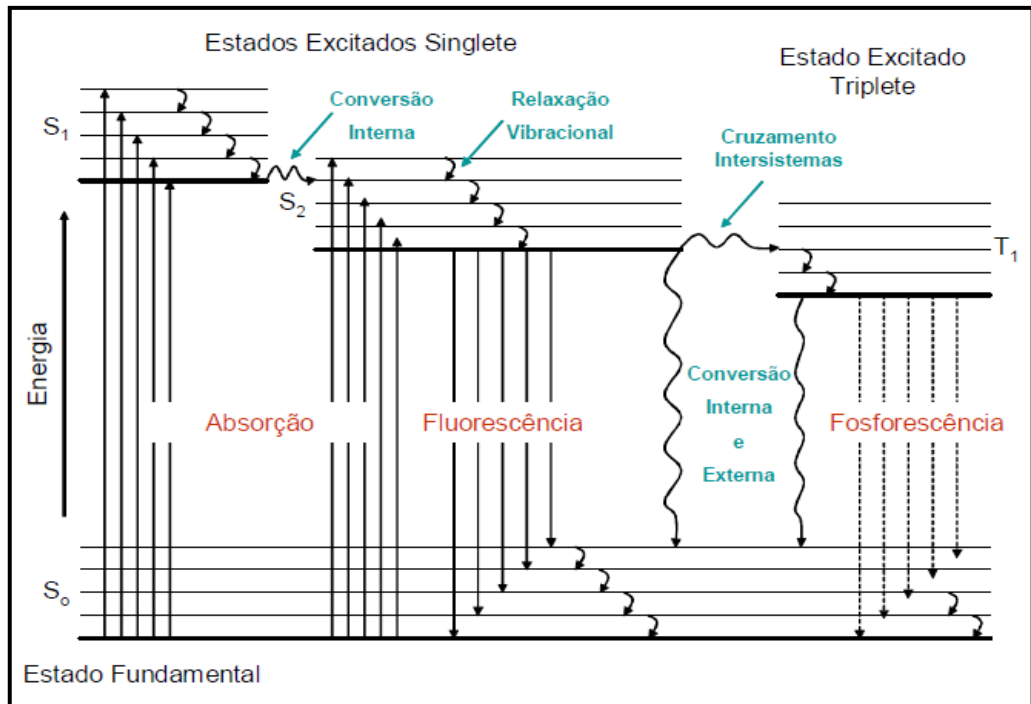
Os óxidos inorgânicos metálicos atuam como protetor solar espalhando, refletindo e/ou absorvendo a radiação ultravioleta. Sendo assim, a espectroscopia de reflectância difusa é uma ferramenta utilizada tanto para analisar a atividade fotoprotetora dos óxidos em comprimentos de onda da região do espectro UV, quanto para avaliar sua transparência/opacidade em comprimentos de onda da região do visível (34).

As soluções híbridas foram submetidas a medidas de reflectância difusa no espectrofotômetro Perkin Elmer UV/VIS/NIR Lambda 1050 (150mm InGasAs Int. Sphere). As formulações foram colocadas no porta-amostras e sua superfície homogeneizadas com ajuda de uma lâmina de vidro. As leituras foram realizadas entre 200 e 800 nm e os resultados foram obtidos em porcentagem de reflectância (%R).

### **3.2.6 Espectroscopia de emissão (Fluorescência)**

Alguns materiais apresentam a propriedade de emissão de luz, que ocorre quando estes passam de um estado excitado para um estado de menor energia. Dependendo do tipo de energia utilizado na excitação, o fenômeno da luminescência recebe diferentes denominações. No caso, foi analisada a fotoluminescência, que é gerada pela excitação por radiação ultravioleta-visível e engloba a fosforescência e fluorescência (35).

Na Figura 11 está apresentado um diagrama parcial de níveis de energia de uma molécula fotoluminescente. A fluorescência é o decaimento radiativo de elétrons do nível vibracional de menor energia do estado excitado para os diversos níveis vibracionais do estado fundamental, sendo esta transição, uma das mais importantes em materiais fotoluminescentes (35).



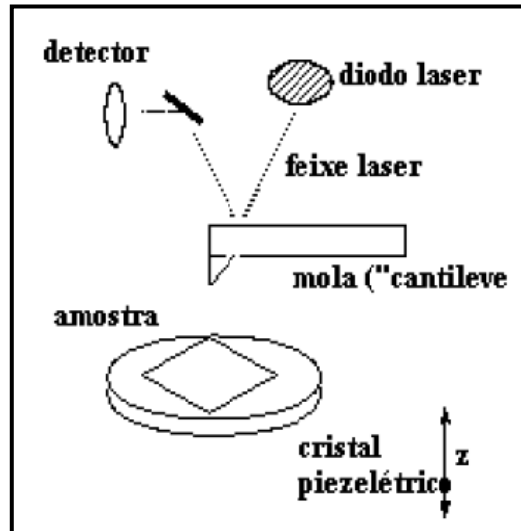
**Figura 11 - Diagrama parcial de níveis de energia de uma molécula fotoluminescente.**  
 Fonte: Gonçalves, V. C. (35).

Foram utilizados os mesmos filmes caracterizados por absorção molecular na região do UV-vis para avaliação dos espectros de emissão. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro da marca Fluorolog – Horiba Jobin Yvon, modelo FL3-122, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química Geral e Inorgânica do IQ-Ar/UNESP. Os espectros foram obtidos a partir da excitação nos comprimentos de onda de máxima absorção, utilizando-se um filtro de excitação que barrava comprimentos de onda abaixo de 400 nm. As aberturas das fendas (*slit*) de excitação e de emissão utilizadas foram de 10 para todos os filmes.

### 3.2.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O AFM (Atomic Force Microscopy) pode ser operado de diversos modos, entretanto, seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um suporte em cuja extremidade livre está montada a sonda. Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra. As diferentes técnicas fornecem diversas possibilidades para obter imagens de diferentes tipos de amostras e para gerar uma ampla gama de informações. Os modos de fazer as imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda e a amostra, no momento da varredura, e

às formas de movimentar a sonda sobre a superfície a ser estudada (36). A Figura 12 mostra um diagrama representativo do funcionamento do microscópio de força atômica (36).



**Figura 12 - Diagrama representativo do microscópio de força atômica.**  
 Fonte: Mansur, H. S. (36).

Neste trabalho, as medidas de microscopia de força atômica foram utilizadas para determinar a influência da quantidade de fase inorgânica na morfologia dos filmes híbridos. As imagens de AFM foram feitas com os mesmos filmes utilizados nas espectroscopias, em um microscópio Agilent 5500 AFM/SPM, pertencente ao Laboratório de Físico-Química de Materiais do IQ-Ar/ UNESP, usando o modo de contato intermitente. Para o tratamento das imagens foi utilizado o programa Gwyddion, através do qual também se obteve o valor de rugosidade RMS (*root mean square*) dos filmes.

### 3.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (FEG-MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica muito usada para a análise microestrutural e morfológica de materiais sólidos. Os microscópios são sofisticados, porém de simples operação e a informação que se obtém através de imagens é de fácil interpretação. Neste trabalho, a MEV foi utilizada para análise morfológica dos filmes híbridos orgânico-inorgânicos, e os resultados comparados aos obtidos por AFM. As análises de FEG-MEV foram feitas com o microscópio da marca JEOL 7500F, pertencente ao Laboratório de Microscopia Avançada (LMA), do IQ-Ar/ UNESP. Estas imagens foram obtidas pela varredura da superfície de uma amostra, com um feixe de elétrons secundários de energia variável de 5 a 50 kV.

### **3.2.8.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (MEV-EDS)**

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (Energy Dispersive System), o qual possibilita análises de superfície de amostras fraturadas, análise de falhas, mapeamento químico, microanálise qualitativa e semi-quantitativa de elementos químicos, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo (37). Neste trabalho, as análises MEV-EDS foram realizadas a fim de se determinar a composição química dos filmes híbridos orgânico-inorgânicos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados químico-estruturais (FTIR e RMN  $^1\text{H}$ ) e térmicos (TG/DTG e TG/DTA) do copolímero e dos híbridos obtidos, em seguida os resultados ópticos (UV-vis, fotoluminescência e reflectância difusa) e morfológicos (AFM e MEV) dos filmes híbridos.

### 4.1 Análises químico-estruturais do copolímero - P(HTcoAAT)

#### 4.1.1 FTIR do P(HTcoAAT)

A Figura 13 apresenta os espectros na região do infravermelho (FTIR) da fração solúvel em clorofórmio do copolímero sintetizado, P(HTcoAAT), e dos monômeros que o constituem, PAAT e PHT, e a estrutura do copolímero ao lado. As atribuições das principais bandas presentes no espectro estão apresentadas na Tabela 5. A obtenção do copolímero é evidenciada pela presença de bandas características, destacadas na Figura 13, de ambas unidades constituintes do mesmo, sendo elas à  $1715\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C=O do ácido e à  $825\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento -CH do anel tiofênico.

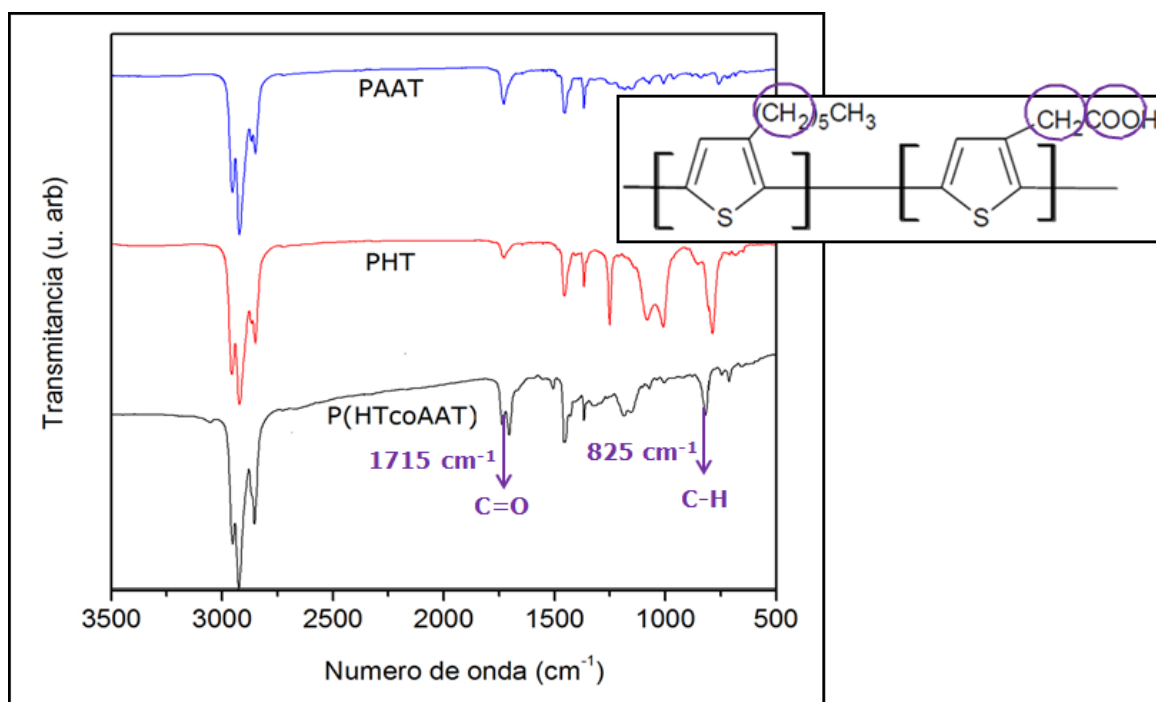


Figura 13 - FTIR do copolímero e dos monômeros, à esquerda, e estrutura do copolímero, à direita, com suas bandas mais relevantes destacadas.

Fonte: Autora.

Tabela 5 - Atribuição das principais bandas observadas no FTIR apresentado na Figura 13, em que  $\nu_{as}$  é a deformação axial assimétrica,  $\nu_s$  é a deformação axial simétrica e  $\delta$  é a deformação angular.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição das Bandas
2930	$\nu_{as}$ -CH <sub>2</sub>
2855	$\nu_s$ -CH <sub>2</sub> , $\nu_s$ -CH <sub>3</sub>
1715	$\nu_{as}$ C=O (de ácido)
1460	$\delta_{as}$ -CH <sub>3</sub>
1370	$\delta_s$ -CH <sub>3</sub>
1195	$\delta$ (fora do plano) -CH <sub>2</sub>
825	$\delta$ (fora do plano) -CH do anel tiofênico 2, 3, 5 substituído

Fonte: Autora

#### 4.1.2 RMN <sup>1</sup>H do P(HTcoAAT)

A Figura 14 contém a estrutura do copolímero com a numeração de seus respectivos hidrogênios e o espectro de RMN <sup>1</sup>H do copolímero obtido e dos monômeros, com as respectivas atribuições dos sinais presentes.

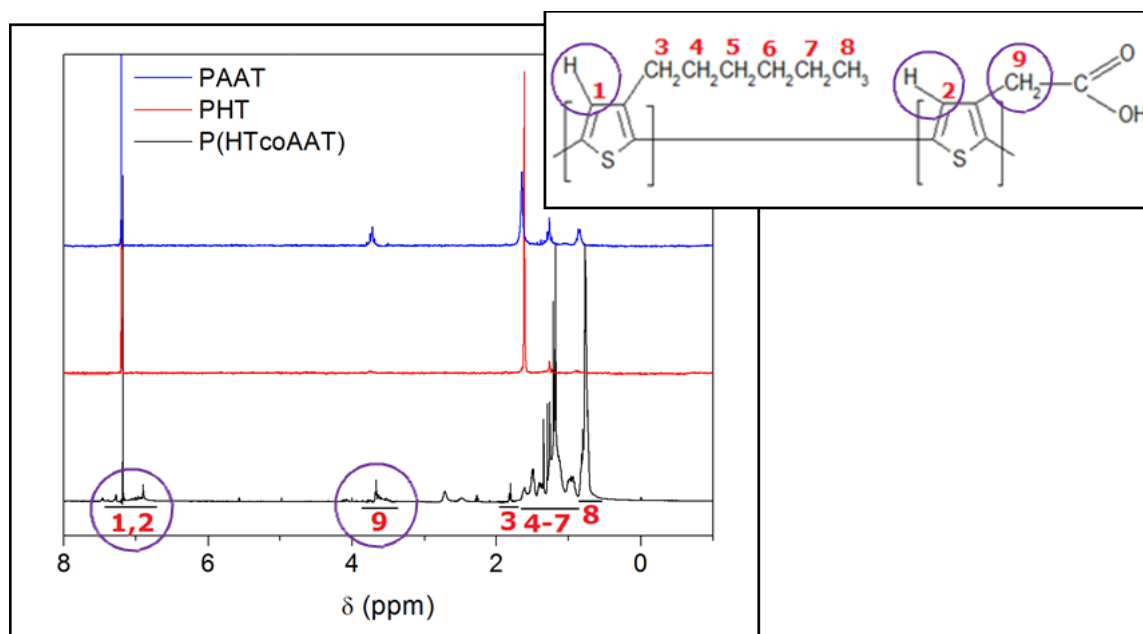


Figura 14 – Estrutura e espectro de RMN <sup>1</sup>H do copolímero P(HTcoAAT) e dos monômeros, com os sinais mais relevantes destacados.

Fonte: Autora.

A partir da análise do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do copolímero e dos monômeros pode-se observar a presença de sinais referentes a hidrogênios presentes em ambas as unidades constituintes, sendo os de maior interesse aqueles destacados na Figura 14, sinais 1,2 e 9, referentes aos hidrogênios ligados aos anéis tiofênicos e ao grupo ácido, respectivamente, o que confirma a formação do copolímero pretendido.

#### 4.2 Análise térmica do copolímero - P(HTcoAAT)

A Figura 15 mostra as curvas TG/DTG de decomposição térmica do copolímero sintetizado, P(HTcoAAT). A Tabela 6 apresenta a temperatura inicial de decomposição ( $T_i$ ), calculada pelo método da tangente,  $T_{5\%}$  e  $T_{50\%}$ , que são as temperaturas para 5 e 50% de decomposição, respectivamente, a temperatura do pico de decomposição e a porcentagem da massa residual.

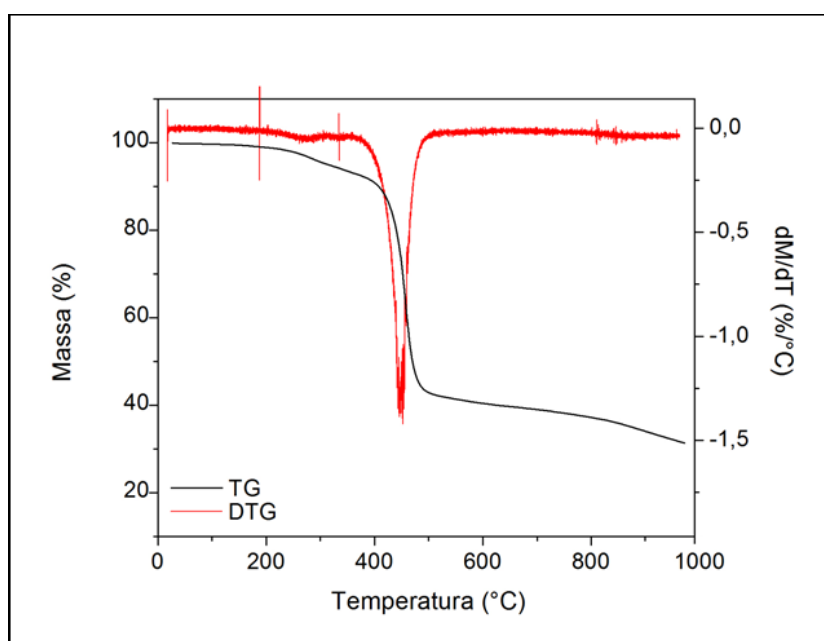


Figura 15 - Curvas TG e DTG do copolímero obtido.

Fonte: Autora.

Tabela 6 - Dados obtidos pela análise térmica do copolímero.

Reação	$T_{5\%}$ (°C)	$T_i$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Picos de Decomposição (°C)	% Massa Residual
P(HTcoAAT)	313	415	469	458	31

Fonte: Autora

Há poucos relatos na literatura sobre a estabilidade térmica de politiofeno. Desta forma é difícil discutir os resultados obtidos numa perspectiva mais ampla (38).

A estabilidade térmica dos polímeros derivados do politiofeno é dependente da cadeia lateral que está ligada ao anel tiofênico. No caso do copolímero, ambas as unidades constituintes do mesmo (PHT e PAAT) apresentam apenas uma etapa de decomposição, onde a perda da cadeia lateral e a decomposição da cadeia principal ocorrem simultaneamente ou seguidamente, não permitindo sua resolução em separado (1).

É possível observar, pelas curvas e pela tabela, que por volta de 300 °C há uma perda de massa de aproximadamente 5%. O valor de  $T_{50\%}$  é por volta de 470 °C, próximo a temperatura do pico de decomposição em cerca de 460 °C. E a porcentagem de massa residual é relativamente baixa, próxima a 30%.

### **4.3 Híbridos à base de politiofeno e óxidos metálicos**

A Figura 16 mostra as soluções híbridas logo após o preparo e os filmes híbridos obtidos após 12 horas de secagem na estufa a 60 °C. Observa-se em todas as soluções usadas para a obtenção dos híbridos uma mudança na coloração ao aumentar a porcentagem mássica da fase inorgânica. As soluções apresentaram uma variação de cor de marrom para laranja com o aumento da quantidade de óxido. O mesmo foi observado nos filmes, aparentemente homogêneos, nos quais a coloração vai de laranja escuro para laranja claro.

A coloração marrom se dá possivelmente pela presença de resíduos de ferro no copolímero. Portanto, esta vai sendo cada vez menos intensa com o aumento da fase inorgânica justamente por apresentar menor porcentagem de copolímero e, conseqüentemente, de ferro.

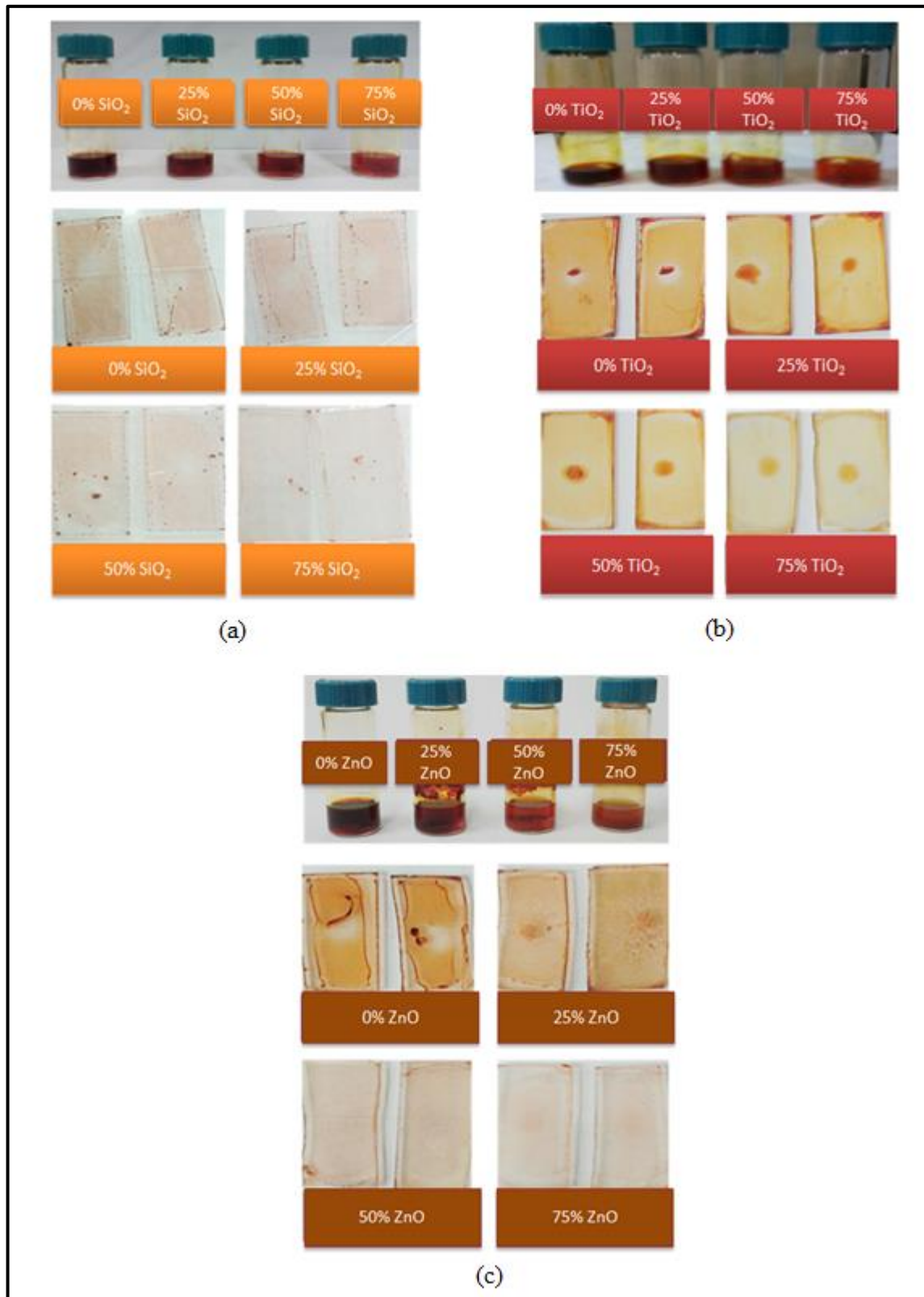
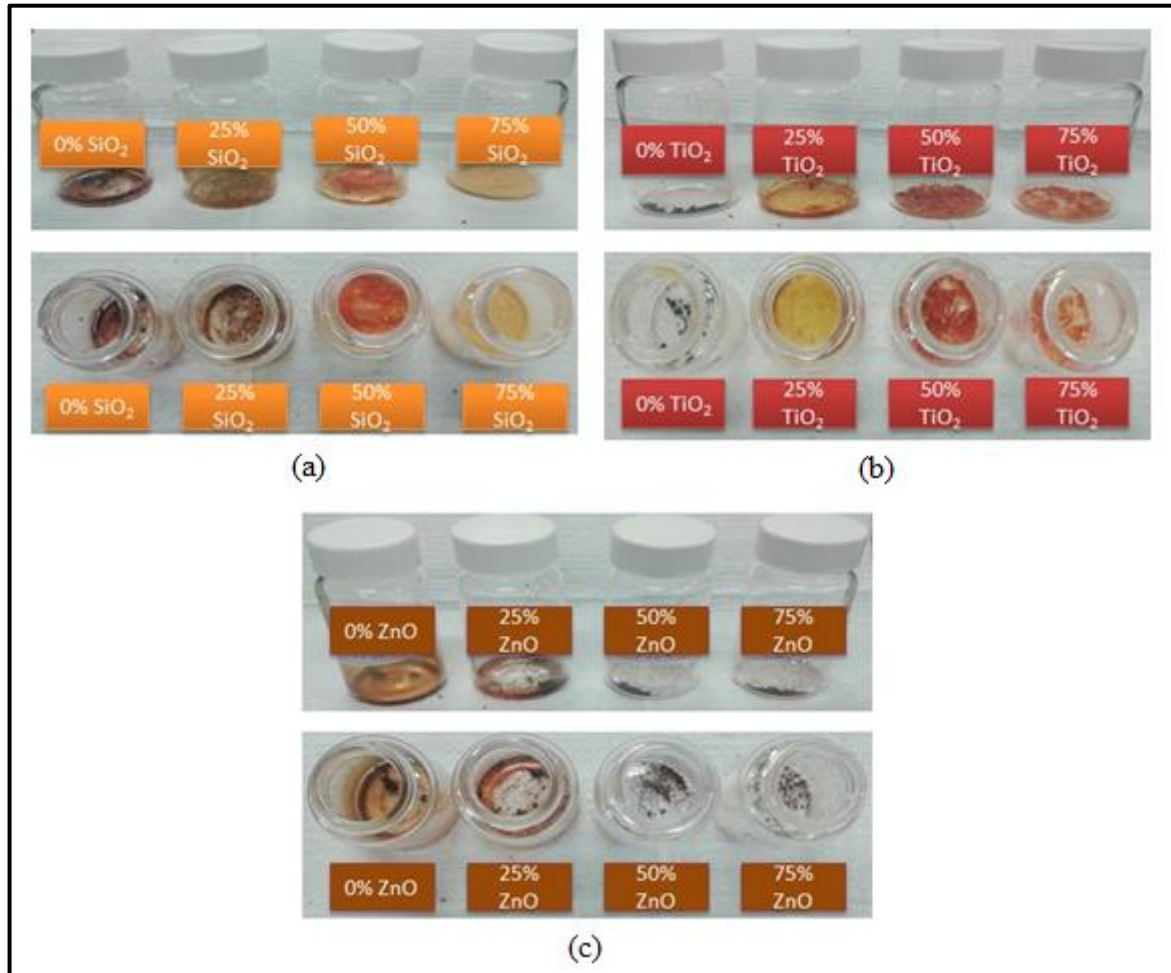


Figura 16 - Fotos das soluções híbridas e dos filmes híbridos obtidos: (a)  $\text{SiO}_2$ -P(HTcoAAT), (b)  $\text{TiO}_2$ -P(HTcoAAT) e (c)  $\text{ZnO}$ -P(HTcoAAT).

Fonte: Autora.

A Figura 17 mostra as soluções híbridas após 30 dias de secagem em temperatura ambiente. Observa-se, em praticamente todos os casos, uma variação de cor e textura para cada porcentagem de óxido.



**Figura 17 - Fotos dos híbridos: (a) SiO<sub>2</sub>-P(HTcoAAT), (b) TiO<sub>2</sub>-P(HTcoAAT) e (c) ZnO-P(HTcoAAT), após 30 dias.**

Fonte: Autora.

Para os híbridos SiO<sub>2</sub>-P(HTcoAAT) (Fig. 17(a)) observa-se que há uma gradação de cor de amarelo para marrom, conforme a porcentagem de siloxano diminui. Texturas diferentes também são observadas, tendo os híbridos de 75% e 25% de siloxano aspecto de pó, enquanto o de 50% apresenta uma textura gelatinosa, diferente do de 0% que apresenta-se semelhante a um material adesivo. Os híbridos TiO<sub>2</sub>-P(HTcoAAT) (Fig 17(b)) também apresentam mudança na coloração de forma similar ao observado para os híbridos com siloxano, ou seja, com o aumento da porcentagem de TiO<sub>2</sub> o híbrido tende ao alaranjado. Sua textura é mais gelatinosa a partir da amostra contendo 25% de TiO<sub>2</sub> e permanece gelatinoso até a amostra com maior porcentagem de TiO<sub>2</sub>. No caso dos híbridos ZnO-P(HTcoAAT) (Fig.

17(c)), a coloração praticamente não se altera, mantendo-se marrom mesmo com o aumento da porcentagem de óxido de zinco, mas nota-se uma mudança na textura, apresentando-se com aspecto de pó a partir de 25% de ZnO.

#### 4.3.1 FTIR dos Híbridos

A Figura 18, 19 e 20 apresentam os espectros FTIR dos híbridos sintetizados, com suas respectivas estruturas propostas e as bandas mais relevantes destacadas. As atribuições das principais bandas presentes nos espectros estão apresentadas na Tabela 7. Comprova-se a formação dos respectivos híbridos, pois são observadas bandas características das unidades constituintes dos mesmos, tanto do copolímero como dos precursores óxidos, no caso do SiO<sub>2</sub> e da TiO<sub>2</sub>, e do próprio óxido no caso do ZnO.

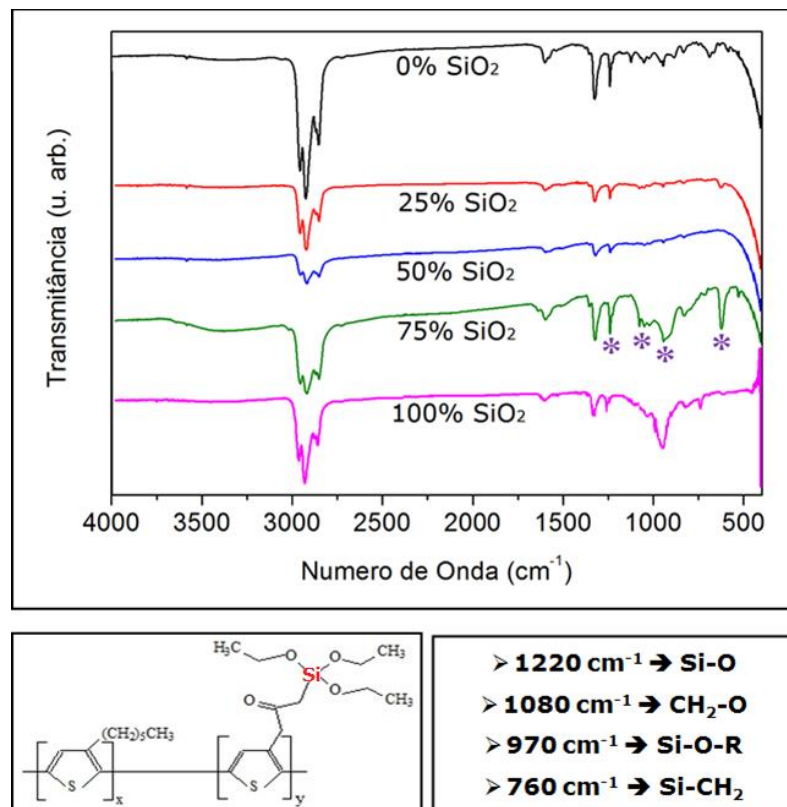


Figura 18 - FTIR dos híbridos de SiO<sub>2</sub>-P(HTcoAAT), com sua estrutura proposta e as principais bandas destacadas.

Fonte: Autora.

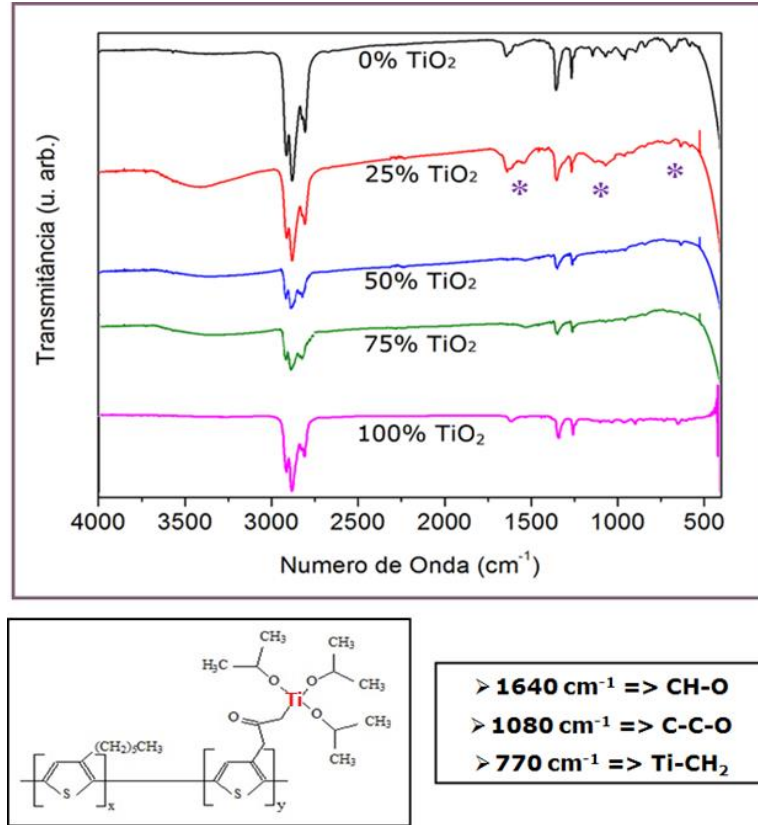


Figura 19 - FTIR dos híbridos de TiO<sub>2</sub>-P(HtCoAAT), com sua estrutura proposta e as principais bandas destacadas.  
 Fonte: Autora.

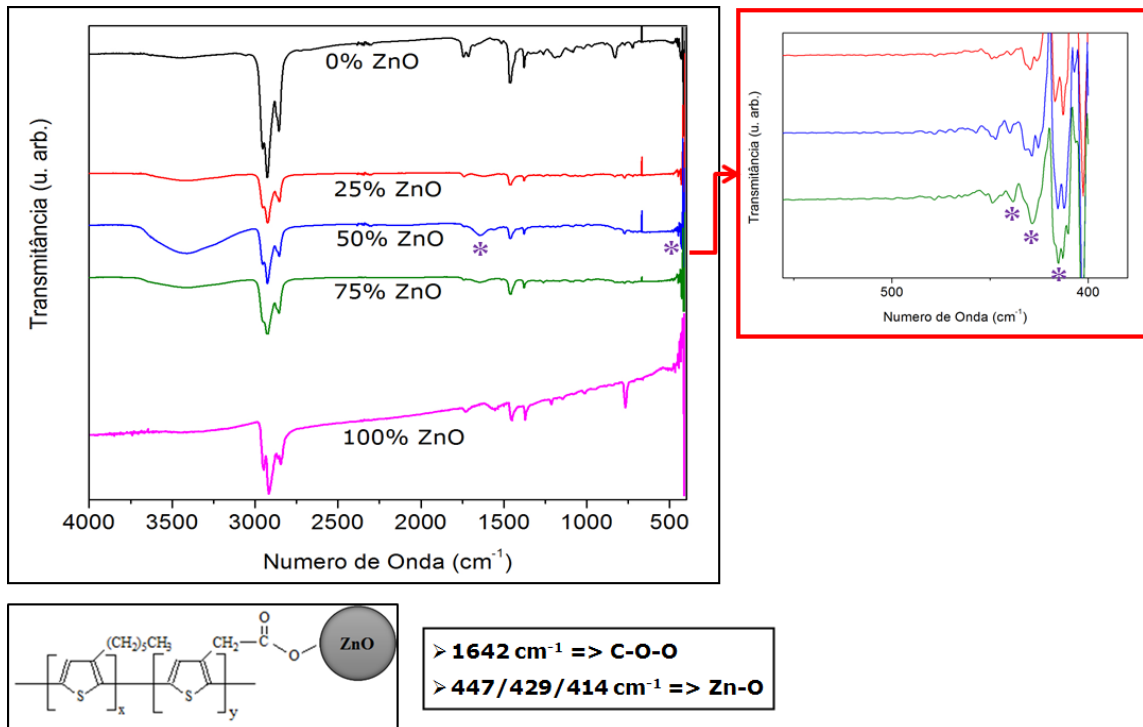


Figura 20 - FTIR dos híbridos de ZnO-P(HtCoAAT), com sua estrutura proposta e as principais bandas destacadas.  
 Fonte: Autora.

**Tabela 7 - Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de FTIR apresentados nas Figuras 18, 19 e 20, em que  $v_{as}$  é a deformação axial assimétrica,  $v_s$  é a deformação axial simétrica e  $\delta$  é a deformação angular.**

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição das Bandas		
	SiO <sub>2</sub> -P(HTcoAAT)	TiO <sub>2</sub> -P(HTcoAAT)	ZnO-P(HTcoAAT)
<b>3440-3420</b>	Estiramento O-H	Estiramento O-H	Estiramento O-H
<b>2950</b>	$v_{as}$ -CH <sub>2</sub>	$v_{as}$ -CH <sub>2</sub>	$v_{as}$ -CH <sub>2</sub>
<b>2920</b>	$v_{as}$ -CH <sub>2</sub>	$v_{as}$ -CH <sub>2</sub>	$v_{as}$ -CH <sub>2</sub>
<b>2850</b>	$v_s$ -CH <sub>2</sub> , $v_s$ -CH <sub>3</sub>	$v_s$ -CH <sub>2</sub> , $v_s$ -CH <sub>3</sub>	$v_s$ -CH <sub>2</sub> , $v_s$ -CH <sub>3</sub>
<b>1740</b>	$v_{as}$ C=O (de ácido)	$v_{as}$ C=O (de ácido)	$v_{as}$ C=O (de ácido)
<b>1640</b>	---	CH-O (TTIP)	C-O-O (NP ZnO)
<b>1460</b>	---	CH-O (TTIP)	---
<b>1458</b>	$\delta_{as}$ -CH <sub>3</sub>	$\delta_{as}$ -CH <sub>3</sub>	$\delta_{as}$ -CH <sub>3</sub>
<b>1374</b>	$\delta_s$ -CH <sub>3</sub>	$\delta_s$ -CH <sub>3</sub>	$\delta_s$ -CH <sub>3</sub>
<b>1220</b>	Si-O	---	---
<b>1190</b>	$\delta$ (fora do plano) -CH <sub>2</sub>	$\delta$ (fora do plano) -CH <sub>2</sub>	$\delta$ (fora do plano) -CH <sub>2</sub>
<b>1080</b>	CH <sub>2</sub> -O	estiramento C-C-O	estiramento C-C-O
<b>970</b>	Si-O-R	---	---
<b>825</b>	$\delta$ (fora do plano) - CH do anel tiofênico 3 substituído	$\delta$ (fora do plano) - CH do anel tiofênico 3 substituído	$\delta$ (fora do plano) - CH do anel tiofênico 3 substituído
<b>770</b>	---	Ti-CH <sub>2</sub>	---
<b>760</b>	Si-CH <sub>2</sub>	---	---
<b>447</b>	---	---	Zn-O
<b>429</b>	---	---	Zn-O
<b>414</b>	---	---	Zn-O

Fonte: Autora

Analisando as figuras e a Tabela 7, é possível observar que por volta de  $3400 \text{ cm}^{-1}$  há uma banda larga referente a ligações O-H para os todos os espectros (39). Bandas de deformações axiais simétricas e assimétricas dos grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, na região entre  $2.850$  a  $2.950 \text{ cm}^{-1}$ , também estão presentes em todos os espectros (1). Em  $1740 \text{ cm}^{-1}$  há uma banda que é atribuída a deformação do grupo C=O característico de ácido carboxílico, presente

também em todos os espectros (1). São observadas bandas, Fig. 19 e 20, em 1640 e 1460  $\text{cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas a ligações CH-O existentes nas moléculas de TTIP e a compostos orgânicos como hidróxiacetato de zinco, que pode estar presente na solução de NP ZnO (39), indicando que houve a hibridização com titânia e óxido de zinco. Em 1458 e 1374  $\text{cm}^{-1}$  observa-se bandas de deformações angulares assimétricas de grupos  $\text{CH}_3$  e em 1190  $\text{cm}^{-1}$  observa-se uma deformação angular fora do plano para o grupo  $\text{CH}_2$ , para todos os espectros (1). No espectro do híbrido com siloxano, Fig. 18, observa-se em 1220  $\text{cm}^{-1}$  uma banda relacionada a Si-O e em 970  $\text{cm}^{-1}$  há uma banda de Si-O-R, o que indica a obtenção do híbrido com siloxano (40). Em 1080  $\text{cm}^{-1}$  são notadas bandas que podem ser atribuídas a vibrações de estiramento C-C-O do TTIP e do copolímero, Fig. 19 e 20, e de  $\text{CH}_2$ -O na Fig. 18 (39). Nota-se em 825  $\text{cm}^{-1}$  uma banda referente a deformação angular fora do plano do grupo CH do anel tiofênico 3 substituído, para todos os espectros (1). Por volta de 770  $\text{cm}^{-1}$  foram observadas bandas relacionadas a estiramentos de ligações Ti- $\text{CH}_2$  do TTIP (39), confirmando então a obtenção de híbridos com titânia. Em 760  $\text{cm}^{-1}$  observa-se uma banda no espectro do híbrido de siloxano referente a Si- $\text{CH}_2$  (40). Bandas em 447, 429 e 414  $\text{cm}^{-1}$  são relacionadas a alongamentos característicos da ligação Zn-O, em (c), confirmando também a obtenção de híbridos com o óxido de zinco (39).

Conforme o que foi analisado acima, no caso dos híbridos com ZnO, verifica-se a existência de ligações características Zn-O, indicando o avanço das reações de oxidação, enquanto para os híbridos a base de titânia e sílica estas reações possivelmente continuam em andamento, por isso não há bandas características de seus óxidos presentes nos espectros.

Nota-se também que as amostras de 100% de óxidos se assemelham em alguns aspectos aos outros espectros, sugerindo uma possível contaminação do porta-amostra por parte do copolímero. De fato, as medidas foram realizadas sequencialmente utilizando a mesma janela de NaCl para deposição das soluções, sendo a limpeza feita apenas com  $\text{CHCl}_3$  no intervalo para troca das amostras.

### 4.3.2 RMN $^1\text{H}$ dos Híbridos

As Figuras 21, 22 e 23 apresentam os espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos híbridos sintetizados com as respectivas estruturas propostas para os mesmos. Os hidrogênios das estruturas estão numerados, para fazer as atribuições dos picos na interpretação dos espectros, e os sinais mais relevantes estão destacados.

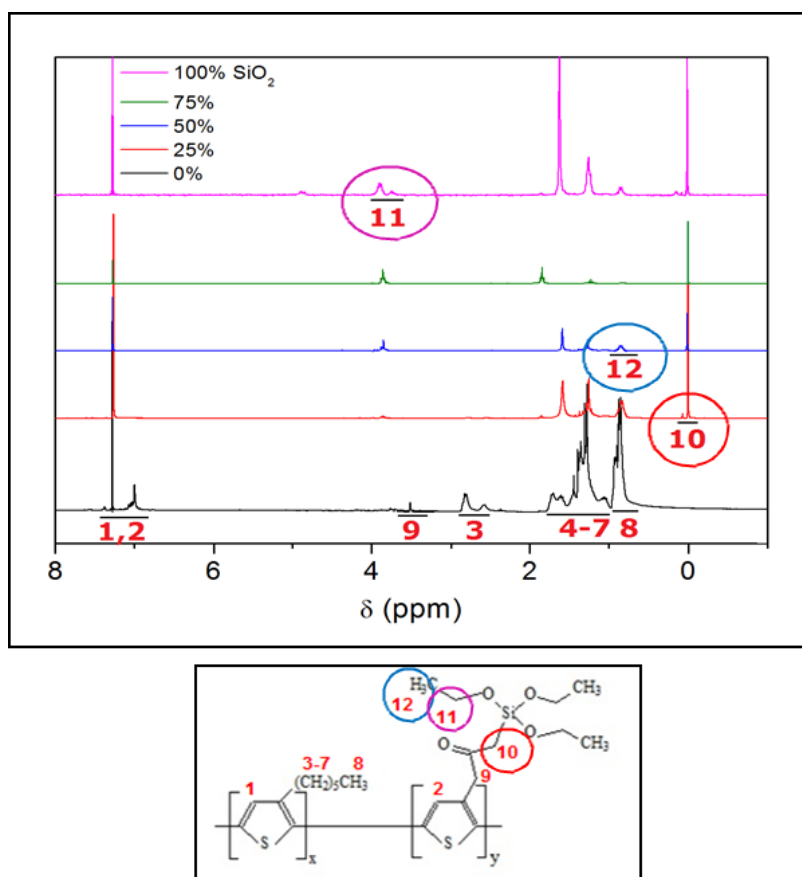


Figura 21 - RMN  $^1\text{H}$  dos híbridos de  $\text{SiO}_2$ -P(HTcoAAT), com sua estrutura proposta e os principais sinais destacados.

Fonte: Autora.

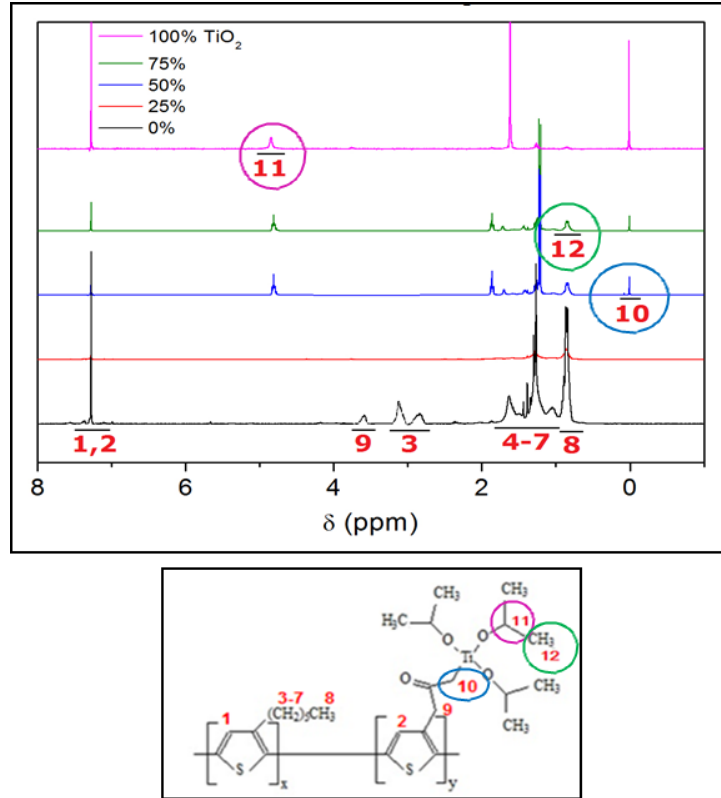


Figura 22 - RMN  $^1\text{H}$  dos híbridos de  $\text{TiO}_2$ -P(HTCoAAT), com sua estrutura proposta e os principais sinais destacados.

Fonte: Autora.

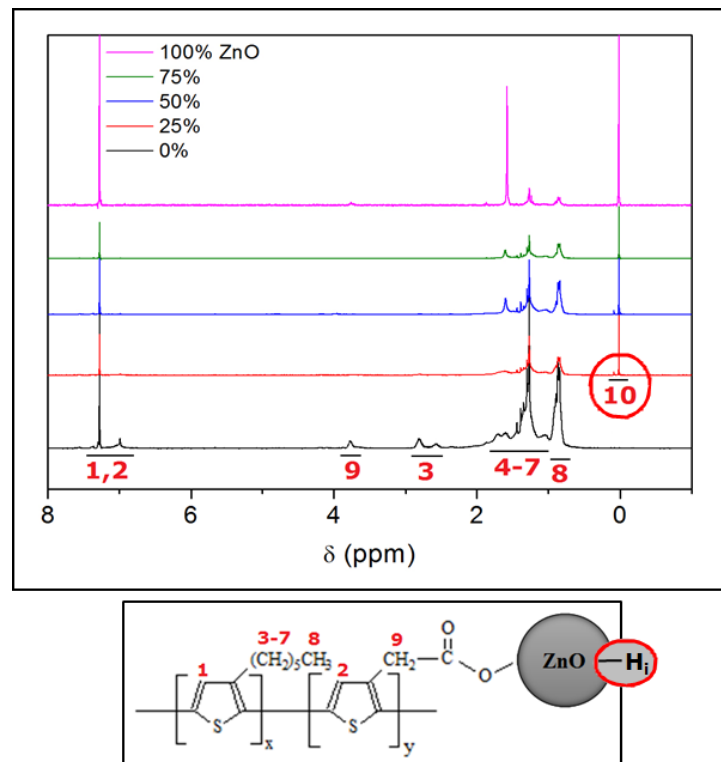


Figura 23 – RMN  $^1\text{H}$  dos híbridos de  $\text{ZnO}$ -P(HTCoAAT), com sua estrutura proposta e os principais sinais destacados.

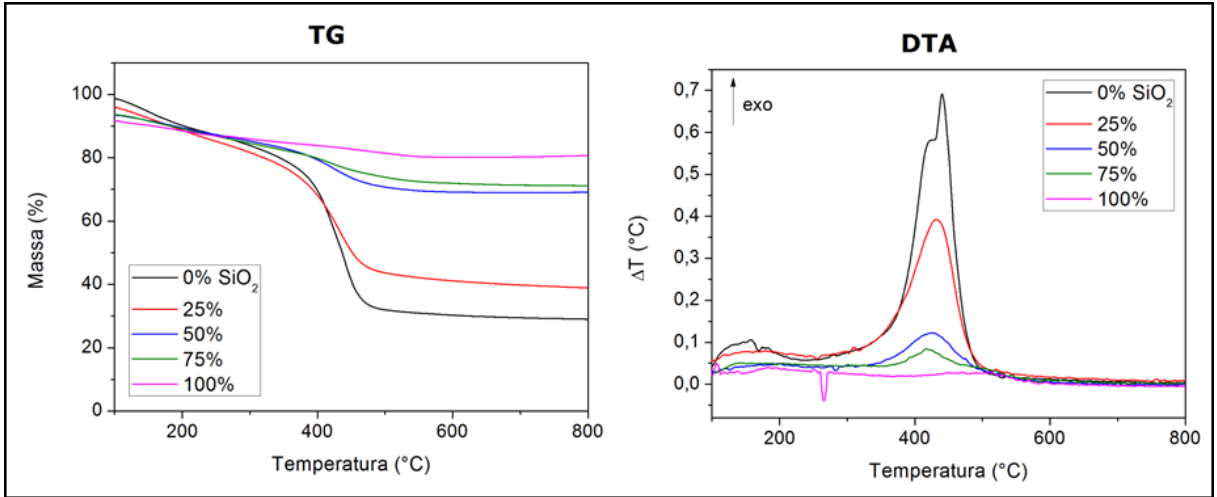
Fonte: Autora.

A partir das análises dos espectros nota-se a presença de sinais referentes a hidrogênios presentes nas estruturas dos híbridos, como nas unidades que compõem o copolímero: sinais 3 a 8 (HT) e sinal 9 (AAT) (1). Nas fases inorgânicas: sinais 10 a 12, Fig. 21 e 22, e sinal 10, Fig. 23, que é associado a Zn-O ligados a hidrogênios intersticiais ( $H_i$ ), os quais experimentam uma relaxação (movimentos de reorientação), fazendo com que a ligação seja quebrada ou esticada, o que modifica a distância O-H, que determina o deslocamento químico e, portanto, o sinal observado (41). Desta forma, confirma-se a formação dos híbridos pretendidos.

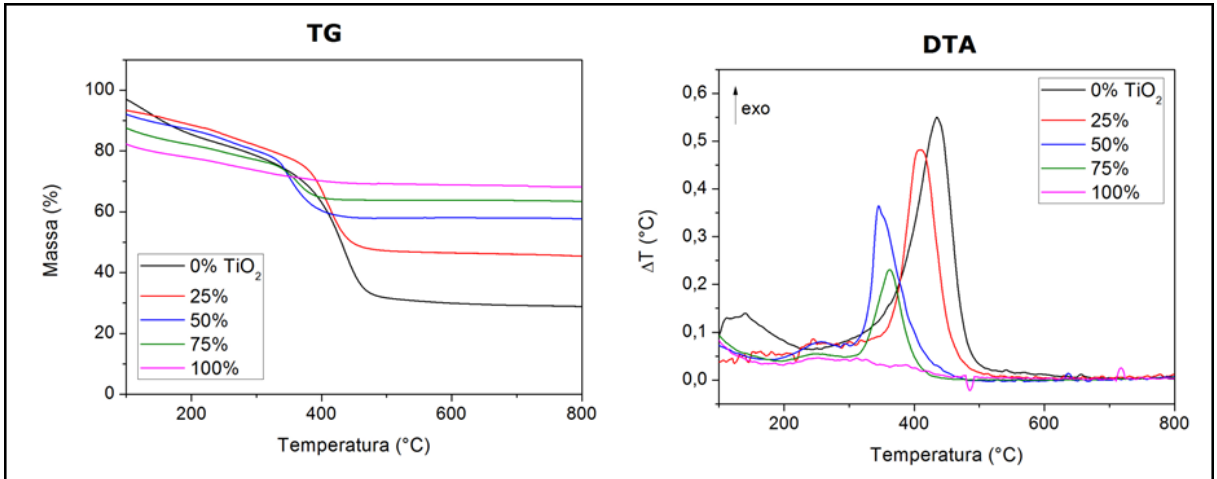
Nas amostras 100% de óxidos há a presença dos sinais 1 e 2, que são, a princípio, referentes aos copolímeros, mas também podem ser atribuídos a H dos precursores dos óxidos.

### ***4.3.3 Análise Térmica dos Híbridos***

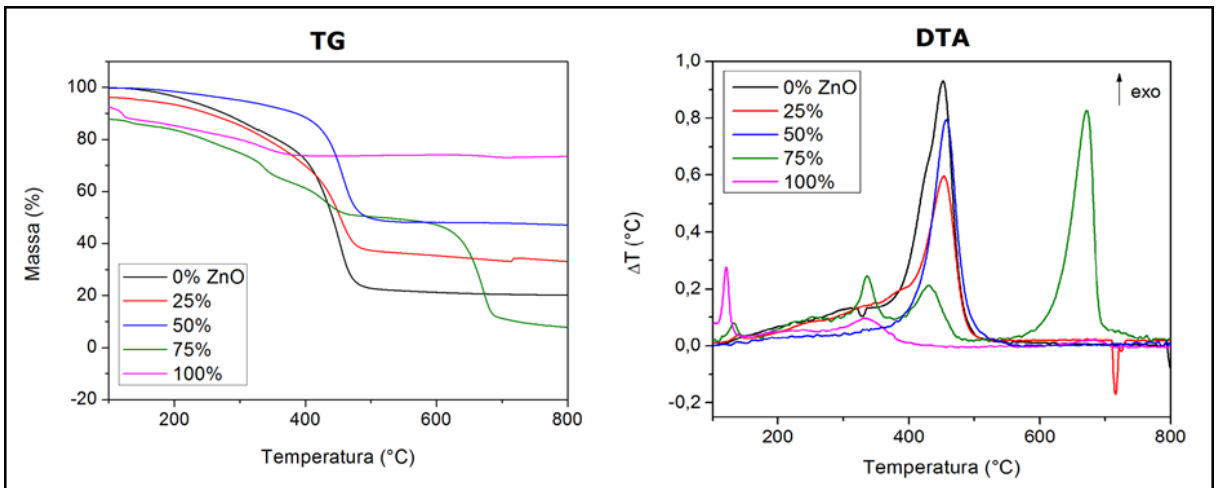
A Figura 24 apresenta as curvas TG e DTA dos híbridos em função da temperatura. E a Tabela 8 resume as informações obtidas a partir da análise térmica.



(a)



(b)



(c)

Figura 24 - Curvas TG e DTA dos híbridos: (a) SiO<sub>2</sub>-P(HTcoAAT), (b) TiO<sub>2</sub>-P(HTcoAAT) e (c) ZnO-P(HTcoAAT).  
Fonte: Autora.

Tabela 8 - Resumo dos dados obtidos pela análise térmica dos híbridos.

Amostras	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	Picos de Decomposição (°C)	% Massa Residual
<b>0% SiO<sub>2</sub></b>	397	530	440	27
<b>25% SiO<sub>2</sub></b>	385	545	435	35
<b>50% SiO<sub>2</sub></b>	406	505	425	68
<b>75% SiO<sub>2</sub></b>	386	515	420	70
<b>100% SiO<sub>2</sub></b>	417	580	490	81
<b>0% TiO<sub>2</sub></b>	382	550	435	28
<b>25% TiO<sub>2</sub></b>	380	525	410	44
<b>50% TiO<sub>2</sub></b>	330	490	345	57
<b>75% TiO<sub>2</sub></b>	333	450	360	63
<b>100% TiO<sub>2</sub></b>	234	455	250	67
<b>0% ZnO</b>	414	530	450	21
<b>25% ZnO</b>	419	535	457	32
<b>50% ZnO</b>	424	560	453	46
<b>75% ZnO</b>	635	710	670	7
<b>100% ZnO</b>	304	385	330	74

Fonte: Autora

Observa-se em quase todos os casos, que com o aumento da quantidade de óxido há um aumento na T<sub>i</sub> de decomposição térmica, o que sugere que os híbridos tornam-se mais estáveis com o aumento da quantidade de óxido, exceto para os híbridos a base de titânia, onde são observadas temperaturas de decomposição ligeiramente menores.

Para os híbridos a base de SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> observa-se apenas um evento térmico, em temperaturas próximas à 400 °C, com picos de decomposição por volta de 430 °C, referente a decomposição da parte polimérica do híbrido, estando de acordo com o observado na análise térmica do copolímero (T<sub>i</sub> = 415 °C; Pico de Decomposição = 458 °C). Nota-se também um aumento gradual da massa residual com o aumento da quantidade de óxido. Para os híbridos a base de ZnO, de 0 a 50%, também é observado apenas um evento principal, com temperaturas um pouco mais elevadas, próximas à 415 °C, no entanto, a amostra de 75% de óxido não correspondeu ao esperado, apresentando mais de um evento térmico, sendo o principal com

temperatura ainda mais elevada, por volta de 635 °C com pico de decomposição em 670 °C, o que pode ser atribuído à pouca massa da amostra, o que dificulta e compromete a análise.

As curvas DTA dos híbridos corroboram os eventos térmicos evidenciados na análise termogravimétrica (TG); as amostras com maior porcentagem dos óxidos inorgânicos, ou seja, com menor quantidade de copolímero, apresentaram menor decomposição oxidativa, conforme o esperado.

#### 4.3.4 *Análise Ótica dos Híbridos*

A propriedade ótica dos materiais híbridos foi avaliada por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis), por fotoluminescência de emissão e excitação e por reflectância difusa.

##### 4.3.4.1 *Espectroscopia da suspensão de NP ZnO no UV-vis*

A Figura 25 apresenta o espectro normalizado das nanopartículas de óxido de zinco (NP ZnO) recém sintetizadas, que foram utilizadas no preparo dos híbridos. É possível observar no espectro um pico excitônico em torno de 330 nm, característico de nanopartículas de ZnO (42), comprovando a formação das NP de ZnO pelo processo sol-gel.

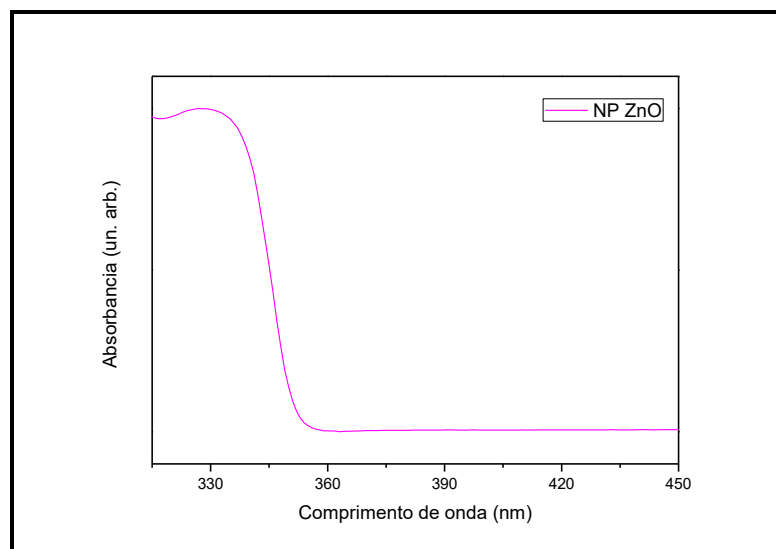


Figura 25 - Espectro UV-vis das nanopartículas de ZnO sintetizadas.

Fonte: Autora.

#### 4.3.4.2 Espectroscopia dos Híbridos no UV-vis

A propriedade ótica dos filmes híbridos foi avaliada por absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis). A Figura 26 apresenta os espectros de absorção na região do UV-vis normalizados para facilitar a comparação. Os comprimentos de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{maxabs}}$ ) estão apresentados na Tabela 9.

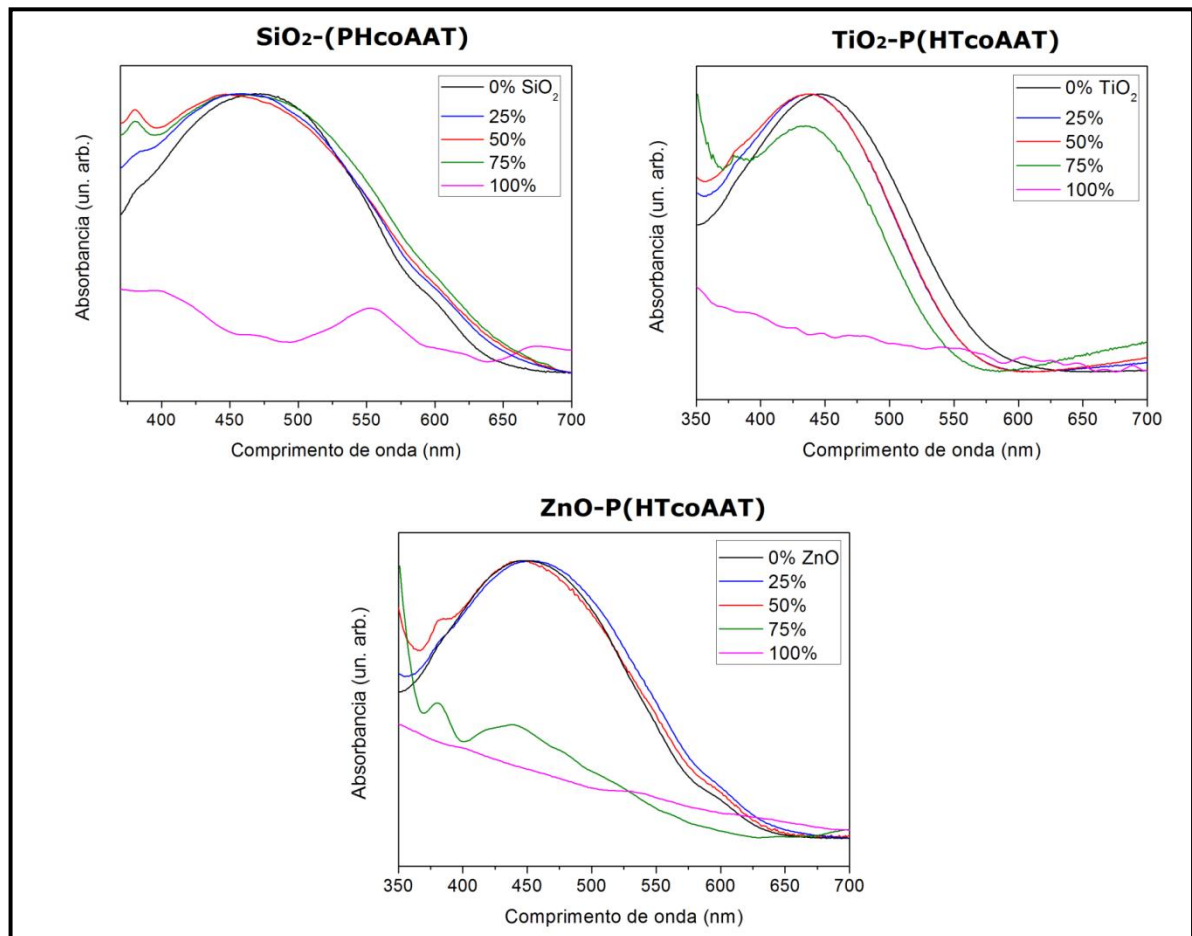


Figura 26 - Espectros UV-vis para os filmes híbridos: (a)  $\text{SiO}_2\text{-P(HTcoAAT)}$ , (b)  $\text{TiO}_2\text{-P(HTcoAAT)}$  e (c)  $\text{ZnO-P(HTcoAAT)}$ .  
Fonte: Autora.

**Tabela 9 - Comprimentos de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{máxabs}}$ ).**

<b>Filmes Híbridos</b>		<b><math>\lambda_{\text{máxabs}}</math> (nm)</b>
<b>SiO<sub>2</sub>-P(HTcoAAT)</b>	<b>0% SiO<sub>2</sub></b>	468
	<b>25%</b>	457
	<b>50%</b>	453
	<b>75%</b>	446
<b>TiO<sub>2</sub>-P(HTcoAAT)</b>	<b>0% TiO<sub>2</sub></b>	445
	<b>25%</b>	440
	<b>50%</b>	440
	<b>75%</b>	437
<b>ZnO-P(HTcoAAT)</b>	<b>0% ZnO</b>	450
	<b>25%</b>	450
	<b>50%</b>	445
	<b>75%</b>	440

Fonte: Autora

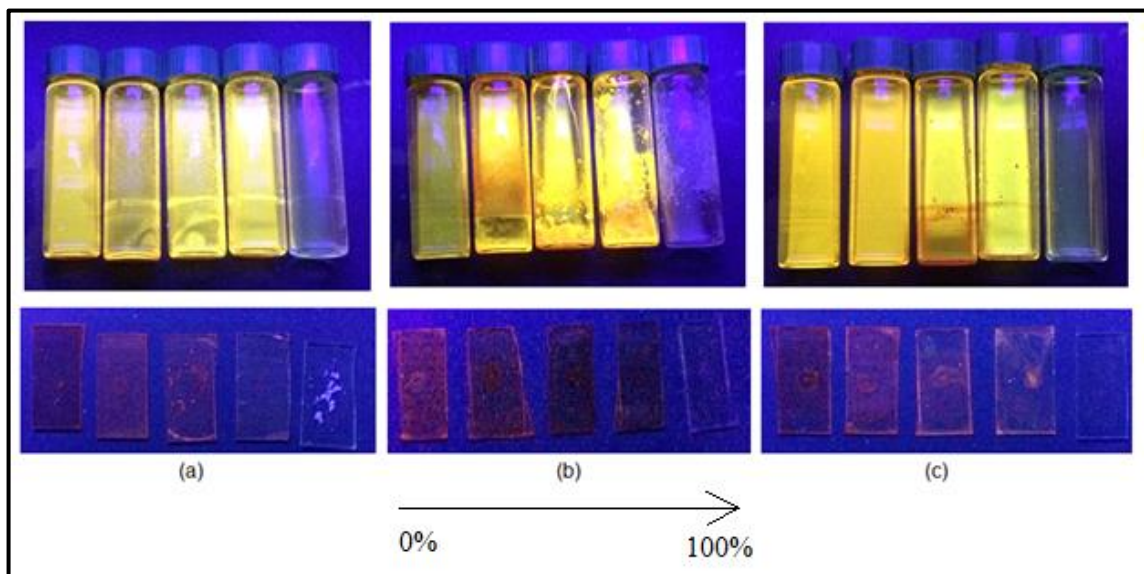
Observa-se em todos os espectros de absorção um ligeiro deslocamento para o azul (blue shift), conforme a porcentagem em massa de óxido nos filmes aumenta. Este comportamento pode estar associado à presença de interações entre as cadeias poliméricas e as unidades de óxido, que provocam mudanças conformacionais nas cadeias dos politiofenos e conseqüentemente, a quebra da sua conjugação.

Os espectros de absorção apresentam máximos de absorção por volta de 450 nm, associado à transição das ligações insaturadas (1). Nos híbridos com ZnO nota-se uma absorção por volta de 350 nm que é característica da absorção das nanopartículas de ZnO e, por isso, sua intensidade aumenta com o aumento da quantidade do óxido.

Os espectros para as amostras contendo 100% de óxido não apresentam absorção significativa, visto que o copolímero é quem apresenta atividade, por isso eles não foram incluídos na tabela.

#### 4.3.4.3 Fotoluminescência de emissão e excitação

Foram feitas fotografias das soluções e dos filmes híbridos sob luz UV ( $\lambda_{exc} = 365$  nm), para que se observasse a luminescência do material, conforme apresenta a Figura 27. Da esquerda para a direita estão os híbridos 0% a 100% para cada óxido. Nota-se que praticamente todos são luminescentes, exceto os 100% de óxido, o que já era esperado, visto que o copolímero derivado do politiofeno é quem apresenta atividade óptica. Somente a suspensão de NP ZnO apresenta exceção emitindo na região do verde-amarelo, entretanto, como a emissão do politiofeno é mais eficiente, este prejudica a identificação da emissão das NP ZnO na fotografia.



**Figura 27 - Fotos das soluções e dos filmes sob luz UV: (a) SiO<sub>2</sub>-P(HTcoAAT), (b) TiO<sub>2</sub>-P(HTcoAAT) e (c) ZnO-P(HTcoAAT).**

Fonte: Autora.

A Figura 28 apresenta os espectros de fotoluminescência (PL) e fotoexcitação (PE) dos filmes híbridos, sendo que a PL foi realizada com emissão em 440 nm e a PE foi realizada com excitação em 640 nm, tais comprimentos de onda foram pré-determinados através de medidas de absorção e de emissão do copolímero (20).

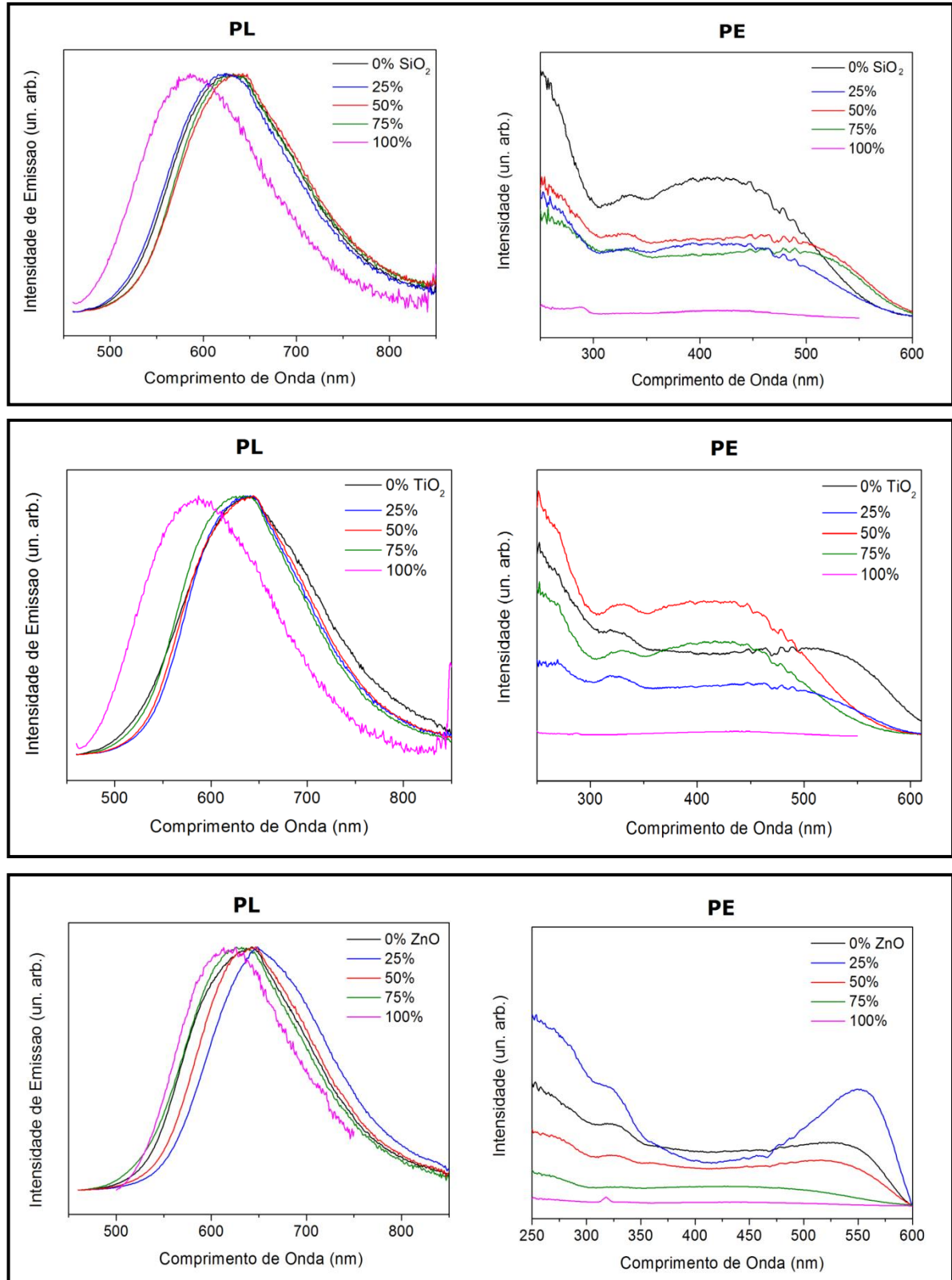


Figura 28 - Espectros de fotoluminescência, à esquerda, e de fotoexcitação, à direita, dos filmes híbridos: (a) SiO<sub>2</sub>-P(HTcoAAT), (b) TiO<sub>2</sub>-P(HTcoAAT) e (c) ZnO-P(HTcoAAT).

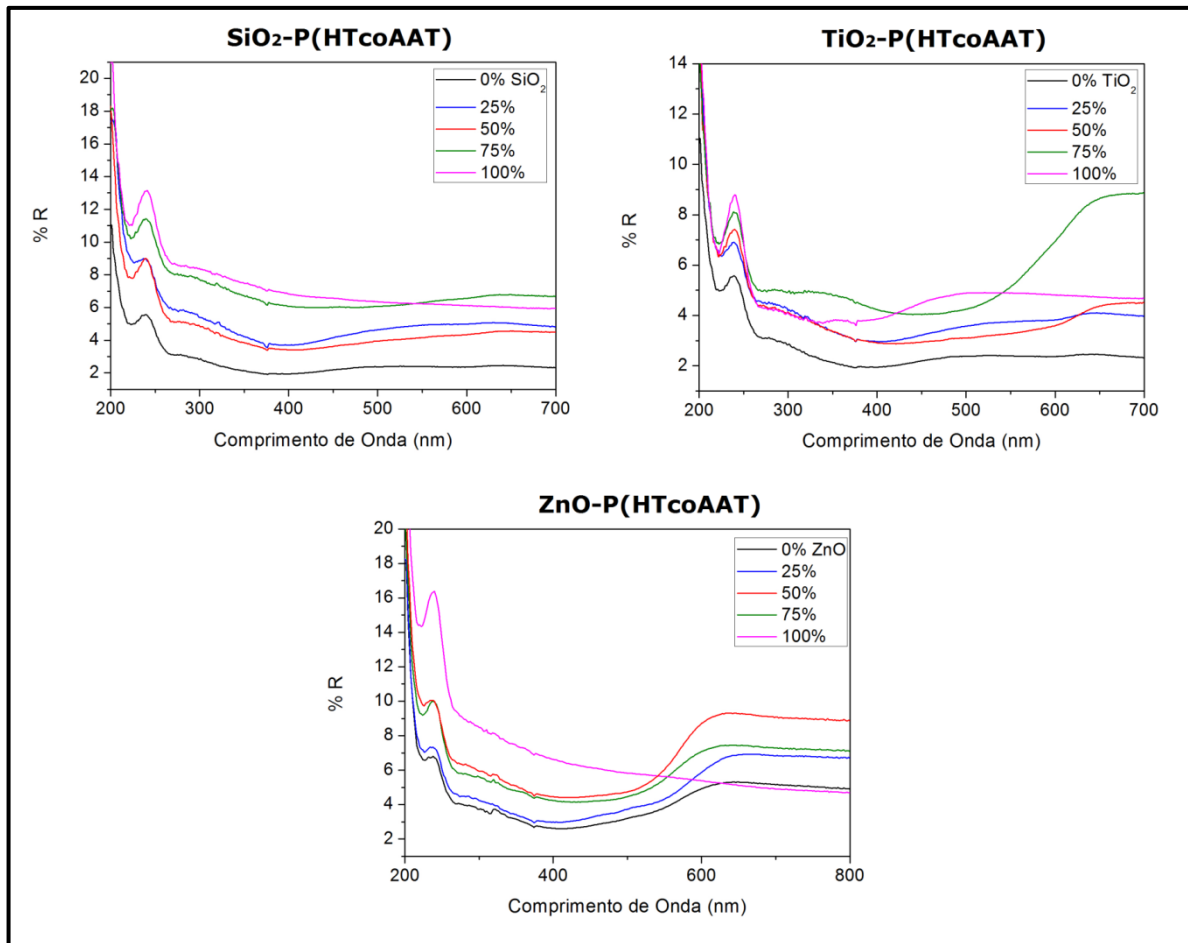
Fonte: Autora.

Observa-se que tanto os espectros de fotoluminescência (PL) como os de fotoexcitação (PE) dos híbridos apresentam um ligeiro deslocamento para o azul (blue shift), conforme a porcentagem em massa dos óxidos nos filmes aumenta, exceto para os espectros de PE de ZnO, onde é observado um ligeiro deslocamento para o vermelho. Tal comportamento também foi observado para os espectros de UV-vis e, como dito anteriormente, pode ser associado à presença de interações entre as cadeias poliméricas e as unidades dos óxidos, que provocam mudanças conformacionais nas cadeias dos politiofenos e consequente quebra de sua conjugação.

Os espectros de PL apresentam máximos por volta de 640 nm, atribuído a transições puramente eletrônicas, resultantes da excitação de cadeias simples, enquanto os de PE apresentam comportamento semelhante aos de UV-vis, com máximos próximos a 430 nm, associados à transição das ligações insaturadas (1), com exceção dos híbridos contendo ZnO, onde observa-se um deslocamento para o vermelho, estando os máximos de PE próximos a 550 nm.

#### **4.3.4.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa**

A Figura 29 mostra os espectros de reflectância difusa dos híbridos. Nesse tipo de análise uma parte do fluxo incidente que penetra no interior da amostra retorna à sua superfície e outra parte sofre absorção parcial e espalhamentos múltiplos de cada partícula que compõe a amostra, sendo, portanto, a reflexão difusa atenuada pelo fenômeno da absorção (34).



**Figura 29 - Espectros de reflectância difusa dos filmes híbridos: (a)  $\text{SiO}_2\text{-P(HTcoAAT)}$ , (b)  $\text{TiO}_2\text{-P(HTcoAAT)}$  e (c)  $\text{ZnO-P(HTcoAAT)}$ .**

Fonte: Autora.

Observa-se nos três casos que quanto maior a quantidade de óxido, maior a reflectância, ou seja, pode-se dizer que esta é uma atividade própria dos óxidos, diferente da emissão, na qual o copolímero é quem possui atividade óptica. Pode-se dizer também que quanto maior a reflectância no UV (200-400 nm), maior o fator de proteção do material, no caso dos híbridos sintetizados, os mais fotoprotetores são aqueles a base de  $\text{SiO}_2$ , por possuírem maior %R no UV.

Além disso, é possível relacionar a reflectância com a transparência do material, visto que, quanto menor a reflectância na região do visível (400-700 nm), maior a transparência (34). Logo, os híbridos com menor quantidade de óxido são mais transparentes. Dentre os híbridos estudados, os mais transparentes são aqueles a base de  $\text{TiO}_2$ , por terem menor %R.

#### 4.3.5 AFM

As medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM) foram usadas para determinar a influência da quantidade dos óxidos na morfologia dos filmes. As Figuras 30, 31 e 32 apresentam as imagens obtidas por AFM dos filmes híbridos com SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZnO, respectivamente, com a média dos valores de RMS, referente a rugosidade, obtida para cada filme, a partir dos dados de AFM. Já a Figura 33 apresenta o gráfico em barras dos valores médios de rugosidade obtidos, com seus respectivos desvios calculados.

Observa-se para os filmes com siloxano (Fig. 30 e Fig. 33 - em preto) um aumento na rugosidade dos filmes com o aumento da porcentagem de SiO<sub>2</sub> de 0% a 50% e depois uma diminuição da mesma no de 75% do óxido. Observa-se também pelas imagens que os híbridos começam a apresentar aglomerados a partir de 50% de SiO<sub>2</sub>, que podem ser atribuídos à presença de separação de fase em escala nanométrica nos mesmos.

Os filmes híbridos a base de titânia (Fig. 31 e Fig. 33 – em vermelho) são os que se mostram mais homogêneos e com menor desvio padrão calculado, isso pode ser devido a uma maior interação do TiO<sub>2</sub> com a rede polimérica. Observa-se um aumento na rugosidade com o aumento da porcentagem de TiO<sub>2</sub> de 0 a 25%, seguida de uma queda gradual, o que pode ser atribuída à presença de maior quantidade de óxido, pois com uma maior quantidade de nanopartículas recobrando o filme, este se torna mais homogêneo e, portanto, menos rugoso. Também é possível observar que houve de fato a formação dos óxidos pelo aspecto característico de óxidos das imagens de AFM.

Para os filmes com óxido de zinco (Fig. 32 e Fig. 33 – em azul) é possível observar que houve uma queda na rugosidade do filme com o aumento de 25% de óxido, seguida de um aumento considerável da mesma nos demais filmes, o completo oposto do observado para os demais filmes. Nota-se ainda que os híbridos começam a apresentar aglomerados a partir de 25% de ZnO, que também podem ser atribuídos à presença de separação de fase em escala nanométrica, devido a distribuição de forma não uniforme. Isto pode ser explicado pelo fato das NP ZnO já estarem formadas na hora da síntese da solução híbrida, por isso tendem a se agregar antes de ser incluídas na rede polimérica, diferente dos outros óxidos que são formados juntamente com a formação da rede polimérica híbrida, o que impede ou diminui esse comportamento de agregação.

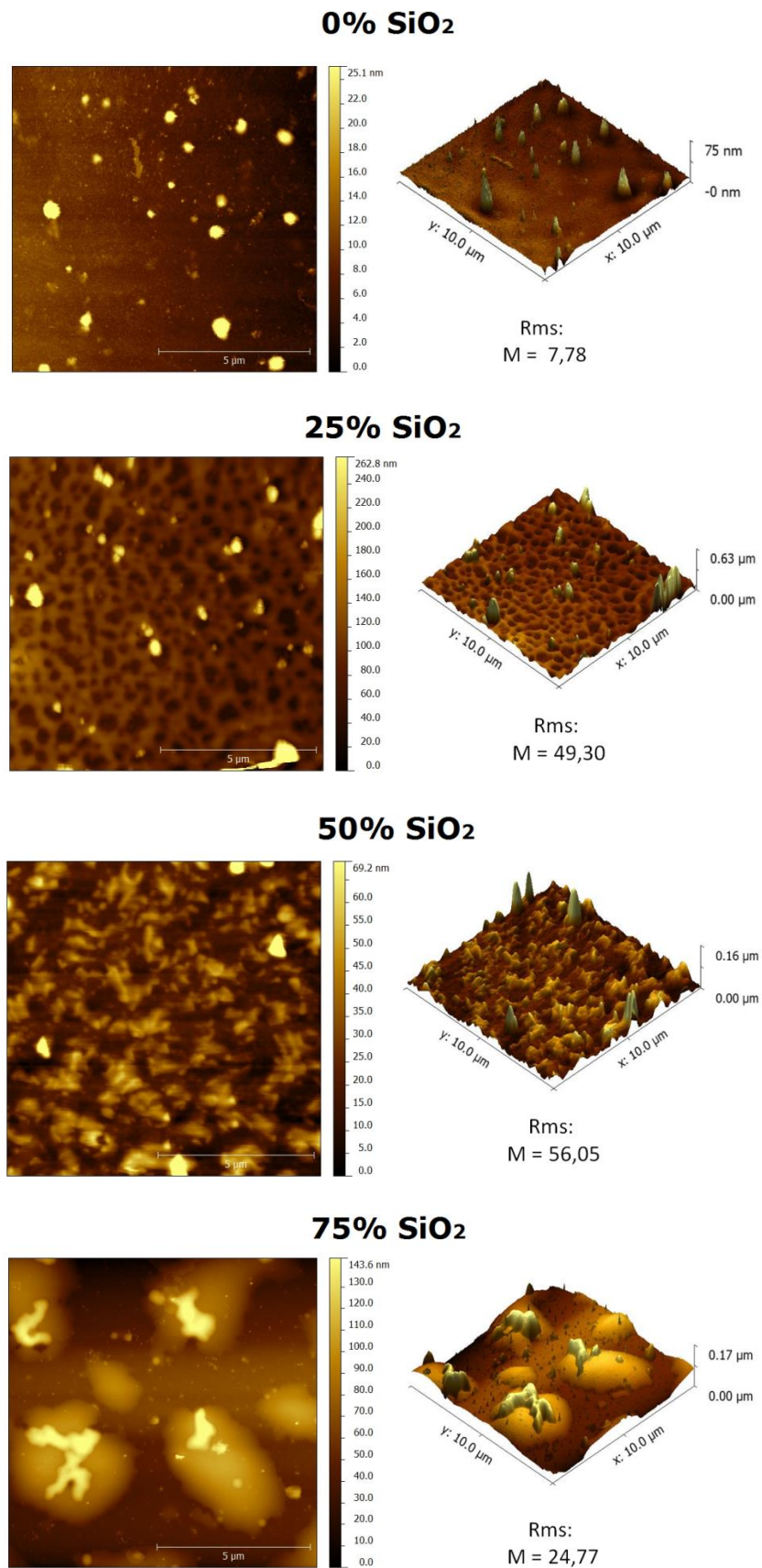


Figura 30 - Imagens de AFM dos filmes híbridos de 0, 25, 50 e 75% SiO<sub>2</sub>. Áreas usadas de 10 $\mu$ m x 10 $\mu$ m.  
Fonte: Autora.

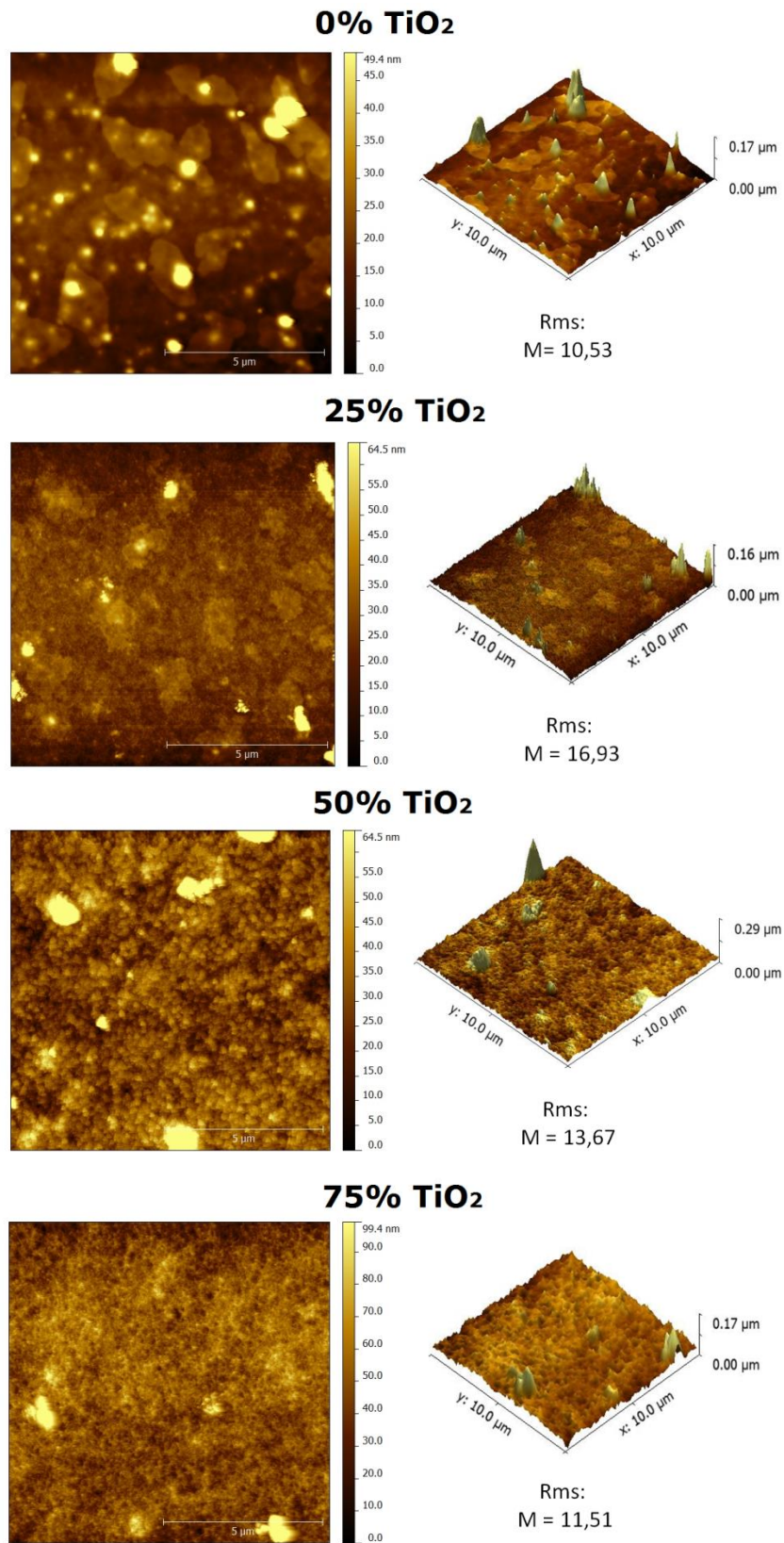


Figura 31 - Imagens de AFM dos filmes híbridos de 0, 25, 50 e 75% TiO<sub>2</sub>. Áreas usadas de 10μm x 10μm.  
Fonte: Autora.

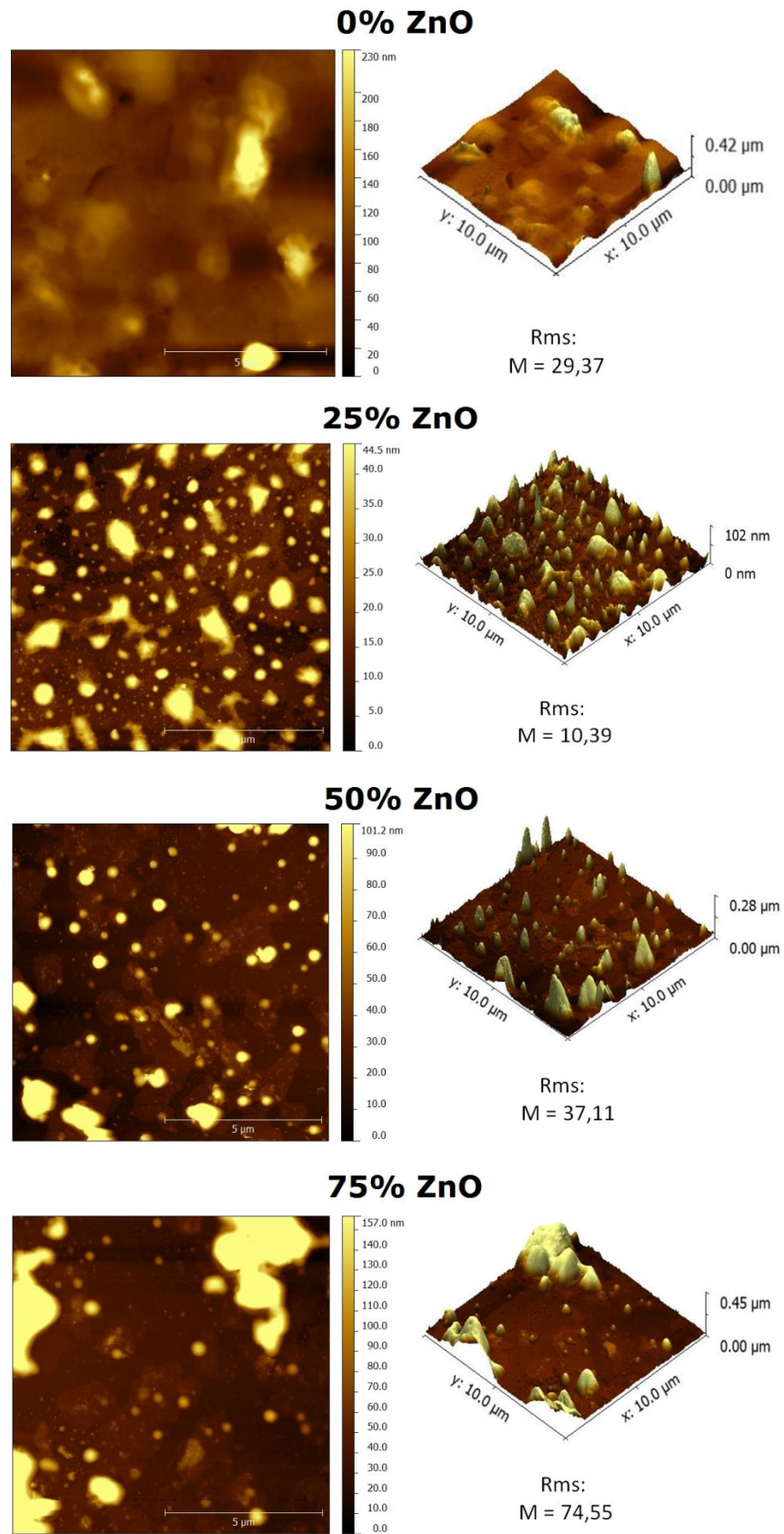
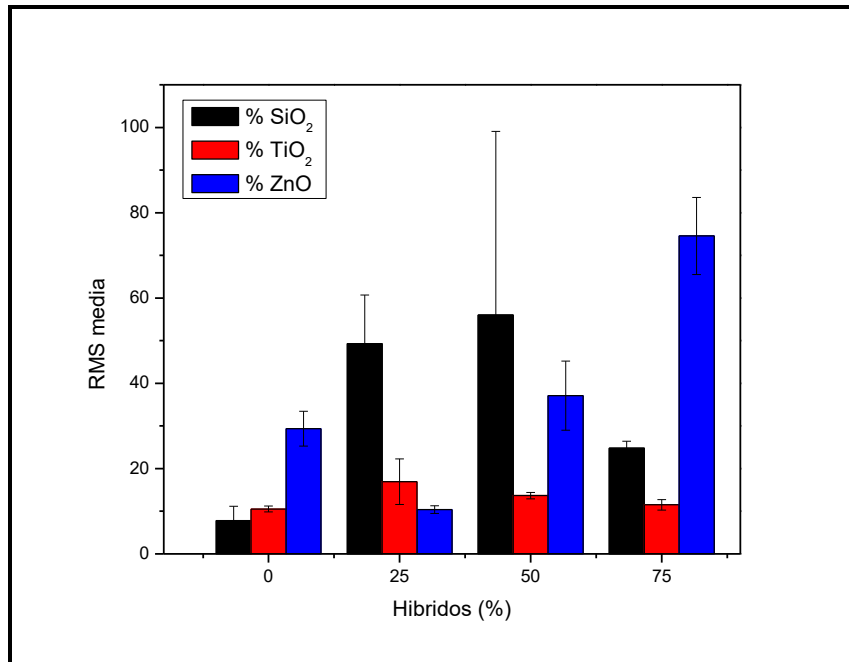


Figura 32 - Imagens de AFM dos filmes híbridos de 0, 25, 50 e 75% ZnO. Áreas usadas de 10 $\mu\text{m}$  x 10 $\mu\text{m}$ .  
Fonte: Autora.



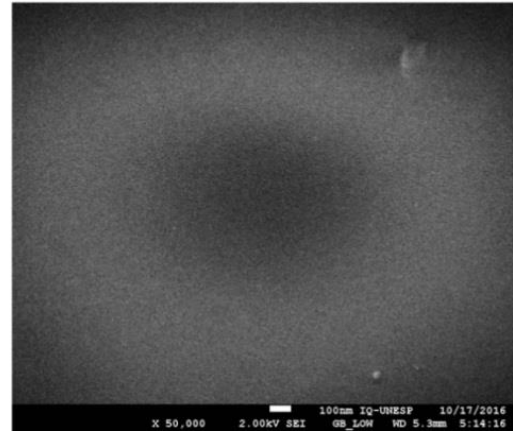
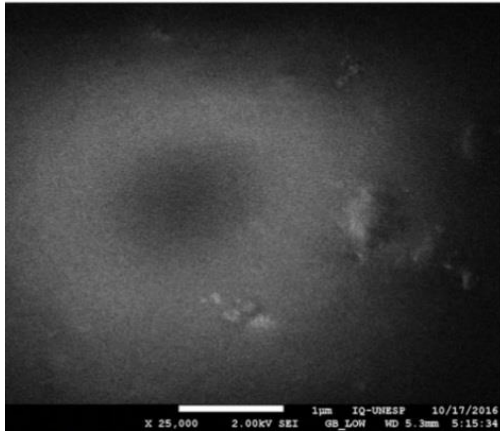
**Figura 33 - Valores médios de rugosidade, calculados a partir dos dados de AFM, para os filmes híbridos: preto - SiO<sub>2</sub>-P(HTcoAAT), vermelho - TiO<sub>2</sub>-P(HTcoAAT) e azul - ZnO-P(HTcoAAT).**

Fonte: Autora.

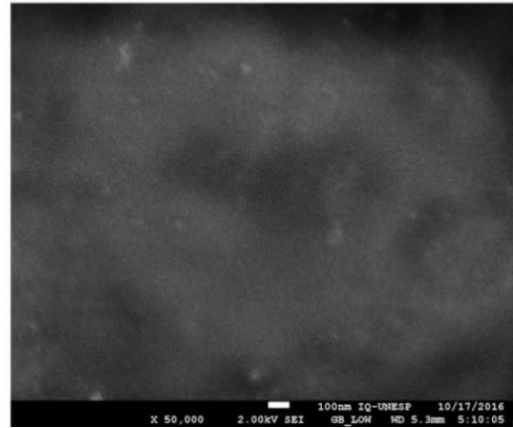
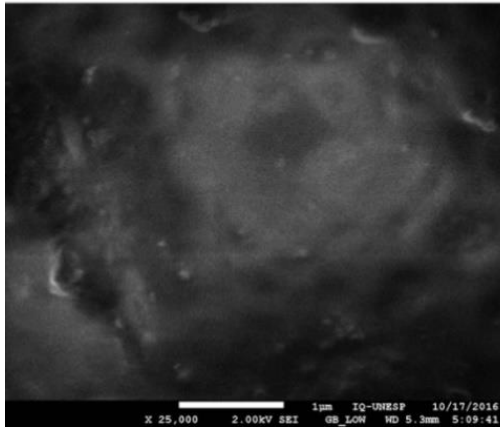
#### 4.3.6 MEV

As medidas de MEV foram realizadas para se complementar a análise morfológica e corroborar com os dados obtidos por AFM e foram feitas somente para os híbridos com a menor e a maior porcentagem de óxido, além do copolímero. As Figuras 34, 35 e 36 mostram, portanto, as imagens de MEV obtidas para os híbridos com 0%, 25% e 75% dos seus respectivos óxidos.

0% SiO<sub>2</sub>



25% SiO<sub>2</sub>



75% SiO<sub>2</sub>

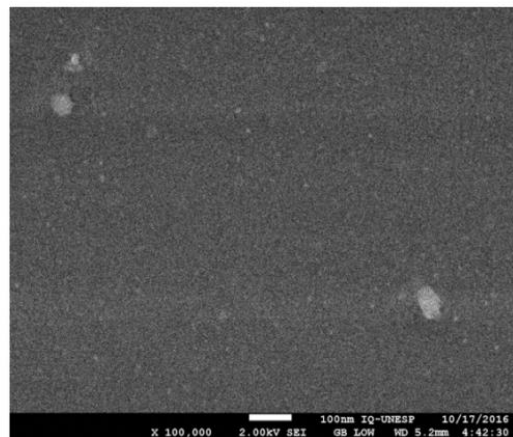


Figura 34 - Imagens de MEV dos filmes híbridos de 0, 25 e 75% SiO<sub>2</sub>.

Fonte: Autora.

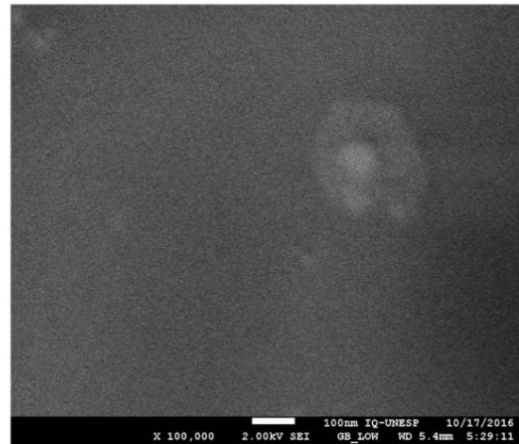
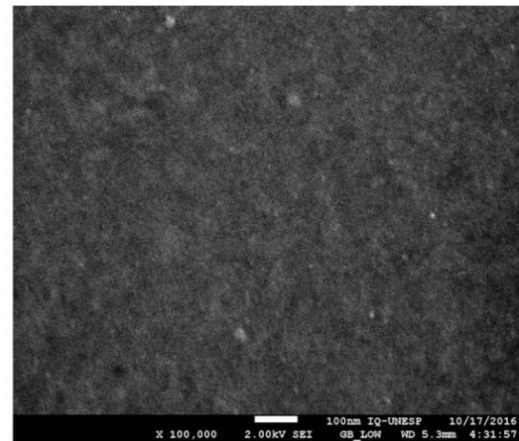
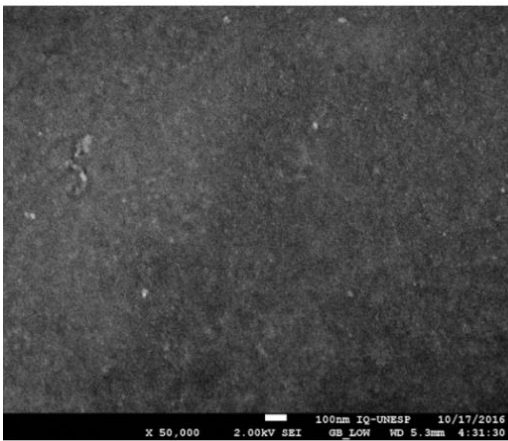
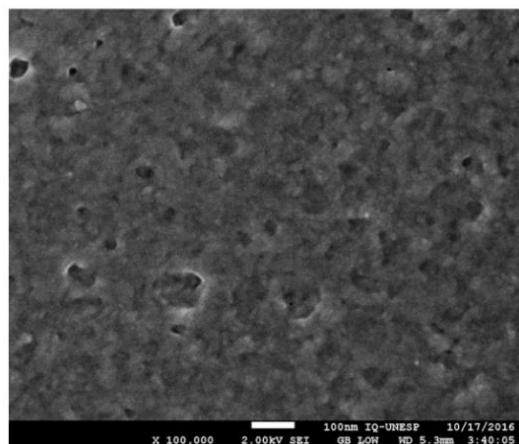
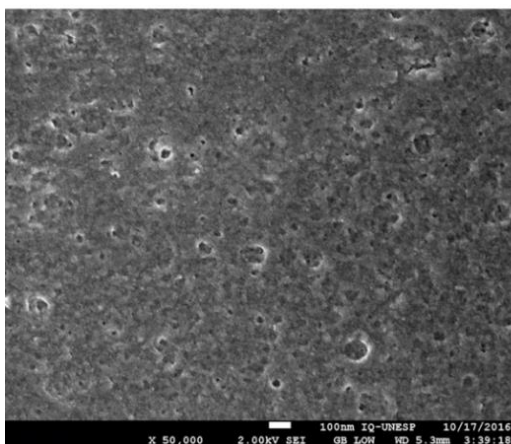
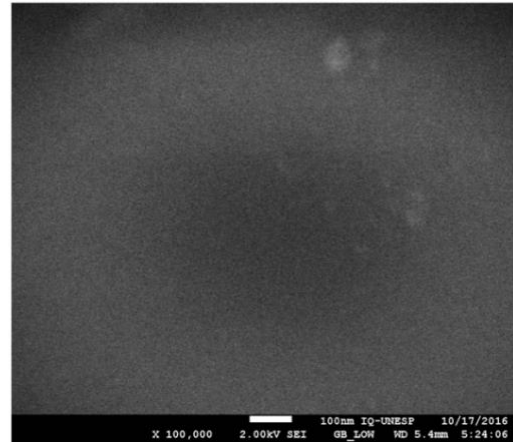
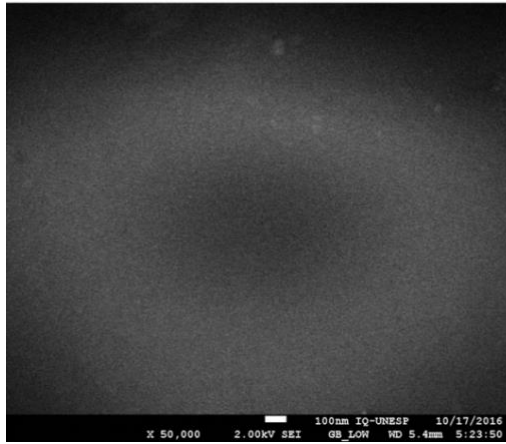
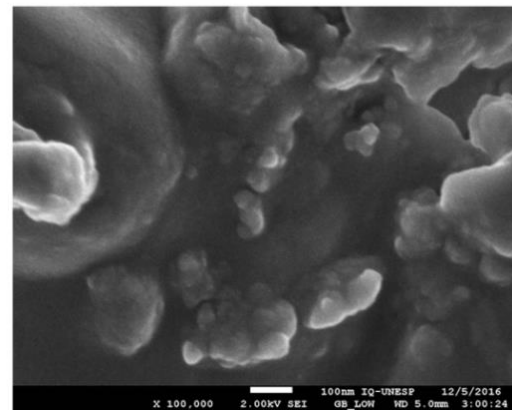
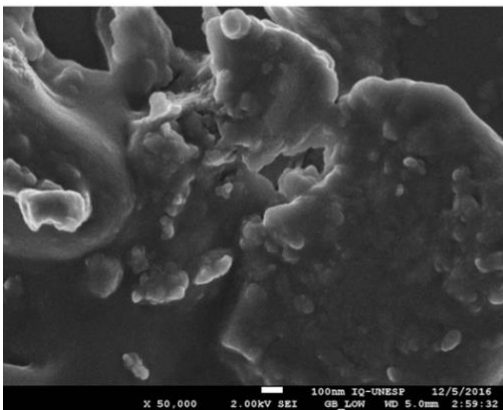
0% TiO<sub>2</sub>25% TiO<sub>2</sub>75% TiO<sub>2</sub>

Figura 35 - Imagens de MEV dos filmes híbridos de 0, 25 e 75% TiO<sub>2</sub>.  
Fonte: Autora.

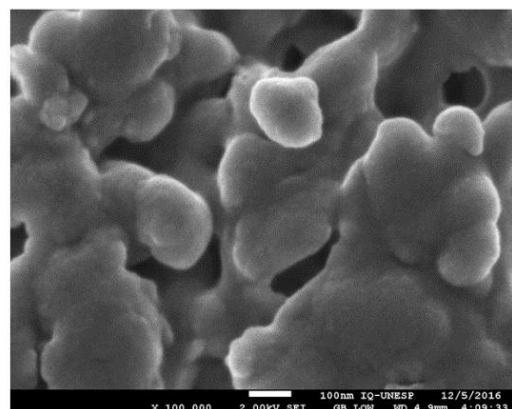
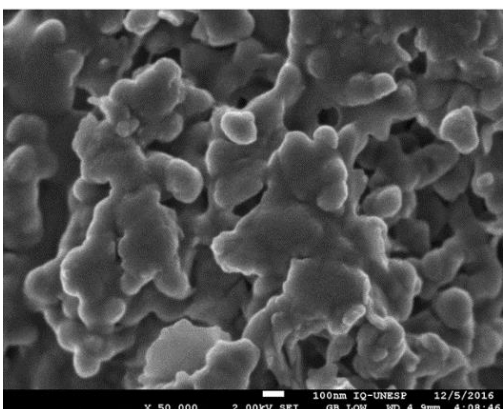
0% ZnO



25% ZnO



75% ZnO



**Figura 36 - Imagens de MEV dos filmes híbridos de 0, 25 e 75% ZnO.**

Fonte: Autora.

Assim como observado no AFM os filmes com 0% de óxidos se apresentam mais homogêneos, com a presença de alguma rugosidade ou deposições mais acentuadas em determinadas regiões. Os filmes contendo  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  apresentam maior homogeneidade com o aumento da concentração de óxido em sua composição, sendo o filme distribuído de forma homogênea por todo o substrato. Por outro lado, os filmes a base de  $\text{ZnO}$  apresentam claras diferenças em relação aos demais, em 25% já há formação de agregados sobre o filme e com 75% formam-se agregados ainda maiores, tornando-os bastante irregulares.

#### 4.3.7 MEV-EDS

A Figura 37 apresenta os gráficos de EDS obtidos para os híbridos com 25% e 75% dos óxidos, a partir das imagens de MEV, a fim de se determinar a composição química na superfície dos filmes híbridos, comprovando-se a presença dos metais nos filmes.

Os filmes com  $\text{SiO}_2$  (a) apresentam o sinal de Si, menos intenso no de 25% e mais intenso no de 75%, conforme esperado. Já nos filmes com  $\text{TiO}_2$  (b) o Ti aparece discretamente no filme de 75% e nem aparece no de 25%, isto porque seu sinal deve ser mais fraco. Nos filmes contendo  $\text{ZnO}$  (c) o Zn aparece nos dois gráficos, no entanto, no de 25% o sinal aparece sobreposto ao Na, por estarem na mesma região, mas com menor intensidade, comparado ao de 75%, onde esse pico é bem evidente e aparece sozinho, estando coerente com o esperado.

A presença de Mg, Ca e Na pode ser atribuída ao vidro e o C e o S observado em alguns gráficos são, possivelmente, do copolímero.

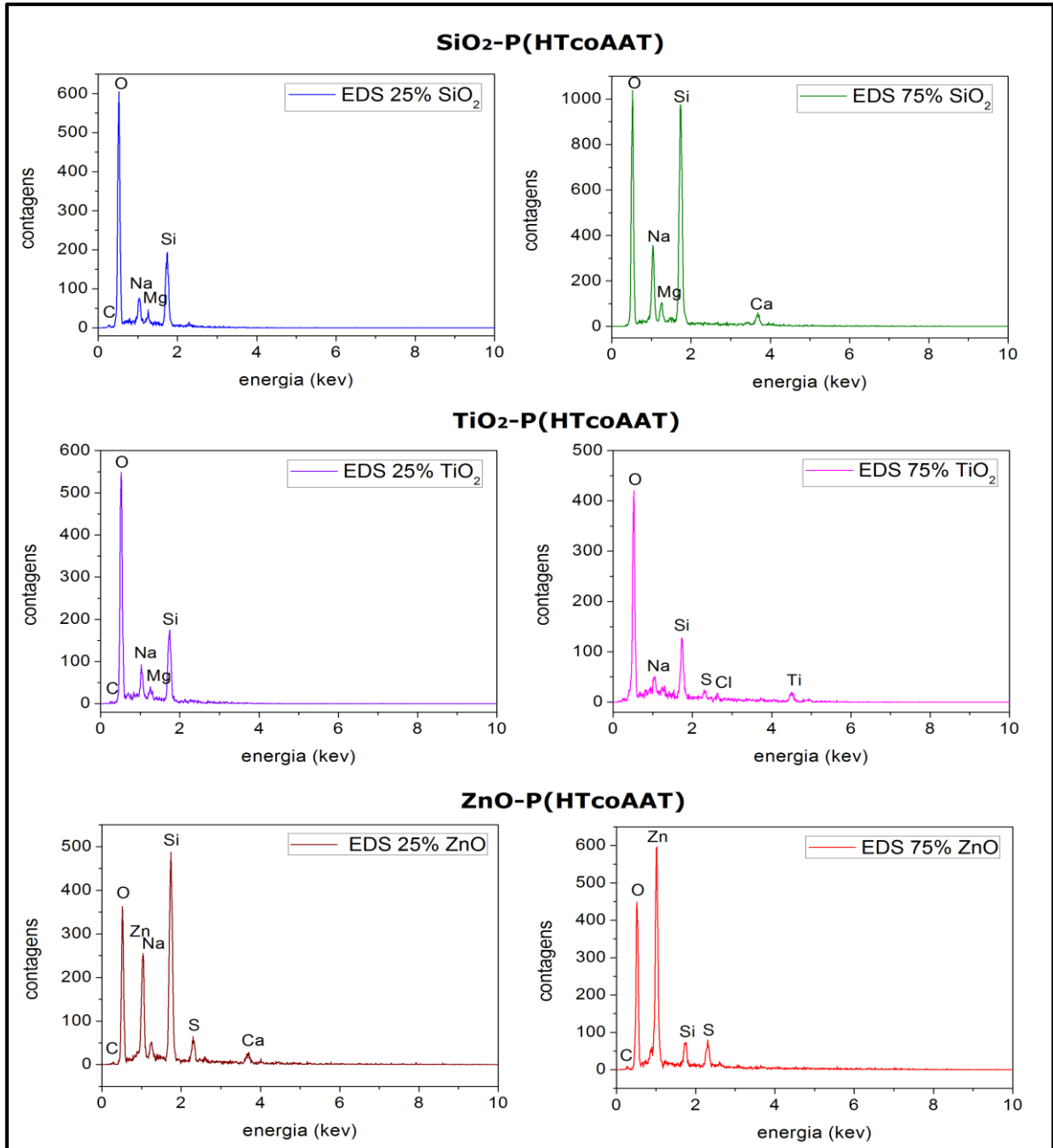


Figura 37 - Análise EDS dos filmes híbridos: (a) SiO<sub>2</sub>-P(HTcoAAT), (b) TiO<sub>2</sub>-P(HTcoAAT) e (c) ZnO-P(HTcoAAT).  
Fonte: Autora.

## 5 POSSÍVEIS APLICAÇÕES

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que os híbridos orgânico-inorgânicos aqui estudados são bastante promissores em uma série de aplicações, tais como sensores químicos, aplicações ópticas e revestimentos.

A utilização de materiais híbridos na fabricação de sensores químicos se deve, principalmente, à transparência óptica, estabilidade fotoquímica e eletroquímica destes materiais (8). Como foi observado neste trabalho, através das análises de reflectância, de absorção e de emissão, os híbridos obtidos possuem transparência e certa estabilidade fotoquímica, sendo pouco afetados pela quantidade de óxido presente, sendo mais indicados aqueles com menor quantidade de óxido, para serem usados como sensores, por serem mais transparentes.

As aplicações ópticas podem ocorrer em materiais fotocromáticos, por exemplo, que são preparados pelo aprisionamento de corantes orgânicos, fotocromáticos, em matrizes poliméricas. Esses materiais fotocromáticos mudam de cor em resposta à absorção de luz e são usados principalmente em revestimento de proteção (8). Visto que os híbridos sintetizados absorvem bem no UV-vis, eles podem ser utilizados junto a corantes fotocromáticos, como revestimentos fotoprotetores, principalmente os híbridos a base de siloxano, por possuírem maior reflectância no UV e, portanto, serem mais fotoprotetores.

A indústria automotiva vem utilizando muito polímeros híbridos orgânico-inorgânicos como revestimento. Para tanto, é condição necessária que a temperatura de cura do revestimento polimérico para aplicação em grandes áreas seja a ambiente, possibilitando a aplicação "on-site". O processo sol-gel, mais uma vez, é o método mais adequado para esses casos, pois geralmente a cura ocorre à temperatura ambiente (8). Os híbridos estudados neste trabalho se mostram bastante estáveis termicamente, até aproximadamente 300 °C, o que os torna muito atrativos para este tipo de aplicação, sendo os mais indicados novamente aqueles a base de siloxano, por possuírem maior estabilidade térmica dentre os demais e os de titânia, devido a sua maior homogeneidade.

## 6 CONCLUSÃO

Concluiu-se que a rota de síntese proposta para o copolímero é satisfatória, permitindo sua preparação com a composição químico-estrutural desejada. Os híbridos também foram obtidos satisfatoriamente, via sol-gel, como foi observado a partir dos espectros FTIR e RMN  $^1\text{H}$  dos mesmos.

A análise térmica dos híbridos permitiu observar que a decomposição térmica da parte polimérica dos mesmos ocorre em temperaturas próximas a 400 °C, estando de acordo com o observado na análise térmica do copolímero. Concluiu-se também que quanto maior a concentração dos óxidos, maior a estabilidade térmica conferida aos híbridos, exceto para aqueles a base de titânia. O híbrido com 75% de ZnO foi o único que não correspondeu ao esperado, o que pode ser atribuído à pouca massa da amostra usada neste experimento, comprometendo a análise.

As propriedades de absorção e emissão desses filmes demonstraram ser pouco influenciadas pela quantidade de óxido presente, sendo observado apenas um ligeiro deslocamento para o azul (blue shift), em praticamente todos os casos, conforme a porcentagem em massa de óxido aumenta. Tal comportamento foi associado à presença de interações entre as cadeias poliméricas e as unidades de óxido, que promovem mudanças conformacionais nas cadeias dos politiofenos e a quebra da sua conjugação.

Os espectros de absorção apresentaram máximos de absorção por volta de 450 nm, associado à transição das ligações insaturadas. Os espectros de fotoluminescência apresentaram máximos de emissão por volta de 640 nm, atribuído a transições puramente eletrônicas resultantes da excitação de cadeias simples. Também foi observado que quanto maior a quantidade de óxido, maior a reflectância dos filmes híbridos e menor a transparência, indicando que esta é uma atividade própria do óxido.

A análise morfológica mostrou que os filmes que contêm somente o copolímero são mais homogêneos que os demais filmes híbridos. Os filmes a base de titânia se mostraram mais homogêneos com o aumento da concentração de óxido, o que foi associado a uma maior interação entre o  $\text{TiO}_2$  e a rede polimérica. Entretanto, os filmes a base de óxido de zinco apresentaram comportamento diferente dos demais: bastante irregulares com presença de agregados sobre os filmes e estes mais evidenciados com o aumento da concentração do óxido. Esse comportamento foi atribuído a metodologia de obtenção dos filmes, a qual partiu de uma suspensão coloidal de ZnO que tende a se agregar dependendo do meio.

Diante dos resultados obtidos neste trabalho constatou-se que não há alterações significativas nos híbridos obtidos com o aumento da quantidade de óxido do ponto de vista térmico e óptico, no entanto, a morfologia é bastante diferente para cada um.

Analisando as possíveis aplicações indicadas para estes materiais, os que se mostraram mais promissores e com as melhores características foram aqueles a base de titânia e siloxano. No entanto, cabe ressaltar que foram seguidos os mesmos parâmetros para a obtenção dos filmes para os três híbridos: tempo e temperatura de reação, concentração dos reagentes, tipo de substrato, entre outros. Portanto, estudos mais avançados podem ser realizados a fim de ajustar estas variáveis para torná-los promissores e aperfeiçoados de acordo com as aplicações desejadas.

## REFERÊNCIAS

- 1 GONÇALVES, V. C. *Síntese e caracterização de derivados do politiofeno para utilização em sensores*. 2010. 160 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 2 RONCALI, J. Conjugated poly(thiophenes) - synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews*, v. 92, n. 4, p. 711-738, 1992.
- 3 NIEMI, V. M.; KNUUTTILA, P.; OSTERHOLM, J. E.; KORVOLA, J. Polymerization of 3-alkylthiophenes with FeCl<sub>3</sub>. *Polymer*, v. 33, n. 7, p. 1559-1562, 1992.
- 4 FRALEONI-MORGERA, A.; DELLA-CASA, C.; LANZI, M.; COSTA-BIZZARRI, P. Investigation on different procedures in the oxidative copolymerization of a dye-functionalized thiophene with 3-hexylthiophene. *Macromolecules*, v. 36, n. 23, p. 8617-8620, 2003.
- 5 FRALEONI-MORGERA, A.; DELLA-CASA, C.; COSTA-BIZZARRI, P.; LANZI, M.; MISSIROLI, A. Completely soluble azo-dye-substituted thiophenic copolymers through proper molecular design. *Macromolecules*, v. 38, n. 8, p. 3170-3175, 2005.
- 6 ANDERSSON, M. R.; MAMMO, W.; OLINGA, T.; SVENSSON, M.; THEANDER, M.; INGANAS, O. Synthesis of regioregular phenyl substituted polythiophenes with FeCl<sub>3</sub>. *Synthetic Metals*, v. 101, n. 1/3, p. 11-12, 1999.
- 7 BARBARELLA, G.; ZAMBIANCHI, M.; DITORO, R.; COLONNA, M.; IAROSI, D.; GOLDONI, F.; BONGINI, A. Regioselective oligomerization of 3-(alkylsulfanyl)thiophenes with ferric chloride. *Journal of Organic Chemistry*, v. 61, n. 23, p. 8285-8292, 1996.
- 8 JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Química Nova*, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- 9 BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. *Química Nova*, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.
- 10 KHATAMIAN, M.; FAZAYELI, M.; DIVBAND, B. Preparation, characterization and photocatalytic properties of polythiophene-sensitized zinc oxide hybrid nanocomposites. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 26, p. 540-547, 2014.
- 11 GOMEZ-ROMERO, P. Hybrid organic-inorganic materials - in search of synergic activity. *Advanced Materials*, v. 13, n. 3, p. 163-174, 2001.
- 12 BURKETT, C. M.; UNDERWOOD, L. A.; VOLZER, R. S.; BAUGHMAN, J. A.; EDMISTON, P. L. Organic-inorganic hybrid materials that rapidly swell in non-polar liquids: nanoscale morphology and swelling mechanism. *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 4, p. 1312-1321, 2008.
- 13 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-gel processing: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Boston: Academic Press, c1990. 908 p.

- 14 HIRATUSKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova*, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
- 15 FONSECA M. G.; AIROLDI, C. Inorganic-organic hybrids derived from the reaction of phyllosilicates with organosilanes. *Química Nova*, v. 26, n. 5, p. 699-707, 2003.
- 16 OSHIRO JUNIOR, J. A.; ABUÇAFY, M. P.; MANAIA, E. B.; SILVA, B. L.; CHIARI-ANDRÉO, B. G.; CHIAVACCI, L. A. Drug delivery systems obtained from sílica based organic-inorganic hybrids. *Polymers*, v. 8, n. 91, 2016. doi:10.3390/polym8040091.
- 17 BARKADE, S. S.; PINJARI, D. V.; NAKATE, U. T.; SINGH, A. K.; GOGATE, P. R.; NAIK, J. B.; SONAWANE, S. H.; PANDIT, A. B. Ultrasound assisted synthesis of polythiophene/SnO<sub>2</sub> hybrid nanolatex particles for LPG sensing. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 74, p. 115-123, 2013.
- 18 CLÉMENT, S.; TIZIT, A.; DESBIEF, S.; MEHDI, A.; DE WINTER, J.; GERBAUX, P.; LAZZARONI, R.; BOURY, B. C. Synthesis and characterisation of p-conjugated polymer/silica hybrids containing regioregular ionic polythiophenes. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 8, p. 2733-2739, 2011.
- 19 MESCOLOTO, A. F.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; GONÇALVES, V. C. Structural and thermal properties of carboxylic acid functionalized polythiophenes. *Polímeros*, v. 24, n. esp., p. 31-35, 2014.
- 20 SAKAI, R. T.; CRUZ, F. M.; MELO, H. G.; BENEDETTI, A. V.; SANTILLI, C. V.; SUEGAMA, P. H. Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*, v. 74, n. 2, p. 288-301, 2012.
- 21 KURODA, K.; SHIMOJIMA, A.; KAWAHARA, K.; WAKABAYASHI, R.; TAMURA, Y.; ASAKURA, Y.; KITAHARA, M. Utilization of alkoxysilyl groups for the creation of structurally controlled siloxane-based nanomaterials. *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 1, p. 211-220, 2014.
- 22 SANCHEZ, C.; BOISSIERE, C.; CASSAIGNON, S.; CHANEAC, C.; DURUPHTY, O.; FAUSTINI, M.; GROSSO, D.; LABERTY-ROBERT, C.; NICOLE, L.; PORTEHAULT, D.; RIBOT, F.; ROZES, L.; SASSOYE, C. Molecular engineering of functional inorganic and hybrid materials. *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 1, p. 221-238, 2014.
- 23 HUI, C. M.; PIETRASIK, J.; SCHMITT, M.; MAHONEY, C.; CHOI, J.; BOCKSTALLER, M. R.; MATYJASZEWSKI, K. Surface-initiated polymerization as an enabling tool for multifunctional (nano-) engineered hybrid materials. *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 1, p. 745-762, 2014.
- 24 SANTILLI, C. V.; CHIAVACCI, L. A.; LOPES, L.; PULCINELLI, S. H.; OLIVEIRA, A. G. Controlled drug release from ureasil-polyether hybrid materials. *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 3, p. 463-467, 2009.
- 25 MOLINA, E. F. *Matrizes híbridas siloxano-poliéter para liberação controlada de fármacos*. 2010. 169 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

- 26 HANPRASOPWATTANA, A.; SRINIVASAN, S.; SAULT, A. G.; DATYE, A. K. Titania coatings on monodisperse sílica spheres (characterization using 2-propanol dehydration and TEM). *Langmuir*, v. 152, p. 3173-3179, 1996.
- 27 STÖBER, W.; FINK, A. Controlled growth of monodisperse sílica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 26, p. 62-69, 1968.
- 28 FREDERICE, R. *Preparação e caracterização de sistemas híbridos CdS/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> para aplicações fotoquímicas*. 2014. 110 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- 29 CHANG, Y. M.; SU, W. F.; WANG, L. Photoactive polythiophene: titania hybrids with excellent miscibility for use in polymer photovoltaic cells. *Macromolecular Journals*, v. 29, p. 1303-1308, 2008.
- 30 SILVA, R. F. L. *Preparação de espumas cerâmicas de TiO<sub>2</sub> a partir do processo sol-emulsão-gel*. 2012. 122 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.
- 31 CAETANO, B. L. *Formação e crescimento de nanopartículas de óxido de zinco via sol-gel*. 2010. 125 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
- 32 SPANHEL, L.; ANDERSON, M. A. Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated ZnO colloids. *Journal of the American Chemical Society*, v. 113, p. 2826-2833, 1991.
- 33 PACHOLSKI, C.; KORNOWSKI, A.; WELLER, H. Self-assembly of ZnO: from nanodots, to nanorods. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 41, n. 7, p. 1188-1191, 2002.
- 34 MANAIA, E. B. *Desenvolvimento de sistemas líquido-cristalinos multifuncionais contendo nanopartículas de TiO<sub>2</sub> para proteção solar e liberação controlada de terpinem-4-ol*. 2012. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.
- 35 GONÇALVES, V. C. *Preparação e caracterização de polímeros conjugados com propriedades crômicas*. 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 36 MANSUR, H. S. *Biomateriais*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Laboratório de Análise e Caracterização de Superfícies e Materiais, 2014. Cap. 7. Versão pré-editorial, parte 2. Disponível em: <<http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part02.pdf>>. Acesso em: 11 jan. 2016.
- 37 DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências*, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

38 KADAK, K.; NOWACZYK, J. Polythiophene nanoparticles in aqueous media. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 23, 2016. doi:10.1002/app.43495.

39 MURADOR FILHO, A. *Síntese e caracterização de ZnO/TiO<sub>2</sub> nanoestruturado*. 2012. 131 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2012.

40 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 460 p.

41 PARK, J. K.; LEE, K. W.; LEE, C. E. <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance study of distinct interstitial hydrogen dynamics in ZnO. *Solid State Communications*, v. 165, p. 19-21, 2013.

42 CAETANO, B. L.; SILVA, M. N.; SANTILLI, C. V.; BRIOIS, V.; PULCINELLI, S. H. Unified ZnO Q-dot growth mechanism from simultaneous UV-Vis and EXAFS monitoring of sol-gel reactions induced by different alkali base. *Optical Materials*, v. 61, p. 92-97, 2016.