

DENISE TOLEDO BONEMER DE SALVI

Íons terras raras inseridos em matrizes poliméricas de germânio e enxofre para preparação de materiais com propriedades ópticas

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Araraquara
2015

FICHA CATALOGRÁFICA

S184i Salvi, Denise Toledo Bonemer de
Íons terras raras inseridos em matrizes poliméricas de germânio e enxofre para preparação de materiais com propriedades ópticas / Denise Toledo Bonemer de Salvi – Araraquara : [s.n], 2015
134 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Sidney José Lima Ribeiro

1. Germânio. 2. Polímeros. 3. Sulfetos. 4. Érbio. 5. Terras raras. I. Título.

DENISE TOLEDO BONEMER DE SALVI

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

Araraquara, 28 de julho de 2015.


BANCA EXAMINADORA




Prof. Dr. SIDNEY JOSÉ LIMA RIBEIRO (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP




Dr. NIVALDO BORALLE
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. JOSÉ PEDRO DONOSO GONZALEZ
Instituto de Física / USP / São Carlos - SP



Prof. Dr. LUCAS ALONSO ROCHA
Universidade de Franca / UNIFRAN / Franca - SP



Prof. Dr. CAIO EDUARDO DE CAMPOS TAMBELLI
Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos / USP / Pirassununga - SP

Dados Curriculares

I. Dados pessoais

Nome: Denise Toledo Bonemer De Salvi

Nascimento: 17 de janeiro de 1984.

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Bebedouro

Estado Civil: casada

Filiação: Pai: Paulo Henrique de Salvi.

Mãe: Carmen Silvia Toledo Bonemer De Salvi.

Profissão: Química

Endereço profissional: Rua Prof. Francisco Degni, n. 50, Quitandinha, Araraquara-SP.

II. Formação acadêmica

(2002-2003) - Técnico em Nutrição e Dietética – Centro Paula Souza

(2005-2008) - Bacharel em Química Tecnológica

Centro Universitário da Fundação Educacional de Barretos

(2009-2010) - Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Araraquara, Brasil

Título: Membranas Condutoras Iônicas de Celulose Bacteriana

Orientador: Younés Messadeq

Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

(2011-2015) Doutorado em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Araraquara, Brasil

Título: Íons terras raras inseridos em matrizes poliméricas de germânio e enxofre para preparação de materiais com propriedades ópticas

Orientador: Sidney José Lima Ribeiro

Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

(2012-2012) Estágio de Pesquisa

Université Laval, ULAVAL, Centre d'Optique, Photonique et Laser - COPL.

Bolsista da: Emerging Leaders in the Americas Program - ELAP

III. Prêmios e títulos

(2009) Diploma de Honra ao Mérito de Melhor Aluno do Curso de Bacharelado em Química Tecnológica do Centro Universitário da Fundação Educacional de Barretos no período de 2004 a 2008, Conselho Regional de Química - IV Região

IV. Trabalhos científicos publicados

SALVI, D. T. B.; JOB, A. E.; RIBEIRO, S. J. L. New Flexible and Transparent Solution-Based Germanium-Sulfide Polymeric Materials. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 992 - 1003, 2015.

OLIVEIRA, R. L.; BARUD, H. S.; **SALVI, D. T. B.;** PEROTTI, G. F.; RIBEIRO, S. J. L.; CONSTANTINO, V. R. L. Transparent organic-inorganic nanocomposites membranes based on carboxymethylcellulose and synthetic clay. **Industrial Crops and Products**, v.69, p.415 - 423, 2015.

SALVI, D. T. B.; BARUD, H. S.; PAWLICKA, A.; MATTOS, R. I.; RAPHAEL, E.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Bacterial cellulose/triethanolamine based ion-conducting membranes. **Cellulose**, v.21, p.1975 - 1985, 2014.

SALVI, D. T. B.; BARUD, H. S.; TREU-FILHO, O.; PAWLICKA, A.; MATTOS, R. I.; RAPHAEL, E.; RIBEIRO, S. J. L. Preparation, thermal characterization, and DFT study of the bacterial cellulose. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 118, p. 205 - 215, 2014.

SALVI, D. T. B.; BARUD, H. S.; CAIUT, J. M. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Self-supported bacterial cellulose/boehmite organic-inorganic hybrid films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, p. 211 - 218, 2012.

MARINS, J. A.; SOARES, B. G.; DAHMOUCHE, K.; RIBEIRO, S. J. L.; BARUD, H.; **BONEMER, D.** Structure and properties of conducting bacterial cellulose-polyaniline nanocomposites. **Cellulose**, v. 18, p. 1285 - 1294, 2011.

DONINI, Í. A. N.; **SALVI, D. T. B.;** FUKUMOTO, F. K.; LUSTRI, W. R.; BARUD, H. S.; MARCHETTO, R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana. **Eclética Química**, v.35, p.165 - 178, 2010.

V. Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

BARUD, H. S.; **SALVI, D. T. B.;** CAIUT, J. M. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. **Bacterial cellulose/boehmite composites.** In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão - SP, p. 3876 - 3881, 2011.

MARINS, J. A.; SOARES, B. G.; CATEIN, T.; **SALVI, D. T. B.;** BARUD, H. S.; RIBEIRO, S. J. L. **Membranas flexíveis magnéticas a base de celulose bacteriana.** In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão - SP, p. 985 - 990, 2011.

VI. Patente

SALVI, D. T. B.; BARUD, H. S.; PAWLICKA, A.; RAPHAEL, E.; MATTOS, R. I.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MEMBRANA CONDUTORA IÔNICA DE CELULOSE BACTERIANA E PRODUTO OBTIDO**, 2012. Categoria: Produto e Processo. Instituição onde foi depositada: Instituto Nacional de Propriedade Intelectual. País: Brasil. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR102012023857-8. Data de depósito: 21/09/2012. Depositante/Titular: Denise Toledo Bonemer De Salvi, Barud, Hernane S., Agnieszka Pawlicka, Raphael, Ellen, Mattos, Ritamara Isis, Sidney José Lima Ribeiro, Messaddeq, Younés. Depositante/Titular: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Universidade de São Paulo.

VII. Participação em eventos

Participações em eventos (congresso): 12

Participações em eventos (seminário): 1

Participações em eventos (simpósio): 4

Participações em eventos (encontro): 4

Participações em eventos (outra): 8

Participação em banca de trabalhos de conclusão (graduação): 1

VIII. Formação complementar

2013 - 2013 Curso de curta duração em Organometallics: preparation and reactivity. Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Sao Carlos, Brasil

2011 - 2011 Curso de curta duração em Espectroscopia de Terras Raras. Instituto de Química - Universidade de São Paulo, IQ-USP, Brasil

- 2011 - 2011** Curso de curta duração em Rietveld Method.
X Brazilian MRS Meeting, SBPMAT, Brasil
- 2011 - 2011** Curso de curta duração em Design Teórico de complexos de lantanídeos lumines.
Instituto de Química - Universidade de São Paulo, IQ-USP, Brasil
- 2010 - 2010** Curso de curta duração em Fontes Internacionais da Systems Link.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
- 2010 - 2010** Treinamento Microscópio Eletrônico de Varredura.
Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Sao Carlos, Brasil
- 2008 - 2008** Curso de curta duração em Oficina "Escola e Convivência".
Centro Universitário da Fundação Educacional de Barretos, UNIFEB, Brasil
- 2008 - 2008** Curso de curta duração em Formulação de Produtos de Limpeza.
Centro Universitário da Fundação Educacional de Barretos, UNIFEB, Brasil
- 2008 - 2008** Curso de curta duração em Química Forense.
31 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 31RASBQ, Brasil
- 2008 - 2008** Curso de curta duração em Didática para o vestibular e para a vida.
Centro Universitário da Fundação Educacional de Barretos, UNIFEB, Brasil
- 2007 - 2007** Extensão universitária em Tecnologia em Biodiesel.
Centro Universitário da Fundação Educacional de Barretos, UNIFEB, Brasil
- 2006 - 2006** Extensão universitária em Química Medicinal.
Centro Universitário da Fundação Educacional de Barretos, UNIFEB, Brasil



*Dedicado a meus pais, Paulo Henrique e Carmen Silvia, à minha avó Maria Celeste,
e a meu marido Waldemar Thomazini Neto. Pelo apoio incondicional,
e pela felicidade que é compartilhar esta existência com vocês.*

Devo 1 mol de agradecimentos

Ao Professor Doutor Sidney José Lima Ribeiro, pelos preciosos ensinamentos ao longo deste trabalho, e pela amizade.

Ao Professor Doutor Younés Messaddeq, a Sandra Messaddeq, Jef Vien, Yannick Ledemi, Michelle Bernier, agradeço toda a "acessoria" durante minha estada em Quebec para o estágio no COPL-Ulaval.

Aos professores Aldo E. Job (UNESP - Presidente Prudente) e Lucas A. Rocha (UNIFRAN - Franca), pela amizade e colaboração com as medidas de FT-IR e luminescência, respectivamente.

Aos professores membros da banca que gentilmente aceitaram o convite para avaliação desta tese.

Aos Oscar Malta, Hermi Brito, Ricardo Freire, Nivan Bezerra e Diogo, pela oportunidade de participar de seus cursos relacionados à Luminescência dos lantanídeos.

Aos Nivaldo, Lucinéia e Silvia - muitos obrigados pela ajuda com as discussões e as medidas de RMN.

Aos integrantes do grupo de Materiais Fotônicos: Adriana, Araketu, Camila, Carol, Carneiro, César, Danilo, Felipe, Fernando, Hernane Barud, João, Karina, Laís, Laís, Lívia, Lippy, Mariana, Maurício Cavicchioli, Molíria, Rafael Leite, Rafael Miguel, Robson, Sílvia, Sybele, Tchamara, Thaís– a convivência com vocês é enriquecedora.

Aos pesquisadores Ritamara Mattos, Ellen Raphael e Oswaldo Treu-Filho, pela amizade.

Agradecimento especial ao colega doutor Hernane Barud, sua esposa Héliida, ao pequeno Samuel, e à Ellen, pelo aprendizado, pela amizade, e pelos papos (regados a café, é claro!).

Agradecimentos também à professora e pesquisadora Agnieszka Tercjack, pela amizade (também regada a um bom café!).

Ao meu marido, Waldemar Thomazini Neto, por ser o melhor companheiro do mundo - obrigada pela parceria, sempre! Amo você!

Aos meus pais, Paulo Henrique e Carmen Silvia, à minha avó, Maria Celeste, e à minha sogra favorita, Sebastiana Nilsen, pelo apoio, sempre.

Aos lindos Fábio, Silma, Simone, Anderson, Yasmin e Eduardo, e às queridas Cristina e Bárbara – vocês são maravilhosos e eu amo vocês.

Aos professores do IQ, obrigada pela amizade e pelas valiosas discussões ao longo deste trabalho.

Agradeço também à oportunidade de ter participado da Comissão Permanente de Ensino e da Comissão Permanente de Pesquisa. Foram reuniões enriquecedoras.

Aos velhos e aos novos amigos.

Aos companheiros do DQGI, obrigada pela amizade e pela ajuda.

À equipe da Biblioteca do IQ, em especial aos queridos Valéria, Carlos, Isabel, Mônica, Elizabete, Rosana, Catia, Carol e Paul, pela atenção e pelo aprendizado.

À equipe da Seção de Pós-Graduação, em especial às queridas Wennia, Célia, Cíntia, Cris e Ana Paula, pela (santa) paciência e pelo carinho. Nunca terei palavras suficientes para agradecer toda a ajuda nestes anos.

Aos funcionários do IQ/UNESP, pela preciosa ajuda nestes quatro anos do doutorado.
A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, colaboraram com este trabalho.

À CAPES, pela bolsa concedida.
Ao Programa ELAP, do governo do Canadá, e à Université Laval, de Quebec, Canadá, pela bolsa concedida para execução do estágio de pesquisa no COPL, no período de Março a Agosto de 2012 - Merci beaucoup!

A Deus, por guiar meus passos, e permitir que fizesse coisas bonitas.

(...)

Moyers: *Será que chegamos a saber a verdade? Será que chegamos a encontrá-la?*

Campbell: *cada um possui a sua própria profundidade, a sua própria experiência, e alguma convicção quanto a estar em contato com sua própria 'Sat-chit-ananda', seu próprio ser, através da consciência e da bem-aventurança. Os religiosos dizem que não chegamos a experimentar verdadeiramente a bem-aventurança antes de morrermos e irmos para o céu. Mas eu acredito em atingir o máximo possível dessa experiência enquanto estamos vivos.*

Moyers: *A bem-aventurança é agora.*

Campbell: *No céu, você terá um enlevo tão maravilhoso contemplando Deus que nem terá condições de se dedicar à sua própria experiência. O céu não é o lugar para se ter essa experiência – o lugar para ela é aqui.*

Moyers: *Você já teve a sensação, como eu tenho às vezes, ao perseguir a sua bem-aventurança, de estar sendo ajudado por mãos invisíveis?*

Campbell: *O tempo todo. É milagroso. Tenho até mesmo uma superstição, que se desenvolveu em mim como resultado dessas mãos invisíveis agindo o tempo todo, a superstição, por exemplo, de que, pondo-se no encalço da sua bem-aventurança, você se coloca numa espécie de trilha que esteve aí o tempo todo, à sua espera, e a vida que você tem que viver é essa mesma que você está vivendo. Quando consegue ver isso, você começa a encontrar pessoas que estão no campo da sua bem-aventurança, e elas abrem as portas para você. Eu costumo dizer: Persiga a sua bem-aventurança e não tenha medo, que as portas se abrirão, lá onde você não sabia que havia portas.*

(...)

Joseph Campbell (*O Poder do Mito*, p. 127)

(...)

E, acima de tudo, havia a pergunta que Zaratustra sempre fazia – se gostaríamos de repetir a mesma vida eternamente. Uma ideia curiosa e, quanto mais Julius pensava nela, mais seguro se sentia: a mensagem de Nietzsche para nós era viver de forma a querer a mesma vida sempre.

(...)

Irvin D. Yalom (*A cura de Schopenhauer*, p. 28)

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo dos materiais poliméricos flexíveis e transparentes baseados em sulfeto de germânio, obtidos utilizando-se GeCl_4 e 1,3-propanoditiol como precursores. São apresentadas também as propriedades de luminescência relacionadas à inserção de íons terras raras Er^{3+} , visando aplicações como matrizes para materiais luminescentes. Os materiais obtidos foram caracterizados através das seguintes técnicas: UV-Vís, MEV, DRX, FTIR, espalhamento Raman, RMN de ^1H e ^{13}C , TG/FT-IR, DSC, Luminescência e BET. Estes materiais apresentam transparência na região espectral UV-Vís (em torno de 70%), estabilidade térmica até 200°C e transição vítrea localizada em temperaturas abaixo de 0°C (-37°C , -56°C e -45°C), como mostrado pelas curvas DSC. Imagens de MEV mostraram que o polímero é homogêneo e apresenta formação de cristais em algumas regiões da superfície. Estes polímeros apresentam também ligações Ge-S em sua estrutura, como pode ser observado através das espectroscopias FTIR (bandas em 399 , 401 , 432 e 470 cm^{-1}) e Raman (picos 361 e 430 cm^{-1}), e dos difratogramas de raios-X, que sugerem a formação de uma mistura de fases de GeS_2 e GeO_2 (confirmado também pela análise de EDS). As medidas de RMN de ^1H e ^{13}C permitiram obter informações em relação à reação entre 1,3-propanoditiol e GeCl_4 , e também em relação à estrutura dos materiais Geprop. A técnica acoplada TGA-FTIR foi utilizada para investigar a degradação da amostra. Os resultados de luminescência sugerem futuras aplicações das amostras Geprop como matrizes para obtenção de materiais luminescentes. A análise BET aponta que estes materiais não apresentam poros (como também observado nas imagens de MEV). Reunidos, os resultados sugerem que estes materiais são bons candidatos para aplicações óticas, além de possibilidade de utilização em baixas temperaturas.

Palavras-chave: sulfeto de germânio; polímero; polissulfeto; transparente;



ABSTRACT

This work presents the study of the flexible and transparent polymeric materials based on germanium sulfide, obtained using GeCl_4 and 1,3-propanedithiol as precursors. Also presented are the properties of luminescence related to the inclusion of rare earth ions Er^{3+} , targeting applications such as matrix for luminescent materials. The materials were characterized through the following techniques: UV-VIS, SEM, XRD, FTIR, Raman scattering, ^1H and ^{13}C NMR, TG / FT-IR, DSC, luminescence and BET. These materials have transparency in the UV-VIS spectral region (about 70%), thermal stability up to 200°C and glass transition located at temperatures below 0°C (-37°C , -56°C and -45°C) as shown by DSC curves. SEM images showed that the polymer is homogeneous and presents formation of crystals in some regions of the surface. These polymers also exhibit Ge-S bonds in its structure, as can be observed through FTIR (bands at 399, 401, 432 and 470 cm^{-1}) and Raman (peaks at 361 and 430 cm^{-1}) spectroscopies, and the diffraction patterns X-rays, which suggest the formation of a mixture of GeS_2 and GeO_2 phases (also confirmed through EDS analysis). ^1H and ^{13}C NMR measurements provided information related to the reaction between 1,3-propanedithiol and GeCl_4 , and also in relation to the structure of Geprop materials. The coupled TGA-FTIR technique was used to investigate the degradation of the sample. The luminescence results suggest future applications of Geprop samples as matrices for obtaining luminescent materials. BET analysis indicates that these materials have no pores (as also observed in SEM images). Taken together, the results suggest that these materials are good candidates for optical applications, besides the possibility of use at low temperatures.

Keywords: **germanium sulfide; polymer; polysulfide; transparent;**



LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do polissulfeto líquido Thiokol®.	24
Figura 2: Polissulfeto líquido Thiokol®.	24
Figura 3: Reação de polimerização entre polissulfeto de sódio aquoso e bis(2-cloroetoxi)metano.	25
Figura 4: Exemplo de estruturas de redes de borracha entrecruzadas.	26
Figura 5: Modificação química de polímeros de polissulfetos líquidos.	30
Figura 6: Aplicações de selantes de polissulfeto em aeronaves.	33
Figura 7: Sequência de reações que mostra o ataque hidrolítico ao grupo formaldeído de polímero de polissulfeto.	36
Figura 8: Geração de gas etileno por cisão homolítica da ligação C-S.	37
Figura 9: Fórmula estrutural do PPS.	38
Figura 10: Reação entre 1,4-diclorobenzeno e sulfeto de sódio, para produção de poli (sulfeto de fenileno).	39
Figura 11: TORELINA® e produtos comerciais obtidos a partir dela.	40
Figura 12: Reação de formação de tiolato metálico a partir de ânion tiolato e um reagente metálico.	41
Figura 13: Estrutura de germileno que possui um par isolado (centro nucleofílico) e um orbital 4p vacante (centro eletrofílico).	41
Figura 14: Esquema mostrando a reação entre compostos divalentes de Germânio e tietano.	42
Figura 15: (a) Espectro de emissão de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}):\text{Sb}_3^+, \text{Mn}^{2+}$ (linha sólida) utilizado em lâmpadas de fósforo, em comparação com a curva de sensibilidade do olho humano; (b) Espectro de emissão do $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (linha sólida), $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (linha pontilhada), $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (linha tracejada) como utilizado em lâmpadas de 3 cores (em mistura 10:60:30) em comparação com a curva de sensibilidade do olho.	45
Figura 16: Parte radial das funções de onda hidrogenóides para os orbitais 4f, 5d e 6s do Cério.	48
Figura 17: Bandas finas referentes à emissão do íon Eu^{3+} em matriz de SnO_2 .	48
Figura 18: Representação esquemática e magnitude dos efeitos das interações interatômicas e de campo ligante agindo na configuração $4f^N$.	50
Figura 19: Diagrama de níveis de energia dos íons TR.	54
Figura 20: Estrutura de níveis de energia do Er^{3+} . O comprimento de onda corresponde ao comprimento de onda da transição de um dado nível de energia para o nível fundamental.	57
Figura 21: Espectro de absorção experimental de uma fibra de Germânio, Alumínio e sílica dopada com Er^{3+} .	58
Figura 22: Espectros de absorção e emissão de Er^{3+} próximo a $1.5 \mu\text{m}$ em vidros ZBLAN, teluritos e sílica Al-Ge.	59
Figura 23: Rampas de tratamento térmico seguidas para as amostras (a) GeProp 180°C e (b) GeProp 200°C.	62
Figura 24: Amostra (a) GeProp 1:1 180°C, (b) GeProp 0.5:1 180°C e (c) GeProp 0.5:1 200°C.	62
Figura 25: Polímero transparente obtido pela mistura de GeCl_4 e 1,3-propanoditiol. Observa-se (a) transparência e (b) flexibilidade destes materiais.	66
Figura. 26: Espectros de (a) transmitância normalizada e (b) reflectância difusa amostra GeProp 1.67	

Figura 27: Curvas TG/DTG da amostra Geprop 1.	69
Figura 28: Curvas TG/DTG da amostra Geprop 2.	70
Figura 29: Curvas TG/DTG da amostra Geprop 3.	70
Figura 30: Espectros FTIR de (a) Geprop 1, (b) Geprop tratada termicamente em 400°C, (c) 800°C, (d) 900°C, (e) GeO ₂ e (f) GeS ₂ .	72
Figura 31: Espectros Raman de (a) Geprop 1, (b) Geprop tratada termicamente em 400°C, (c) 800°C, (d) 900°C, (e) GeO ₂ e (f) GeS ₂	73
Figura 32: Imagem 3D TG/FT-IR da fase gasosa da amostra Geprop 1 e espectros extraídos a partir da imagem 3D TG/FT-IR nas temperaturas (a) 325 e (b) 777 °C.	75
Figura 33: Imagem 3D TG/FT-IR da fase gasosa da amostra Geprop 2 e espectros extraídos da imagem 3D TG/FT-IR nas temperaturas (a) 279, (b) 330 e (c) 777 °C.	76
Figura 34: Imagem 3D TG/FT-IR da fase gasosa da amostra Geprop 3 e espectros extraídos da imagem 3D TG/FT-IR nas temperaturas (a) 278 e (b) 646 °C.	77
Figura 35: Esquema representativo de cisão homolítica da ligação C-S.	78
Figura 36: Curva DSC do polímero transparente de cloreto de germânio e 1,3-propanoditiol.	79
Figura 37: Curva DSC (de -100 a 0°C, segundo aquecimento), mostrando determinação da T _g determination para o polímero transparente obtido a partir de GeCl ₄ e 1,3-propanoditiol.	79
Figura 38: Curvas DSC das amostras (a) Geprop 1, (b) Geprop 2 e (c) Geprop.	80
Figura 39: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio.	81
Figura 40: Imagens da superfície da amostra Geprop 1, aumentos de (a) 20.000X e (b) 50.000X.	82
Figura 41: Cristais observados na imagem de MEV em região selecionada da superfície da amostra Geprop 1 (5000X, esquerda) e espectros EDS dos pontos selecionados (direita).	83
Figura 42: Imagem de elétrons retroespalhados (5000X) da superfície da amostra Geprop 1 (esquerda) e a análise EDS dos pontos 1 e 2 (direita).	84
Figura 53: Imagens MEV da região de fratura da amostra Geprop 1, com aumentos de (a) 150X e (b) 5,000X.	84
Figura 44: Difratogramas de raios X de (a) GeS ₂ , (b) GeO ₂ e das diferentes amostras Geprop (c) 1, (d) 2 e (e) 3.	86
Figura 45: Espectros FTIR obtidos para as amostras Geprop nas regiões 4000-330 cm ⁻¹ (esquerda) e 700-300 cm ⁻¹ (direita).	88
Figura 46: Espalhamento Raman de (a) Geprop 1, (b) Geprop 2, (c) Geprop 3, (d) GeO ₂ , (e) GeS ₂ , (f) S _n e (g) Ge, nas faixas de frequência 100 - 4000 cm ⁻¹ (esquerda) e 100 - 700 cm ⁻¹ (direita).	92
Figura 47: Fórmula estrutural e modelo bola/bastão do 1,3-propanoditiol, onde as bolas azuis representam átomos de carbono, as bolas amarelas representam átomos de enxofre e as bolas brancas representam os átomos de hidrogênio.	94
Figura 48: Espectro de RMN de ¹ H (CDCl ₃ , 600 MHz) da amostra Geprop 3 final (após 7 dias da mistura).	94
Figura 49: Espectro de RMN de ¹³ C (CDCl ₃ , 150 MHz) da amostra Geprop 3 final (após 7 dias da mistura).	95
Figura 50: Espectro de RMN (a) do ¹ H (CDCl ₃ , 600 MHz) e (b) do ¹³ C (CDCl ₃ , 150 MHz) do reagente 1,3-propanoditiol.	96

- Figura 51:** Espectro de RMN de ^1H (600MHz) do reagente 1,3-propanoditiol e das etapas da reação entre 1,3-propanoditiol e GeCl_4 até o período de 144h. 98
- Figura 52:** Espectro de RMN de ^1H (600MHz) do reagente 1,3-propanoditiol e das etapas da reação entre 1,3-propanoditiol e GeCl_4 (mostrando o espectro de Geprop 3 final). 100
- Figura 53:** Espectro de RMN de ^{13}C (600MHz) do reagente 1,3-propanoditiol e das etapas da reação entre 1,3-propanoditiol e GeCl_4 (mostrando o espectro de Geprop 3 final). 101
- Figura 54:** Espectro de RMN de DOSY (600MHz) obtido da mistura reacional (a) após 50h da mistura, (b) após 70 horas da mistura, (c) DOSY do composto final, com projeção da mistura, e (d) projeção TOCSY 1D (irradiado em δ 2,12). A projeção no eixo x corresponde ao espectro de ^1H da mistura e a escala no eixo y os valores de $-\log D$ (m^2/s). 104
- Figura 55:** Espectros HSQC obtidos para as amostras Geprop 3 (a) 6.5h após a mistura, (b) 4 dias após a mistura, e (c) após 7 dias de reação. 107
- Figura 56:** Espectros HMBC obtidos para as amostras Geprop 3 (a) 6.5h após a mistura, (b) 4 dias após a mistura, e (c) após 7 dias de reação. 108
- Figura 57:** Representação esquemática da formação de estruturas maiores, desde o 1,3-propanoditiol, passando por estruturas poliméricas de tamanho intermediário, até estruturas poliméricas de tamanhos maiores. 111
- Figura 58:** Espectros RMN do ^{13}C (150 MHz) das amostras sólidas Geprop, em 25°C . 112
- Figura 59:** Espectros de reflectância difusa das amostras (a) Geprop 1 - 0.007mol% Er^{3+} , (b) Geprop 1 - 0.016mol% Er^{3+} , (c) Geprop 1 - 0.020mol% Er^{3+} e (d) Er_2S_3 . 114
- Figura 60:** Diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} indicando as transições no infravermelho. 115
- Figura 61:** Espectros de excitação das amostras (a) Geprop 1 - 0.007mol% Er^{3+} , (b) Geprop 1 - 0.016mol% Er^{3+} , (c) Geprop 1 - 0.020mol% Er^{3+} , (d) Geprop 1 - 0.025mol% Er^{3+} e (e) Er_2S_3 , em temperatura ambiente, com emissão fixada em $\sim\lambda = 1542 \text{ nm}$. 117
- Figura 62:** Espectros de emissão da matriz polimérica Geprop 1 dopada com 0.016 mol% Er^{3+} excitação fixada em $\lambda = 379 \text{ nm}$ e 522 nm (Er^{3+}). 119
- Figura 63:** Espectros de emissão da matriz polimérica Geprop 1, da matriz dopada com Er^{3+} e do Er_2S_3 com excitação fixada em $\sim 380 \text{ nm}$ (Er^{3+}). Para o Er_2S_3 , a excitação foi fixada em $\lambda = 530 \text{ nm}$. 120
- Figura 64:** Espectros de emissão da matriz polimérica Geprop 1, da matriz dopada com Er^{3+} e do Er_2S_3 com excitação fixada em 522 - 530 nm (Er^{3+}). 121
- Figura 65:** Curvas DSC das amostras (a) Geprop 1, (b) Geprop 1 - 0.016 mol% Er^{3+} e (c) Geprop 1 - 0.020 mol% Er^{3+} . 124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Matéria prima utilizada na produção de polímeros poli (sulfeto) alifáticos	27
Tabela 2. Formulações de selantes de polissulfetos (m%)	31
Tabela 3. Temperaturas de transição vítrea de polissulfetos elastoméricos	35
Tabela 4. Estrutura eletrônica dos íons lantanídeos trivalentes	46
Tabela 5 – Amostras e quantidade de GeCl ₄ and 1,3-propanoditiol utilizadas para o preparo	61
Tabela 6 - Razão molar das amostras preparadas	61
Tabela 7 - Quantidades de GeCl ₄ , 1,3-PDT e Er ₂ S ₃ utilizadas no preparo das amostras luminescentes e respectivas concentrações de Er ³⁺ nas amostras.	62
Tabela 8 – Frequências e grupos funcionais observados nas amostras GeProp	88
Tabela 9 – Frequências Raman de grupos funcionais observados para as amostras Geprop 200°C	92
Tabela 10. Atribuição dos sinais de RMN de ¹ H (600 MHz) e ¹³ C (150 MHz) do 1,3-propanoditiol em CDCl ₃ .	97
Tabela 11. Deslocamentos químicos observados na Figura 51, juntamente com os observados na literatura.	98
Tabela 12. Sinais de RMN do ¹ H do 1,3-propanoditiol, Geprop 3 intermediários e Geprop 3 final correspondentes aos coeficientes de difusão observados no espectro DOSY da amostra após 50h (os sinais de RMN de ¹³ C foram atribuídos através das medidas de correlação HSQC e HMBC).	106
Tabela 13. Tabela de correlação dos sinais obtidos nos experimentos de RMN ¹ H- ¹³ C HSQC e HMBC do 1,3-propanoditiol, Geprop 3 intermediário (Figuras 55a-b e 56a-b, respectivamente) e Geprop 3 final (Figuras 55c e 56c, respectivamente).	108
Tabela 14. Sinais de RMN do ¹ H e ¹³ C do 1,3-propanoditiol, Geprop 3 intermediário e Geprop 3 final (os sinais de RMN de ¹³ C foram atribuídos através das medidas de correlação HSQC e HMBC).	109
Tabela 15. Deslocamentos químicos para os carbonos das amostras Geprop sólidas.	113
Tabela 16. Valores de borda de absorção e energia de <i>bandgap</i> estimados a partir dos espectros mostrados na Figura 59.	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DSC	Differential Scanning Calorimetry
TGA/FT-IR	Análise termogravimétrica acoplada ao infravermelho
FTIR	Fourier transform infrared
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
BET	Brunauer-Emmett-Teller
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
DOSY	Diffusion Ordered Spectroscopy
COSY	Correlation Spectroscopy
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
MAS	Magic Angle Spinning
δ	deslocamento químico
J	Constante de acoplamento
Hz	Hertz
D	Coeficiente de difusão
d	dubleto
dd	duplo dubleto
t	triplete
q	quadruplete
quint	quintuplete
m	multipleto

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	20
1.1 - Calcogenetos	20
1.2 - Polímeros poli (sulfeto)	23
1.2.1 - Preparo dos polímeros de polissulfeto convencionais	25
1.2.2 - Derivados dos polímeros de polissulfeto alifáticos	29
1.2.3 - Adesivos e selantes de Polissulfeto	31
1.2.4 - Propriedades dos polímeros de polissulfetos	34
1.2.5 - Polímeros poli (sulfeto de fenileno)	38
1.3 - Materiais contendo germânio e enxofre	40
1.4 - Lantanídeos	43
1.4.1 - Luminescência	43
1.4.2 - Luminescência de lantanídeos	46
1.4.3 - Níveis de energia dos íons lantanídeos	49
1.4.4 - Absorção óptica dos íons terras-raras trivalentes: análise de Judd-Ofelt	50
1.4.5 - Íons Ln ^{III} emissores no infravermelho próximo	54
1.4.6 - Espectroscopia do íon Érbio - Er ³⁺	56
2 - OBJETIVO	60
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1 - Preparo das amostras	60
3.1.1 - Reagentes	60
3.1.2 - Preparo das Amostras Geprop	60
3.1.3 - Preparo das Amostras Geprop Luminescentes	62
3.1.3.1 Cálculo da concentração de Érbio nas amostras	63
3.2 - Técnicas utilizadas na caracterização das amostras	63
3.2.1 – UV-Vis/Reflectância	63
3.2.2 – TGA – FTIR	63
3.2.3 – DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial	64
3.2.4 - BET	64
3.2.5– MEV – Microscopia eletrônica de varredura	64
3.2.6 – DRX – Difração de Raios-X	64
3.2.7 – FTIR – Espectroscopia Vibracional no Infravermelho	64

3.2.8 – Espectroscopia de Espalhamento Raman	65
3.2.9 – RMN – Ressonância Magnética Nuclear	65
3.2.10 – Luminescência (Er ³⁺)	65

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO **66**

4.1 - UV-Vis – Espectroscopia vibracional da região do UV-Vis-NIR	66
4.2 - TG/FT - IR	67
4.3 - DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial	78
4.4 - BET	80
4.5 - MEV – Microscopia eletrônica de varredura	81
4.6 - DRX – Difração de Raio-X	85
4.7 - FTIR - Espectroscopia Vibracional no Infravermelho	87
4.8 - Espectroscopia Espalhamento Raman	90
4.9 - Análises de Ressonância Magnética Nuclear	93
4.9.1 - Estudo dos compostos formados da reação entre 1,3-propanoditiol e GeCl ₄	94
4.9.2 - Análise do monômero precursor (1,3-propanoditiol)	95
4.9.3 - Análise da reação entre 1,3-propanoditiol e GeCl ₄	97
4.9.4 - Análise dos produtos da reação entre 1,3-propanoditiol e GeCl ₄ em diferentes condições reacionais	99
4.9.5 - Medidas de Espectroscopia de Difusão Ordenada - DOSY	102
4.9.6 - Medidas de RMN 2D heteronucleares	106
4.9.7 - Proposta estrutural	109
4.9.8 - ¹³ C - MAS RMN (<i>Magic Angle Spinning</i>)	111
4.10 - Luminescência - Amostras luminescentes - Er ³⁺	113
4.10.1 - UV-Vis - Reflectância difusa	113
4.10.2 - Luminescência	116
4.10.3 - DSC	123

5 - CONCLUSÃO **125**

REFERÊNCIAS

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Calcogenetos

Materiais ópticos constituem uma importante área de pesquisa, e a ótica e a astronomia guiaram o desenvolvimento de uma ampla gama de composições vítreas nos últimos 300 anos. As tecnologias para trabalho na região do infravermelho (que envolvem comunicação ótica, aplicações militares, sistemas de visão noturna e de termo-visão) também tem aumentado sua demanda por materiais óticos.

Calcogenetos são materiais em que um dos constituintes básicos é Enxofre, Selênio ou Telúrio[1]. Estes materiais exibem propriedades interessantes, como alta transparência na região do infravermelho e índice de refração também elevado. As aplicações incluem sensores fotônicos, fenômeno foto-induzido, ótica integrada, sensores de gás (para detecção de gases do efeito estufa) e outros dispositivos óticos [2, 3]. Sulfetos de germânio, em particular, são interessantes porque também apresentam propriedades óticas e eletrônicas de interesse, que podem ser utilizadas em mídias de gravação holográfica, revestimentos óticos, fibras óticas, baterias de lítio de eletrólito sólido e semicondutores. [4]

Efeitos foto-induzidos são observados em vidros binários GeS irradiados por laser de femtosegundo de 800 nm [5] ou em vidros $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65}$. [6] Grillanda et al. [7] exploraram a alta fotosensibilidade de vidros As_2S_3 na região do visível do espectro eletromagnético para induzir variações em seus índices de refração e em propriedades óticas de dispositivos baseados em vidros calcogenetos. Fotosensibilidade em vidros As_2S_3 também foi investigada por Shtutina et al. [8], que estudaram processos foto-induzidos em filmes vítreos de As_2S_3 . Estes efeitos permitem a utilização destes materiais como mídias de gravação ótica [9].

Normalmente, estes vidros são obtidos por métodos clássicos de obtenção de vidros, conhecidos como *melting-quenching*, ou por evaporação, como é o caso dos filmes finos [1,10]. No entanto, uma maneira mais simples de se obter estes vidros e outros materiais correlatos envolve a metodologia sol-gel, onde os precursores líquidos são usados para se obter um sólido. Baixa temperatura, utilização de soluções e alta pureza dos precursores são características bem conhecidas desta metodologia, que

permite a obtenção de produtos homogêneos de alta pureza. Uma vez que os precursores são misturados no nível molecular, é relativamente fácil obter-se um produto de estrutura e estequiometria controladas [11-13].

Xu e Almeida [14] prepararam filmes vítreos e guias de onda planares usando sulfeto de germânio através da reação de GeCl_4 (ou $\text{GeCl}_4 + \text{SbCl}_3$) e H_2S (borbulhando-se H_2S através do GeCl_4 ou de $\text{GeCl}_4 + \text{SbCl}_3$ dissolvidos em tolueno, na presença de ácido propiônico como catalisador). O preparo de géis de GeS_2 e de GeS_2 dopado com Er^{3+} a partir de $\text{Ge}(\text{OEt})_4$, ErCl_3 e H_2S como precursores foi reportada por Aggarwal et al.[15]. Outra abordagem por sol-gel é descrita por Seddon e Hodgson [16] para a formação de dissulfeto de germânio através do tratamento de tetra óxido de germânio com dissulfeto de hidrogênio. Aerogéis também podem ser obtidos, por exemplo, aqueles compostos de metais calcogenetos semicondutores (S, Se, Te), como no caso de CuInS_2 , In_2S_3 , CuInSe_2 e $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, que apresentam propriedades óticas e eletrônicas bastante úteis em células voltaicas e diodos emissores de luz [17].

Recentes avanços na área de química possibilitaram a obtenção de polímeros com menor espalhamento de luz, o que poderia tornar-se uma alternativa aos vidros inorgânicos, uma vez que eles apresentam algumas vantagens, como por exemplo, leveza, facilidade de processamento e moldagem, resistência mecânica, baixo custo e variação química simplificada pelo emprego de precursores disponíveis comercialmente. Alguns destes polímeros estão sendo utilizados em imageamento no visível [18]. O desenvolvimento de polímeros pode ser uma alternativa ao uso de materiais feitos a partir de óxidos de metais inorgânicos, semicondutores ou calcogenetos em dispositivos óticos e componentes como guias de onda, revestimentos anti-reflexo, dispositivos de carga e cabos de fibra ótica. No caso dos materiais calcogenetos, os esforços estão sendo feitos no sentido de se obter polímeros com Germânio e Enxofre em sua estrutura.

Neste trabalho, ao invés da obtenção de vidros calcogenetos, descreve-se o preparo e a obtenção de polímeros contendo sulfeto de germânio, obtidos via solução. Os polímeros de sulfeto de germânio, que são materiais contendo germânio e enxofre, foram preparados através da mistura de cloreto de Germânio (IV) e 1,3-

propanoditiol. Após esta etapa, a mistura é submetida a tratamento térmico. Estes materiais obtidos são flexíveis, transparentes no espectro visível e estáveis termicamente até 200°C.

Em relação ao enxofre, este possui papel crucial em diversas aplicações na indústria química. A indústria de lubrificantes utiliza enxofre na usinagem e proteção de partes e superfícies metálicas. A vulcanização da borracha tornou-se possível através de sua utilização como agente de entrecruzamento, enquanto a pre-sulfurização de catalisadores de óxidos metálicos empregados na indústria do petróleo aumenta a vida útil destes. Uma vez que o enxofre é sólido em temperatura ambiente e apresenta baixa solubilidade em muitos solventes orgânicos, os polisulfetos orgânicos tem se tornado a fonte de enxofre escolhida por serem excelentes veículos para o transporte de enxofre ao sítio de reação. [19]

Os materiais preparados e cuja caracterização é apresentada neste trabalho apresentam um forte cheiro de alho. Isto se deve aos compostos presentes nestas amostras, bastante semelhantes aos encontrados no alho (que também contém enxofre), considerado um remédio natural contra doenças causadas por bactérias, vírus e fungos. A atividade antibiótica do alho está associada a alicina (dialil-tiosulfinato), que é o composto biológico mais ativo no alho. Estudos vem revelando uma significativa atividade biológica de tri e tetrasulfetos em causar a morte de determinadas células cancerosas. Alicina (dialil-tiosulfinato) é um bom agente de defesa biológica, por reagir rápida e especificamente com resíduos de cisteína em peptídeos e proteínas, que podem levar a uma interrupção da função celular e conseqüente morte da célula, mas é instável em temperatura ambiente e decompõe-se em diversos polissulfetos e outros compostos [20].

Exemplos de polímeros que contém enxofre em sua estrutura são os polímeros poli (sulfeto).

1.2 - Polímeros poli (sulfeto)

Histórico

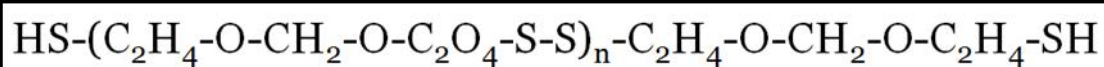
A história dos polímeros poli (sulfeto) foi recontada algumas vezes, mas não tão bem quanto na monografia de Heinz Lücke, "Aliphatische Sulfide". Nesta, Lücke descreve a descoberta na Suíça em meados do século dezenove, embora os químicos não estivessem cientes da utilidade dos produtos de aroma desagradável que Lücke havia produzido. Esta missão foi deixada para o químico americano J. C. Patrick que, em 1927, patenteou a descoberta de uma nova borracha sintética derivada da reação de halogenetos de alquila e polissulfuretos inorgânicos, tais como dicloreto de etileno e tetrassulfureto de sódio.[21]

Tornou-se parte da mitologia dos polissulfetos o fato de Patrick ter sido contratado como químico pela Union Carbide a fim de encontrar uma rota econômica para o anti-congelante etilenoglicol. Em um experimento, o frasco de reação ficou entupido com um sólido borrachoso. Reconheceu-se a semelhança entre borracha natural coagulada e o produto obtido, e desta forma, o experimento foi repetido, com sucesso. Esta foi a primeira borracha sintética descoberta fora da Europa. Patrick a nomeou Thiokol, das palavras gregas para enxofre e cola. Suas propriedades especiais (resistência a solventes e combustíveis, e a reações de envelhecimento) foram reconhecidas imediatamente e logo surgiram as tecnologias para confecção de produtos a partir de borracha de polissulfeto, como juntas e mangueiras de combustível. Em 1928 foi criada a Thiokol Corporation.

No entanto, a Thiokol Corporation não começou a florescer antes da Segunda Guerra Mundial, quando houve aumento da demanda por produtos resistentes aos combustíveis para os maquinários de guerra. Durante este período, agora com a companhia estabelecida em Nova Jersey, alguns avanços técnicos foram efetuados. Nos anos anteriores, Patrick e seus colegas de trabalho variaram os monômeros utilizados para produzir as borrachas de polissulfeto. Dois produtos se destacaram, ambos baseados no monômero 2,2-dicloro-dietóxi-metano: Thiokol FA e Thiokol ST. Os produtos apresentavam processamento facilitado, melhora nas propriedades e menor odor, o que permitiu que fossem imediatamente comercializados com sucesso.

Uma outra descoberta, que estava por transformar a Thiokol Corporation foi feita por Patrick e Ferguson em 1941. Reduzindo o polímero polissulfeto de alto peso molecular através de clivagem das cadeias da molécula, através da mistura de hidrogenossulfato de sódio e sulfeto de sódio, foi possível produzir polissulfeto líquido de baixo peso molecular com grupos finais mercaptana (**Figura 1**). Estes polissulfetos líquidos logo encontraram aplicação em selagem de tanques de combustível em aeronaves. O produto Thiokol® é mostrado na Figura 2.

Figura 1: Estrutura do polissulfeto líquido Thiokol®.



Fonte: Adaptado de [22].

Figura 2: Polissulfeto líquido Thiokol®.



Fonte: Adaptado de [23].

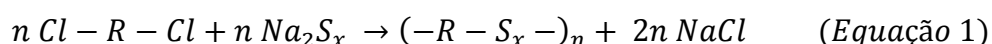
Ao longo dos 50 anos que se seguiram, os polissulfetos líquidos foram encontrando aplicações em áreas bastante diversas, em combustíveis de foguetes e flexibilizantes de resinas epóxi. Além disso, eles foram a base para os primeiros selantes elastoméricos curáveis quimicamente. A indústria de selantes teve um início tímido no final de 1940 e foi crescendo de maneira considerável, fazendo com que os polissulfetos também pudessem compartilhar mercado com silicones, poliuretanos e uma variedade de outros sistemas baseados em polímeros.

Hoje os polissulfetos líquidos são fabricados nos Estados Unidos, Japão, Alemanha, Rússia e China. O principal fornecedor de borrachas de polissulfeto continuam sendo os Estados Unidos.

Desde a descoberta de Patrick, a introdução de outros elastômeros sintéticos com resistência química e térmica reduziu a demanda por polímeros de polissulfetos a um mercado relativamente pequeno e especializado.

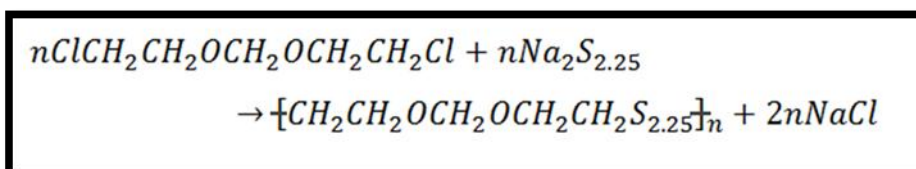
1.2.1 - Preparo dos polímeros de polissulfeto convencionais

Polissulfetos comerciais, em geral, são produzidos em dispersões aquosas pela reação entre cloretos de alquila, como $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, e polissulfeto de sódio, segundo a Equação 1:



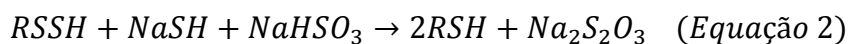
Polímeros de polissulfeto líquidos são sintetizados através da reação entre polissulfeto de sódio aquoso com bis(2-cloroetoxi)metano. Os entrecruzamentos são obtidos pela adição de 1,2,3-tricloropropano. As reações de polimerização conduzidas em temperaturas de 100°C produzem uma mistura de comprimentos de cadeia nas quais o enxofre está presente como $-\text{C}-\text{S}_2-\text{S}-$ ou $-\text{C}-\text{S}_3-\text{C}-$. Monômeros de dihaletos são adicionados à solução aquosa de polissulfeto contendo bis-cloro-butil-formal, e bis-4-cloro-butil-éter é utilizado em pequenas quantidades quando se precisa melhorar a performance em baixas temperaturas. [24] A reação de polimerização segue como mostrado na Figura 3.

Figura 3: Reação de polimerização entre polissulfeto de sódio aquoso e bis(2-cloroetoxi)metano.



Fonte: Elaborado pelo autor.

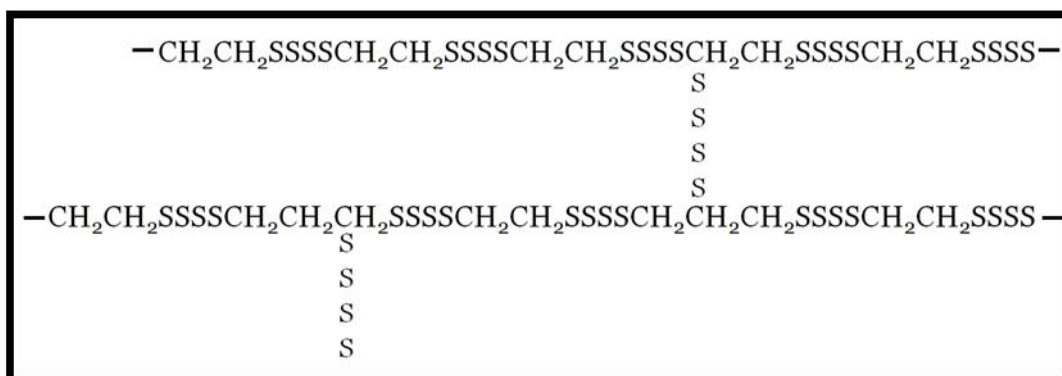
O polímero de polissulfeto sólido de alto peso molecular é reduzido a sulfito de sódio, resultando na fragmentação do polímero em segmentos que são simultaneamente terminados em grupos mercaptana (Equação 2).



A extensão dos entrecruzamentos depende da porcentagem molar de tricloropropano, um agente de entrecruzamento utilizado nas reações iniciais, geralmente de 0.05 a 2.0 mol%. O teor de agente de entrecruzamento regula o módulo de elasticidade e alongamento: uma diminuição fornece um módulo de elasticidade menor e maior alongação, características desejáveis em aplicações que envolvam maiores movimentações.[24]

Redes entrecruzadas podem ser obtidas a partir de reações entre dicloreto de etileno, $ClCH_2-CH_2Cl$, e 1,2,3-tricloropropano, $ClCH_2-CHCl-CH_2Cl$, e tetra (sulfeto) de sódio. Estas reações fornecem redes de borracha entrecruzada, cujas estruturas são mostradas na Figura 4.[25]

Figura 4: Exemplo de estruturas de redes de borracha entrecruzadas.



Fonte: Adaptado de[25].

No início das pesquisas relacionadas aos polímeros de polissulfetos, uma grande variedade de di-halo-compostos foi avaliada. A estrutura destes compostos poliméricos determina suas propriedades finais, tais como flexibilidade em baixa temperatura, processabilidade e odor. Cerca de 95% dos polissulfetos são feitos a partir de 2,2-diclorodietoximetano, o qual fornece o melhor balanço das propriedades. Outros monômeros utilizados são 1,2,3-tricloropropano (um

monômero trifuncional, usado para introduzir ramificações na cadeia) e 1,2-dicloroetano (usado na produção de algumas borrachas de polissulfeto que serão moídas posteriormente). A Tabela 1 exemplifica a matéria prima utilizada nos processos de polimerização.[21]

Tabela 1. Matéria prima utilizada na produção de polímeros poli (sulfeto) alifáticos

Monômero	Matéria prima
Bis-2-cloroetilformal $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2$	Óxido de etileno, cloreto de hidrogênio (gás), formaldeído
1,2-dicloroetano $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	Etileno, Cloro
1,2,3-tricloropropano $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl}$	Propileno, Cloro
Polissulfeto de sódio Na_2S_x	Hidróxido de sódio, Enxofre

Fonte: Adaptado de [21].

Como mostrado na Figura 3, a fonte de grupos polissulfídicos no esqueleto do polímero é o polissulfeto de sódio, o qual tem fórmula geral Na_2S_x . Este é produzido pela reação de hidróxido de sódio aquoso com enxofre em elevadas temperaturas. No processo, o valor de 'x' fica em torno de 2.3, sendo que o dissulfeto é o principal constituinte (trissulfeto, tetrassulfeto, etc. também aparecem em pequenas quantidades).[21]

A polimerização por condensação também oferece produtos de estrutura cíclica, os quais contribuem com o odor dos polímeros de polissulfeto. Enquanto o odor devido à presença dos grupos terminais mercaptana é removido pela reação durante a cura (vulcanização), o odor dos compostos cíclicos permanece. Vantagem da utilização de bis-2-cloroetilformal como monômero deve-se ao fato dos produtos cíclicos serem reduzidos, fazendo com que o odor dos produtos finais obtidos a partir dos polímeros torne-se aceitável.[21]

Os polímeros de polissulfeto geralmente estão disponíveis em três formas: elastômeros sólidos para moagem, dispersões aquosas de polímeros de elevado peso molecular e polímeros líquidos (os quais são produzidos em maior quantidade).[21]

A mais importante classe de polímeros de polissulfeto é a de oligômeros líquidos de baixo peso molecular, os chamados PL - Polissulfetos Líquidos. Estes PL

são produzidos nos Estados Unidos (pela Morton International) e no Japão (pela Toray Thiokol). Os produzidos na Alemanha, pela Akcros, são conhecidos como Thioplast. Estes três países são os maiores produtores mundiais de polissulfetos líquidos, sendo os Estados Unidos o maior produtor (27000 toneladas ao ano).[21]

Os polissulfetos líquidos são produzidos em um processo semi-contínuo onde o polímero de elevado peso molecular é clivado por redução controlada das ligações de enxofre no esqueleto/estrutura. Ao mesmo tempo, conforme a cadeia é clivada e o peso molecular é reduzido, uma grande parte de grupamentos polissulfídicos da cadeia (aqueles com elevado valor de x em $-RS_x-$) é convertida a dissulfetos. Os reagentes utilizados no processo de redução são sulfeto de sódio e hidrogenossulfato de sódio. A razão destes determina o peso molecular final do polímero líquido. Grupos sulfeto de sódio formados são hidrolizados para fornecer grupos terminais mercaptana e pontos de ramificação.[21]

Polímeros de polissulfeto comerciais apresentam grau de ramificação expresso em porcentagem molar de tricloropropano usado no processo de polimerização. Esta porcentagem varia de 0 a 2%, embora o nível de incorporação do tricloropropano seja menor devido à instabilidade hidrolítica do monômero. O nível de ramificações influencia primariamente o módulo do produto curado. Uma vez que as ligações enxofre-enxofre em um polímero de polissulfeto são intercambiáveis umas com as outras e com os grupos terminais mercaptana, é possível obter um polímero com peso molecular intermediário através da mistura de dois diferentes polímeros polissulfeto líquidos. Em princípio, todos os polímeros comerciais poderiam ser obtidos em diferentes razões pela blenda de polímeros de mais elevado e mais baixo peso molecular. O mesmo princípio se aplica às ramificações: pela blenda de dois polímeros de mesmo peso molecular (mas diferentes níveis de ramificações) é possível obter um polímero com nível intermediário de ramificações. A utilização de calor e de catalisadores básicos costuma acelerar estas reações intercambiáveis.[21]

A química que envolve a manufatura de polissulfetos líquidos em dispersões aquosas é versátil, mas apresenta algumas desvantagens. A primeira dificuldade é a de produzir polímeros com grupos terminais diferentes das mercaptanas, o que limita as possibilidades de extensão das cadeias e de entrecruzamentos entre estas. Outra

dificuldade é o fato do processo usar grande quantidade de água e gerar subprodutos que são carregados na água descartada. Os subprodutos são tóxicos e indesejáveis ao meio ambiente, o que envolve certo custo com o tratamento destes, para que se tornem menos prejudiciais. Alternativas seriam obter os polímeros de polissulfeto diretamente através de etapas de polimerização utilizando tióis polifuncionais, haletos orgânicos, aminas, oxiranos ou álcoois, onde os monômeros podem conter grupos polissulfídicos. No entanto, esta rota não é útil para obtenção de polissulfetos alifáticos líquidos do tipo Thiokol: o rendimento é baixo e os polímeros obtidos apresentam uma distribuição alargada de peso molecular - além de odor elevado.[21]

1.2.2 - Derivados dos polímeros de polissulfeto alifáticos

Durante o desenvolvimento dos polímeros de polissulfeto, um grande número de di-halo-compostos foi desenvolvido antes que a eficácia do uso de bis-2-cloro-etil-formal fosse descoberta e utilizada em polímeros comerciais. Recentemente, conforme a utilização dos polissulfetos se expandiu e a competição se intensificou, surgiu a necessidade de melhorar propriedades específicas. Desta forma, realizou-se a modificação dos polímeros a fim de se melhorar a resistência térmica (bastante útil na indústria aeroespacial) e reduzir a taxa de transmissão de vapor de água (requerida para selantes utilizados na manufatura de vidros isolantes).[21]

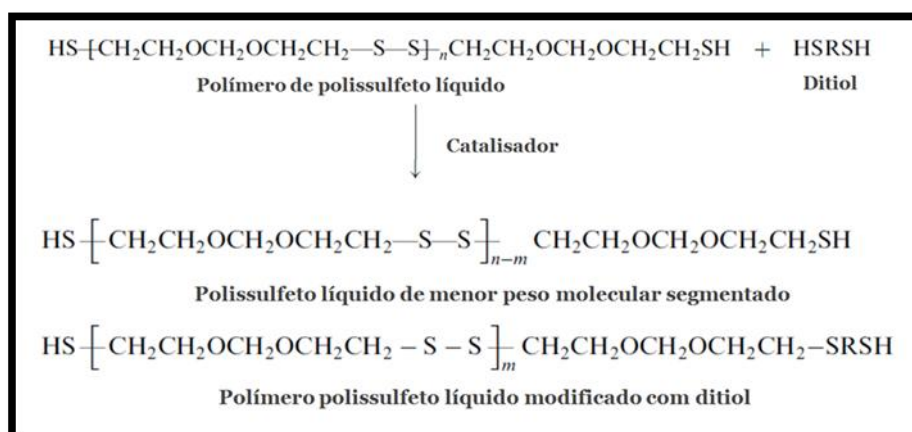
Segmentos de hidrocarbonetos podem ser introduzidos na cadeia polimérica através da utilização de dibromohexano, dibromodecano e dicloro-p-xileno como monômeros. Polímeros obtidos a partir destes monômeros exibem melhora na resistência térmica, além da temperatura de decomposição térmica do polímero baseado em dibromodecano ser até 30% mais alta, em comparação com polímeros de controle (medido por análise termogravimétrica).[21]

Para algumas aplicações, uma elevada taxa de transmissão de vapor de água é vantajosa, como é o caso dos selantes de construção monocomponentes curáveis por humidade. Para conseguir isto, é necessário incorporar monômeros polares à cadeia do polímero. Um polissulfeto baseado exclusivamente no monômero triglicol dicloreto apresenta permeabilidade de água 25% mais elevada que os polissulfetos comerciais convencionais, além de ter melhor estabilidade térmica. [21]

É possível modificar polissulfetos líquidos comerciais através de reações posteriores, sendo esta uma maneira útil de introduzir outros grupos terminais, oferecendo a oportunidade de desenvolver diferentes extensões de cadeias. A modificação da estrutura da cadeia polimérica também pode ser realizada posteriormente, envolvendo grupos terminais mercaptana. Uma desvantagem desta abordagem é o custo adicional envolvido nestes processos.[21]

Modificação química dos polímeros de polissulfetos líquidos convencionais vem sendo reportadas através de reações de apenas um passo, com ditióis, como na Figura 5. [24]

Figura 5: Modificação química de polímeros de polissulfetos líquidos.



Fonte: Adaptado de[24].

Estes novos polímeros de polissulfeto líquidos modificados com ditióis apresentam menor viscosidade e melhor compatibilidade com os ingredientes presentes nas fórmulas (plastificantes, pigmentos e aditivos). Isto permite maior liberdade nas formulações de selantes de alta-performance, adesivos e revestimentos. Outra vantagem está na diminuição dos compostos orgânicos voláteis presentes nestes polissulfetos líquidos modificados. [24]

Caddy and Kemp[26] descrevem uma modificação em polissulfetos líquidos que garante propriedades fotoativas a estes materiais. No trabalho, grupos terminais fotoativos foram introduzidos nos polissulfetos líquidos, a fim de se obter $X(\text{SH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S})_n\text{X}$, onde X pode ser um grupo acetil, acrilóil, cinamóil, benzóil, oxalil, p-tolueno sulfonil, tereftalóil, 1,3,5-benzeno tricarbonil e metil-vinil-

silil. Estes polissulfetos modificados foram obtidos através da reação entre polissulfetos líquidos e agentes modificadores dos grupos terminais (cloreto de acetil, cloreto de acrilóil, cloreto de benzoil, etc.).

Aditivos geralmente são adicionados à formulação com o intuito de aumentar a resistência, melhorar as propriedades reológicas e propriedades de trabalho, diminuir o módulo de elasticidade e reduzir o custo dos selantes de polissulfetos. As propriedades de tração aumentam significativamente, dependendo do tipo de aditivo, do tamanho das partículas, e do tipo de cura empregado. Da mesma forma, a utilização de um aditivo não apropriado pode arruinar a performance do produto final. Carbonato de cálcio, carbono, argilas calcinadas, sílica e silicatos, e dióxido de titânio (rutilo) são aditivos comumente empregados em selantes de polissulfeto. Geralmente, são empregadas combinações de aditivos na formulação. O plastificante precisa ser compatível com o selante curado, ter baixa volatilidade e ser seguro. A Tabela 2 apresenta exemplos de formulações de selantes envolvendo polímeros, aditivos, plastificantes, aditivos de adesão e agentes de cura. [24]

Tabela 2. Formulações de selantes de polissulfetos (m%)

<i>Ingredientes</i>	Selante			
	<i>Construção</i>	<i>Vidros isolantes</i>	<i>Aeronáutica</i>	<i>Compostos de moldagem</i>
<i>Polímeros polissulfeto</i>	35	30	65	35
<i>Aditivos</i>	40	50	25	35
<i>Plastificantes</i>	20	15	5	27
<i>Aditivos de adesão</i>	2	2	2	-
<i>Agentes de cura</i>	3	3	3	3

Fonte: Adaptado de[24].

1.2.3 - Adesivos e selantes de Polissulfeto

Polímeros polissulfetos contém uma elevada quantidade de enxofre. Estes polímeros foram introduzidos pela Thiokol em 1928. Os polímeros polissulfeto sólidos apresentam de 37 a 82% de enxofres ligados, entretanto os polímeros que contém em torno de 37% de enxofre encontram aplicações em selantes e adesivos de alta performance. Estes polímeros polissulfeto convencionais estão disponíveis pelas

empresas Morton International (Estados Unidos), Toray Thiokol (Japão) e Chemiewerke (Alemanha). Durante as décadas de 1960 e 1970, novos polímeros terminados em grupos mercaptana foram introduzidos no mercado (com variação nas estruturas poliméricas).[24] As propriedades, especialmente aquelas relacionadas à resistência química destes polímeros, dependem de suas estruturas poliméricas.[21]

Selantes de polissulfetos contribuem com cerca de 43 milhões de libras do total de 500 milhões de libras do mercado de selantes dos Estados Unidos. As principais áreas de aplicação dos selantes estão nos setores aeroespacial, automotivo, construção civil e marinha. As utilizações dos polissulfetos são bastante diversificadas: selagem de tanques de combustível e de cabines pressurizadas, encapsulamento de conectores elétricos, selagem de tanques de aço, vidros de para-brisas, vidros de luzes traseiras de automóveis, veículos recreativos, amortecedores de vibração em reboques, revestimento de tanques de gás, paredes de cortina, juntas exteriores de construção, juntas de rodovias, aeródromos, vidros isolantes, piscinas, convés de voo, rolos de impressão, impressões dentárias, mangueiras, juntas, entre outras aplicações.[21]

Nas aeronaves, as principais aplicações estão relacionadas à selagem de tanques de combustível, selagem de cabine e fuselagem de pressurização, vedação de janelas, juntas de porta de acesso e enchimento de lacunas e espaços vazios. Estas aplicações podem ser visualizadas na Figura 6.

Figura 6: Aplicações de selantes de polissulfeto em aeronaves.



Fonte: Adaptado de[27].

Entre as vantagens da utilização de selantes de polissulfetos em aeronaves estão: a baixa densidade e o baixo peso destes materiais (necessários para reduzir o consumo de combustível), baixo teor de solventes (ou ausência destes), além de aplicação e cura serem mais rápidos. Além disso, os selantes para aeronáutica

conseguem manter suas propriedades entre -55 e 177°C, aproximadamente, o que é bastante importante neste campo de aplicação.

1.2.4 - Propriedades dos polímeros de polissulfetos

Algumas propriedades dos polímeros de polissulfetos, como viscosidade e resistência a solventes, são discutidas nos parágrafos seguintes.

Viscosidade

Os polímeros de polissulfeto líquidos estão disponíveis em variadas séries de viscosidades e densidades de entrecruzamento. Os de maior viscosidade são geralmente utilizados como selantes e adesivos, enquanto os menos viscosos possuem aplicações em compostos para revestimento e moldagem (para melhoria da flexibilidade). [24]

Resistência a solventes

Os polímeros de polissulfeto curados apresentam uma excelente resistência a uma ampla gama de óleos e solventes, como por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, ésteres, cetonas, ácidos diluídos e álcalis. Eles devem ser formulados e curados para que seja obtida a resistência máxima ao solvente. [24] [28]

Propriedades em baixa temperatura

A temperatura de transição vítrea, T_g , dos polissulfetos depende da unidade de hidrocarboneto e do comprimento da cadeia polissulfídica. A quantidade de monômeros de entrecruzamento usada geralmente é pequena e não influencia a T_g . Além disso, quanto maior o teor de enxofre, maior é a T_g . Os polissulfetos disponíveis comercialmente possuem um esqueleto de dissulfeto de etila. Diversas temperaturas de transição vítrea de polissulfetos elastoméricos são dadas na Tabela 3. [28] [24]

Tabela 3. Temperaturas de transição vítrea de polissulfetos elastoméricos

Polímero	T_g (°C)
<i>Poli (dissulfeto de etileno)</i>	-27
<i>Poli (tetrassulfeto de etileno)</i>	-24
<i>Poli (dissulfeto de etil éter)</i>	-53
<i>Poli (tetrassulfeto de etil éter)</i>	-40
<i>Poli (dissulfeto de etil formal)</i>	-59
<i>Poli (dissulfeto de hexametileno)</i>	-72
<i>Poli (dissulfeto de butil formal)</i>	-74
<i>Poli (dissulfeto de butil formal)</i>	-76
<i>Poli (dissulfeto de butil éter)</i>	-76

Fonte: Adaptado de [28]

A temperatura de transição vítrea de polissulfetos alifáticos também sofre influência do tipo de dihaleto utilizado. Aqueles baseados em bis-2-dicloroetilformaldeído apresentam T_g de -59°C. Esta temperatura varia de acordo com a composição, geralmente -20°C a -30°C para a maioria dos selantes de polissulfetos comerciais e produtos borrachosos. As exceções são selantes usados na indústria aeroespacial, onde os compostos apresentam um conteúdo elevado de polissulfetos e são formulados para permanecer flexíveis em temperaturas abaixo de -55°C. [21]

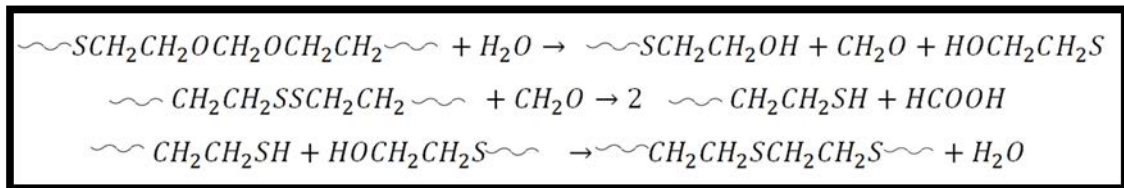
Propriedades em alta temperatura

Existe bastante interesse nos estudos de propriedades térmicas de polímeros de enxofre, justificado devido ao rol de aplicações que estes polímeros apresentam como termoplásticos, adesivos, selantes, isolantes e anti-oxidantes para área de engenharia.[29]

A estabilidade térmica de polímeros de polissulfeto depende da composição do esqueleto polimérico e também dos agentes de cura utilizados para vulcanizar o polímero. Polímeros de polissulfeto disponíveis comercialmente são baseados em dissulfeto de etil formal, portanto as características da estrutura do etil formal irão regular os limites superiores de temperatura. A estrutura de etil formal começa a se degradar a partir de um ataque hidrolítico de catálise ácida ao grupo formaldeído, liberando metanal. Este reduz as ligações dissulfeto a grupos mercaptana, enquanto o

ácido fórmico gerado ajuda a catalisar a hidrólise do grupo formaldeído (na etapa inicial). Após esta etapa, o grupo mercaptana terminal pode reagir com um grupo hidroxila, a fim de fornecer uma ligação monossulfídica e liberar água. Esta sequência de reações é mostrada na Figura 7.[28]

Figura 7: Sequência de reações que mostra o ataque hidrolítico ao grupo formaldeído de polímero de polissulfeto.



Fonte: Adaptado de [28].

Como resultado desta degradação, ocorre perda de massa e de flexibilidade (uma vez que grupos dissulfeto e formaldeído possibilitam maior flexibilidade à molécula).[28]

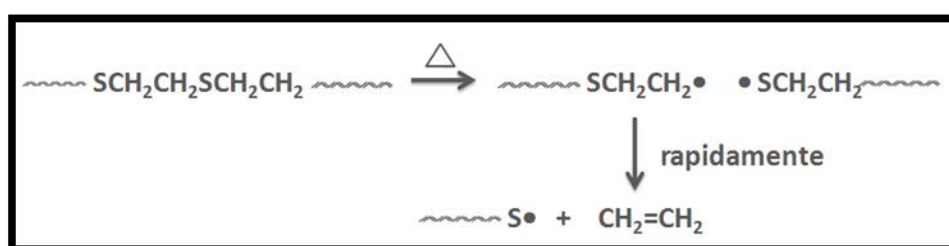
A temperatura máxima de serviço para selantes de elastômeros de polissulfeto está em torno de 90°C, mas isto é influenciado pela formulação e, em particular, pelo sistema de cura. Alguns selantes aeroespaciais são testados em temperaturas até 150°C acima e provavelmente lidam com temperaturas tão altas como esta em serviço, ainda que de forma intermitente.[21]

Normalmente, os polissulfetos sofrem degradação em temperaturas acima de 100°C, processo este que é acelerado pela presença de oxigênio e de radiação UV. Em relação à resistência térmica, termo-oxidativa e à radiação UV, o elo nestes polímeros de polissulfeto comerciais é o grupo formaldeído. Com calor e oxigênio, a aparência inicial dos grupos carbonila no espectro de infravermelho da degradação de polímeros de polissulfeto baseados em bis-2-cloroetilformal é devida provavelmente à peroxidação do grupo formaldeído, o que leva à cisão de cadeias e formação de unidades menores, como os ésteres. Além disso, calor e/ou UV acarretam a hidrólise ácida catalisada do grupo formal, também levando à cisão de cadeia, formação de grupos hidroxila e liberação de formaldeído. Na presença de agentes secantes, a degradação é diminuída consideravelmente. [21]

As técnicas analíticas usadas para caracterizar os polissulfetos (RMN de ^1H e ^{13}C , cromatografia gasosa e espectrometria de massas) passaram a ser utilizadas de uma maneira elegante para desvendar as complexidades dos processos de degradação. Desta maneira, os mecanismos propostos para a degradação térmica, oxidativa e por radiação UV em polímeros de polissulfeto apontam que a hidrólise é a rota mais significativa. [21]

Catsiff et al.[30] fizeram estudos de evolução dos gases eliminados no processo de degradação térmica do poli (sulfeto de etileno). Neste estudo, uma curva de evolução gasosa em função do tempo foi obtida a partir do poli (sulfeto de etileno). Esta curva apresentou dois estágios, o primeiro com duração de 110 minutos, em torno de 230°C , e o segundo durando até o final do experimento (4 horas no total). No primeiro estágio, o principal produto gasoso detectado por espectroscopia na região do infravermelho foi o gás etileno. Esta geração de etileno a partir do poli (sulfeto de etileno) sob condições não oxidantes é explicada pela ocorrência de cisão homolítica da ligação C-S, seguida por rápida perda de fragmentos alquila (Figura 8).

Figura 8: Geração de gas etileno devido à cisão homolítica da ligação C-S.



Fonte: Adaptado de[30].

A partir destes estudos, puderam concluir que possíveis fatores capazes de influenciar o grau de instabilidade são: concentração dos grupos terminais, tipo do destes grupos terminais, e presença de fragmentos inorgânicos na cadeia polimérica. Por exemplo, compostos $\text{Bu-SCH}_2\text{CH}_2\text{SZnSCH}_2\text{CH}_2\text{SBu}$ (sais do tipo mercapteto de zinco) evoluem rapidamente etileno e H_2S em temperatura de 220°C e acima. Além disso, produtos da degradação térmica destes modelos de sais corroboram a ocorrência de cisão da ligação S-Zn.

Propriedades viscoelásticas

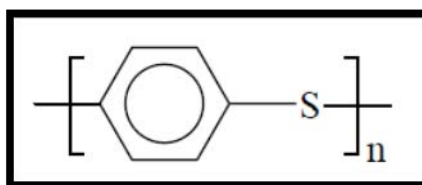
Os polímeros polissulfeto apresentam habilidade de liberar stress internamente, quando já curados, pelo intercâmbio de reações entre ligações mercaptana e dissulfeto. Esta habilidade é extremamente valiosa na manutenção da adesão em juntas submetidas à movimentação.

*Entre os polímeros poli (sulfeto), **poli (sulfeto de fenileno)** é um exemplo de polímero com várias aplicações industriais.*

1.2.5 - Polímeros poli (sulfeto de fenileno)

O poli (sulfeto de fenileno) (do inglês *poly (phenylene sulfide) - PPS*) é um membro do rol de plásticos de alta performance que chama atenção devido às suas excelentes propriedades mecânicas, resistência a solventes e a altas temperaturas, entre outros atrativos. Este homopolímero linear, cuja fórmula estrutural é mostrada na Figura 9 é termoplástico e semi-cristalino. Apresenta boa estabilidade térmica, alta resistência química e mecânica, e baixa hidrofiliçidade. [31]

Figura 9: Fórmula estrutural do PPS.

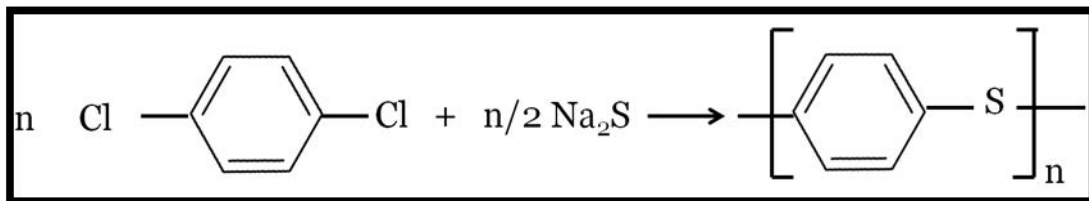


Fonte: Adaptado de[32].

PPS é um sólido branco, com temperatura de transição vítrea, T_g , em 92°C, ponto de fusão em 270-290°C e 65% de cristalinidade. Foi o primeiro polímero processado por fusão a ser dopado com fortes aceptores de elétrons (AsF_5) a fim de fornecer produtos altamente condutores. A primeira síntese de laboratório de PPS foi reportada por Macallum et al.[33] e envolvia a reação de fusão de 1,4-diclorobenzeno, enxofre e carbonato de sódio. A empresa Phillips Petroleum produz PPS em pó, filme e/ou fibra desde 1973, sob o nome de Ryton e produzido a partir de 1,4-diclorobenzeno e sulfeto de sódio (processo de alta pressão) em um solvente polar

(N-metilpirrolidona). A síntese clássica é baseada na poli condensação do 1,4-diclorobenzeno com Na_2S (cuja reação é mostrada na Figura 10) ou na poli condensação de sais de 4-clorotiofenol.[34]

Figura 10: Reação entre 1,4-diclorobenzeno e sulfeto de sódio, para produção de poli (sulfeto de fenileno).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em escala laboratorial, preferem-se processos de baixa pressão pela facilidade de manuseio dos reagentes e pelas questões de segurança. Além dessa, existem outras rotas sintéticas para preparo do PPS.

Em relação às aplicações, o poli (sulfeto de fenileno) é um plástico versátil e de alta performance, utilizado em engenharia, especificamente como matriz de compósitos contendo fibra de vidro, fibra de carbono, partículas condutoras elétricas, etc. [34] O poli (sulfeto de fenileno) está presente em diversos produtos comerciais, como os mostrados nas Figuras 11, obtidos a partir da resina de alto desempenho TORELINA®. Este material é um plástico de engenharia da Toray que possui excelentes propriedades relacionadas a resistência ao calor, retardante de chama, resistência química, força física. Essas características o tornam ideal para uma ampla gama de aplicações: interruptores, conectores e outros componentes eletrônicos e elétricos, alternadores e outros componentes para automóveis (incluindo peças de chassis e caixas), além de componentes de equipamentos de escritório.[35] [36]

Figura 11: TORELINA® e produtos comerciais obtidos a partir dela.



Fonte: Adaptado de [35] [36].

1.3 - Materiais contendo germânio e enxofre

Os compostos conhecidos como tiolatos metálicos são comumente utilizados como nucleófilos em química orgânica sintética. Uma vez que estas espécies apresentam alta nucleofilicidade em relação a diversos eletrófilos, são empregados como intermediários em muitas reações de química orgânica, as quais incluem deslocamento de carbono saturado, adição em alcenos e alcinos deficientes em elétrons, reações de *ring-opening* de oxiranos, e acilação. Além disso, tiolatos metálicos poliméricos são novos polímeros de potencial utilização como materiais funcionais, uma vez que sua estrutura característica inclui trechos Ge-S-C na cadeia principal. Como frizado por Shoda et al., a formação de um tiolato metálico polimérico requer a reação entre um ânion tiolato (RS^-) e um reagente metálico (MX) que possua um grupo abandonador apropriado (X), como mostrado na Figura 12. [37]

Figura 12: Reação de formação de tiolato metálico a partir de ânion tiolato e um reagente metálico.

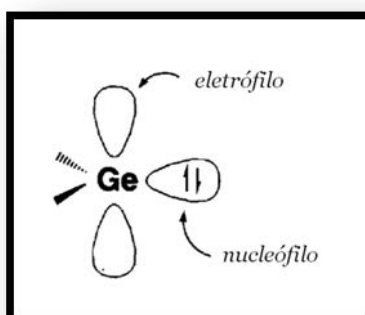


Fonte: Adaptado de [37].

Este processo inclui a formação de uma ligação enxofre-metal, no entanto, não envolve o processo de formação da ligação metal-carbono, porque a parte metálica (M) sempre se comporta como um centro eletrofílico (e não como um nucleófilo).

Compostos divalentes de germânio (germilenos) são reagentes bastante úteis na obtenção de tiolatos de germânio poliméricos por apresentarem tanto um centro nucleofílico (devido ao par de elétrons isolado) quanto um centro eletrofílico (devido ao orbital vacante 4p no mesmo átomo de germânio). (Figura 13) Kobayashi et al.[38, 39] desenvolveram uma série de co-polimerizações usando germilenos como monômeros, tendo como base sua reatividade anfifílica, sendo que algumas destas co-polimerizações envolveram a formação de ligações Ge-C como resultado da forte nucleofilicidade dos germilenos em relação aos átomos de carbono com deficiência de elétrons.

Figura 13: Estrutura de germileno que possui um par isolado (centro nucleofílico) e um orbital 4p vacante (centro eletrofílico).

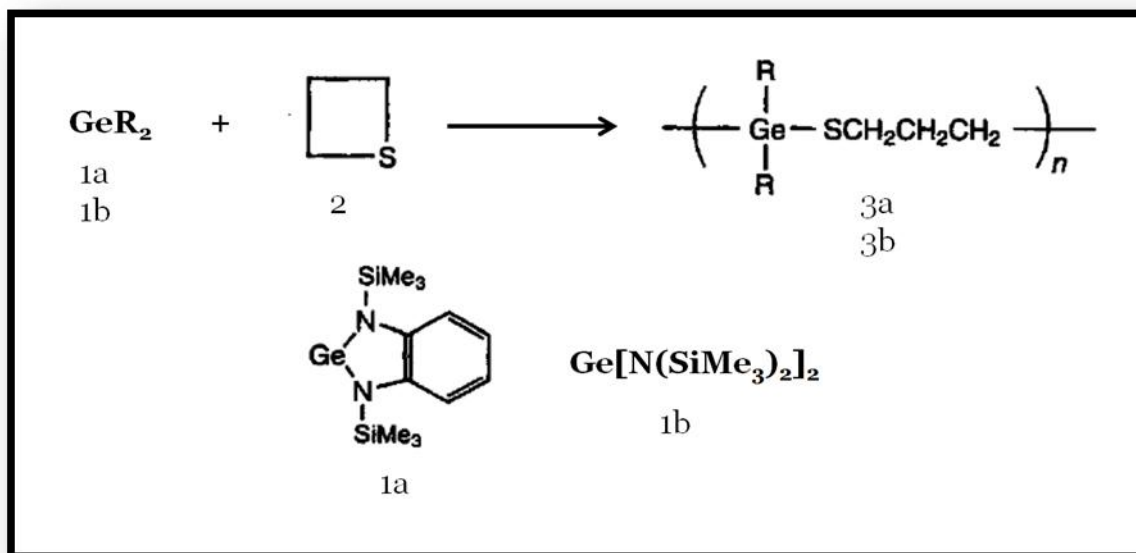


Fonte: Adaptado de [40].

Tiolatos metálicos poliméricos são polímeros novos e apresentam utilidades como materiais funcionais devido à sua estrutura, que possui a unidade Ge-S-C na cadeia principal. Shoda et al. [37] sintetizaram polímeros contendo germânio, os quais apresentam uma unidade de tiolato de germânio (-Ge-SCH₂CH₂CH₂-) na cadeia principal (poli (tiolato de germânio)). Esta reação, esquematizada na Figura 14, é um

exemplo de "co-polimerização por oxidação-redução" onde as espécies divalentes de germânio (1a ou 1b) são oxidadas a unidades tetravalentes de germânio (3a ou 3b) e a unidade C-S-C do tietano é reduzida a uma unidade de tiolato de germânio (Ge-S-C).

Figura 14: Esquema mostrando a reação entre compostos divalentes de Germânio e tietano.



Fonte: Adaptado de [40].

Outro exemplo é apresentado por Nellis et al.[41] que sintetizaram um polímero de sulfeto de germânio unidimensional através de recristalização hidrotermal de óxido metálico e sulfeto, na presença de aminas orgânicas. Devido ao arranjo regular de poros e canais, estes materiais podem ser usados como peneiras moleculares, trocadores de íons e catalisadores.

Vulcanização inversa é outro processo capaz de estabilizar enxofre polimérico através da copolimerização de um grande excesso de enxofre com uma modesta quantidade de pequenas moléculas (dienos). Difere da vulcanização convencional, onde polidienos são entrecruzados com uma pequena quantidade de enxofre, a fim de formar borracha sintética. O enxofre possui um número de propriedades interessantes, por exemplo, capacidade eletroquímica elevada, e alto índice de refração. Exemplos de co-polímeros de enxofre sintetizados pela vulcanização inversa a partir de enxofre elementar e DIB (*1,3-diisopropenylbenzene*) são aqueles apresentados por Namnabat et al.[42] (que fornecem materiais moldáveis e

transparentes com potencial de uso no infravermelho, em 3-6 microns), Chung et al.[43] (estes novos materiais apresentam propriedades eletroquímicas e podem ser usados como material ativo em baterias Li-S) e Griebel et al.[44] (eles obtiveram um co-polímero termoplástico com alto conteúdo de ligações S-S (50-80%) para ótica no infravermelho). Estes são exemplos de novos materiais obtidos a partir de uma matéria prima química alternativa, com possíveis aplicações em ótica, circuitos fotônicos de alta densidade, e componentes para infravermelho.

1.4 - Lantanídeos

As propriedades de fotoluminescência dos compostos de terras raras, ou compostos lantanídeos, vem fascinando pesquisadores durante décadas. Uma característica interessante dos compostos lantanídicos luminescentes é a emissão em linhas finas, que resulta em uma elevada pureza da cor da luz emitida. A emissão de cor depende do íon lantanídeo e também do ambiente experimentado pelo íon. Entre as aplicações, encontram-se amplificadores ópticos, guias de onda [45], membranas de biocelulose luminescentes obtidas pela incorporação de soluções etanólicas de compostos de európio, como $[\text{Eu}(\text{BTFAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ [46], dispositivos contendo dupla e tripla camada OLED que utiliza complexos de β -dicetona $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$ [47] e uso do íon Eu^{3+} como sonda para investigação da pureza de compostos de gadolínio [48], entre outras.

1.4.1 - Luminescência

Materiais luminescentes (ou fósforos) são geralmente caracterizados pela emissão de luz. A luminescência pode ocorrer como resultado de diferentes tipos de excitação, refletindo-se em expressões como foto-, eletro-, quimio-, termo-, sono- ou triboluminescência. Na prática, a excitação geralmente ocorre via raios-X, raios catódicos ou radiação UV. O papel do fósforo é o de converter a radiação incidente em luz (no visível ou no infravermelho, por exemplo). [49]

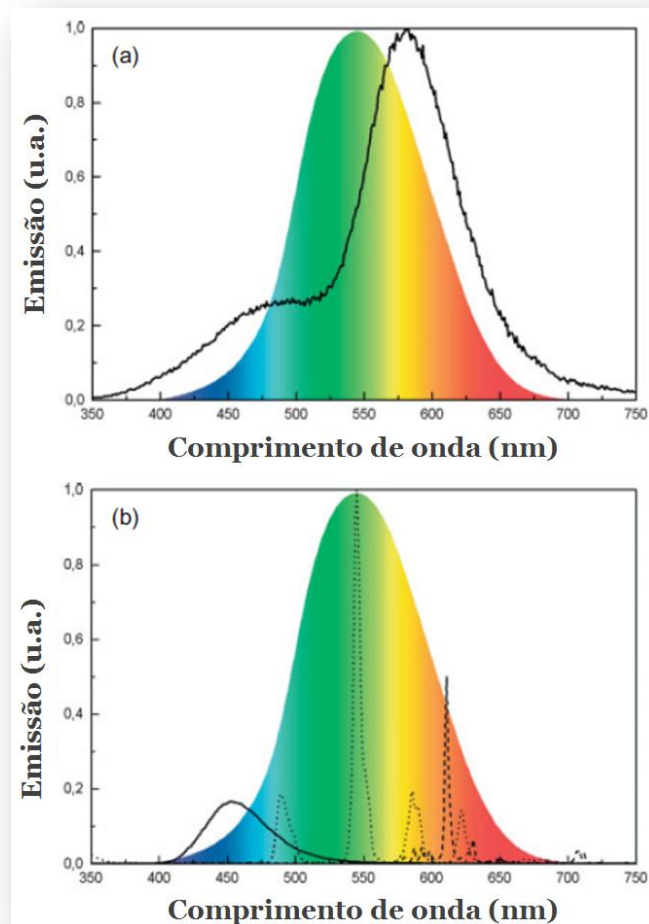
Materiais luminescentes inorgânicos são conhecidos desde o século 10 na China e no Japão, e desde o final da idade média na Europa. Os primeiros materiais foram encontrados na natureza, caso dos cristais de willemita (Zn_2SiO_4), scheelita

(CaWO_4) e calcita (CaCO_3), que são naturalmente dopados. Em torno de 1600, a pedra de Bolonha atraiu a atenção de Galileu Galilei, que embora não entendesse os processos físicos envolvidos, sabia não tratar-se de um mistério. Este mineral, a barita (BaSO_4), emite uma luz amarelo-alaranjada de longa persistência após ser submetido à luz solar. Quem explicou o fenômeno foi Kirchner, em 1671, ao aquecer o mineral com carbono. Ele percebeu que isto aumentava a luminescência, indicando que a emissão de luz se devia ao BaS, e não ao BaSO_4 . Nesta época, os materiais luminescentes eram usados como itens decorativos, e na fabricação de mantas para lampiões a gás e pedras para isqueiros[50]. Ao final do século dezenove houve um primeiro marco bastante importante em relação aos materiais e dispositivos luminescentes, que foi a realização de descargas de gás e feixes de elétrons em tubos de vidro evacuados por Geissler e Braun, além da descoberta dos raios-X por Röntgen. A visualização das descargas de gás, dos raios catódicos e dos raios-X representa também o início da utilização prática dos materiais luminescentes. A partir destes resultados, os primeiros dispositivos luminescentes começariam a ser desenvolvidos alguns anos depois: tubos de raios catódicos, lâmpadas fluorescentes e telas intensificadoras de raios-X. Nesta sequência, as pesquisas relacionadas a tubos de raios catódicos e fósforos relevantes foram estimuladas durante a segunda guerra mundial para utilização em telas de radares. Havia, ainda, a rápida e bem sucedida aplicação das lâmpadas fluorescentes para propósitos de iluminação, assim como o uso dos raios-X para imagiamento médico, utilizações estas que intensificaram a pesquisa focada em novos materiais luminescentes na primeira metade do século XX. [49]

Os primeiros dispositivos luminescentes continham material com apenas um fósforo. Normalmente, a luz emitida não era branca e, sim, colorida. No caso do CaWO_4 , que emite no azul, é um fósforo altamente eficiente, usado em telas intensificadoras de raios-X nos primeiros tubos de raios catódicos de Braun, assim como nas primeiras lâmpadas fluorescentes de Edison. A iluminação tornou-se mais colorida com os tubos de *neon*. A partir das descargas de neônio, argônio ou mercúrio, combinadas a diferentes fósforos e vidros coloridos, diferentes lâmpadas coloridas foram sendo concebidas. Estas lâmpadas foram apresentadas por Claude na exibição mundial de 1937, em Paris, e eram usadas em publicidade. No entanto, para fins de iluminação, a emissão de luz deveria ser branca. Usando apenas um fósforo, a

geração de luz branca é possível se a emissão for mais ou menos contínua ao longo da região do visível do espectro eletromagnético. Com base neste princípio, uma lâmpada foi inventada em 1926 por Meyer, mas as aplicações técnicas não tiveram início antes de 1938. Lâmpadas como esta continham halofosfatos, como $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl},\text{F}):\text{Sb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ e estão em uso até os dias de hoje (Figura 15).[49]

Figura 15: (a) Espectro de emissão de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl},\text{F}):\text{Sb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ (linha sólida) utilizado em lâmpadas de fósforo, em comparação com a curva de sensibilidade do olho humano; (b) Espectro de emissão do $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (linha sólida), $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ (linha pontilhada), $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (linha tracejada) como utilizado em lâmpadas de 3 cores (em mistura 10:60:30) em comparação com a curva de sensibilidade do olho.



Fonte: Adaptado de[49].

A emissão destes fósforos tem o aspecto de uma banda alargada. Embora a eficiência determinada fisicamente seja elevada, a quantidade de luz produzida (medida em lúmen) pela emissão é baixa em comparação com a luz do dia, levando

em consideração a sensibilidade do olho humano (Figura 15a). Tal fato se aplica especialmente à emissão do vermelho além de 610 nm, onde a sensibilidade ocular é mais baixa. Koedam e Opstelten sugeriram, em 1971, a utilização de materiais luminescentes à base de terras raras, e esta foi mais uma etapa bastante importante. A partir das transições f-f, caracterizadas por linhas finas, a emissão dos fósforos pode ser restringida à região do visível, resultando em elevadas eficiência e intensidade luminosa (Figura 15b). Embora a possibilidade de cobrir todas as cores ao longo do espectro seja baixa, existe a possibilidade de utilizar pelo menos três fósforos com emissões no azul, no verde e no vermelho, e desta forma a faixa espectral pode ser abrangida (Figura 15b). Nos dias de hoje, misturas de três fósforos são utilizadas em lâmpadas fluorescentes ao redor do mundo.

Os materiais luminescentes que contém íons terras raras permitem uma série de aplicações em dispositivos ópticos, magnéticos, elétricos, cerâmicos, entre outros exemplos. São bastante utilizados em catálise, magnetos e vidros. [50]

1.4.2 - Luminescência de Lantanídeos

Os íons trivalentes da série lantanídica são caracterizados pelo preenchimento gradual dos orbitais 4f, desde o $4f^0$ (para o La^{3+}) até o $4f^{14}$ (Lu^{3+}), como mostrado na Tabela 4.[45]

Tabela 4. Estrutura eletrônica dos íons lantanídeos trivalentes

<i>Elemento</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Número atômico (Z)</i>	<i>Configuração Ln^{3+}</i>	<i>Estado fundamental LN^{3+}</i>
Lantânio	La	57	[Xe]	$^1\text{S}_0$
Cério	Ce	58	[Xe]4f ¹	$^2\text{F}_{5/2}$
Praseodímio	Pr	59	[Xe]4f ²	$^3\text{H}_4$
Neodímio	Nd	60	[Xe]4f ³	$^4\text{I}_{9/2}$
Promécio	Pm	61	[Xe]4f ⁴	$^5\text{I}_4$
Samário	Sm	62	[Xe]4f ⁵	$^6\text{H}_{5/2}$
Európio	Eu	63	[Xe]4f ⁶	$^7\text{F}_0$
Gadolínio	Gd	64	[Xe]4f ⁷	$^8\text{S}_{7/2}$
Térbio	Tb	65	[Xe]4f ⁸	$^7\text{F}_6$
Disprósio	Dy	66	[Xe]4f ⁹	$^6\text{H}_{15/2}$
Hólmio	Ho	67	[Xe]4f ¹⁰	$^5\text{I}_8$

Érbio	Er	68	[Xe]4f ¹¹	⁴ I _{15/2}
Túlio	Tm	69	[Xe]4f ¹²	³ H ₆
Itérbio	Yb	70	[Xe]4f ¹³	² F _{7/6}
Lutécio	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴	¹ S ₀

Fonte: Adaptado de[45]

Um dos aspectos mais interessantes destes íons é sua fotoluminescência. Diversos íons lantanídeos apresentam luminescência nas regiões do visível ou do infravermelho próximo do espectro eletromagnético quando irradiados com radiação ultravioleta. A cor da luz emitida depende do íon: o íon Eu³⁺ emite luz vermelha, Tb³⁺ emite luz verde, Sm³⁺ emite laranja, e Tm³⁺ azul claro. Yb³⁺, Nd³⁺ e Er³⁺ são bastante conhecidos por sua luminescência no infravermelho próximo, mas outros lantanídeos (Pr³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺ e Tm³⁺) também apresentam transições na região do infravermelho próximo. Gd³⁺ emite na região do ultravioleta, mas sua luminescência apenas pode ser observada na ausência de ligantes orgânicos com níveis singleto e tripleto próximos do nível fundamental. [45]

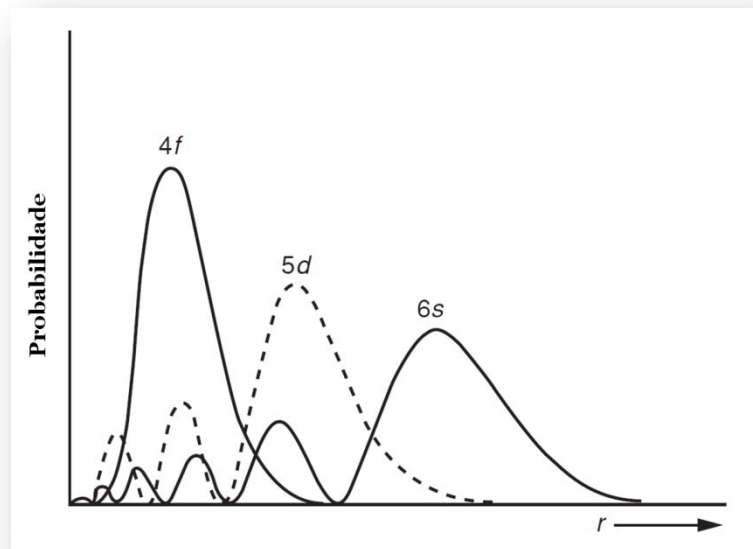
Em relação à emissão de luz dos íons lantanídeos, usa-se o termo **“luminescência”, ao invés dos termos “fluorescência” ou “fosforescência”**. A razão para isso é que os termos fluorescência e fosforescência são utilizados para descrever a emissão de luz pelas moléculas orgânicas, e também porque eles incorporam informações em relação ao mecanismo da emissão: fluorescência é uma emissão singleto-singleto (por exemplo, transição permitida por spin) e fosforescência é uma emissão triplet-to-singlet (por exemplo, transição proibida por spin). No caso dos lantanídeos, as emissões se devem a transições intraconfiguracionais f-f, transições dentro dos orbitais 4f. [45]

No caso dos lantanídeos, a emissão se deve às transições dentro da camada 4f - as chamadas transições f-f intraconfiguracionais. [45]

Uma vez que a camada 4f parcialmente preenchida é bastante blindada do ambiente pelas camadas fechadas 5s² e 5p⁶ (Figura 16), os ligantes da primeira e segunda esfera de coordenação perturbam as configurações eletrônicas dos íons lantanídeos trivalentes em alguma extensão. Esta blindagem é responsável pelas

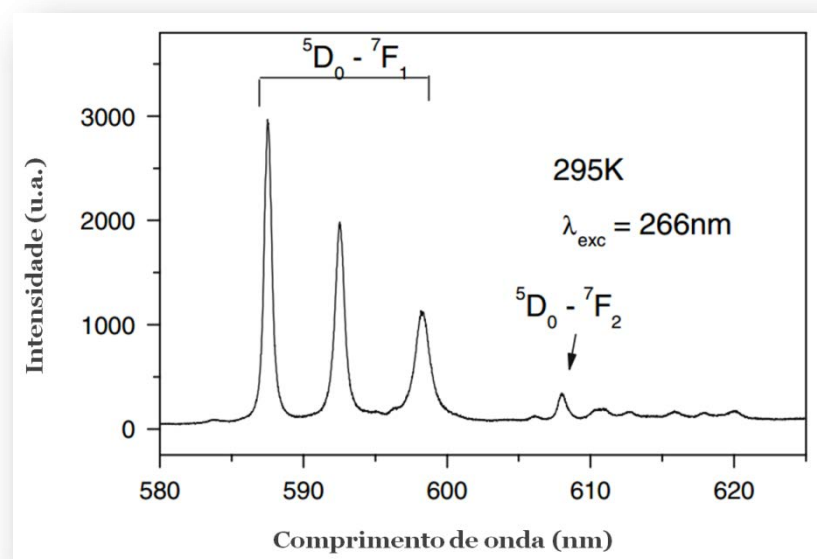
propriedades específicas da luminescência dos lantanídeos, principalmente pelas bandas de emissão finas (Figura 17) e pelos longos tempos de vida dos estados excitados.[45]

Figura 16: Parte radial das funções de onda hidrogenóides para os orbitais 4f, 5d e 6s do Cério.



Fonte: Adaptado de [51].

Figura 17: Bandas finas referentes à emissão do íon Eu^{3+} em matriz de SnO_2 .



Fonte: Adaptado de [52].

1.4.3 - Níveis de energia dos íons lantanídeos

As propriedades ópticas dos materiais luminescentes são diretamente relacionadas às transições 4f-4f na configuração eletrônica 4f^N.

No íon livre, os níveis de energia são descritos por um Hamiltoniano, ($H_{\text{ion livre}}$), que considera a interação resultante do campo central (H_0), a repulsão intereletrônica (H_{RE}) e a interação spin-órbita (H_{SO}), originando os níveis rotulados na notação de momento angular como $^{2S+1}L_J$, onde S e L são os momentos angulares totais de spin e orbital, e J é o momento angular total, que leva em consideração o acoplamento de S e L.[53]

$$H_{\text{ion livre}} = H_0 + H_{RE} + H_{SO}$$

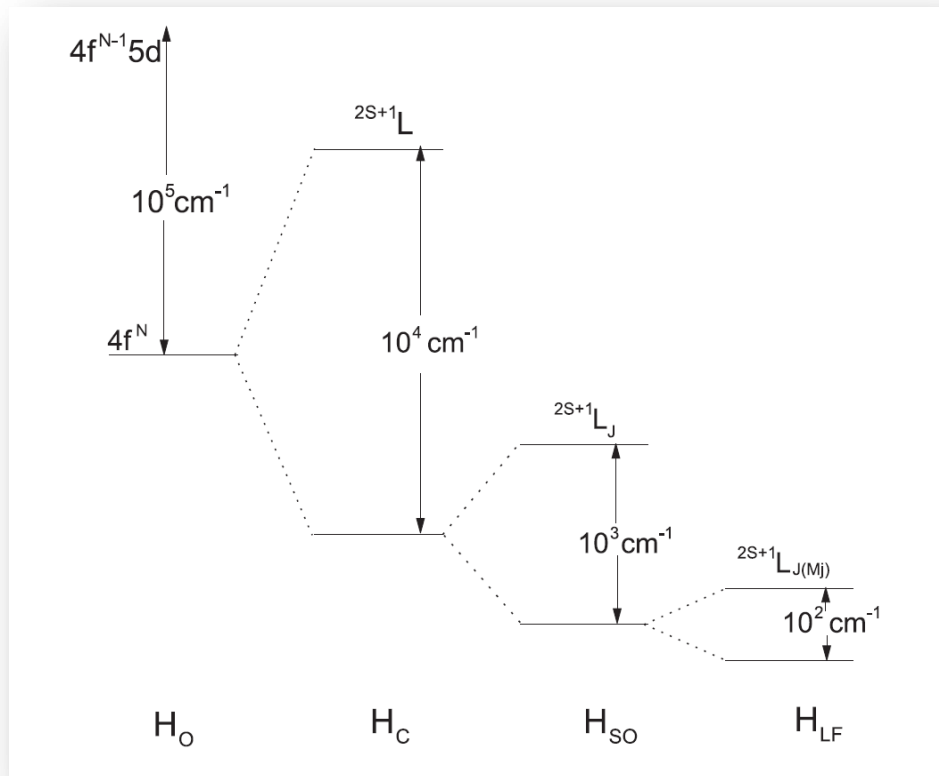
A magnitude destas interações segue a ordem $H_0 > H_{RE} > H_{SO}$.

O ambiente químico ocasiona perturbações ao íon, levando à degenerescência em J dos níveis, originando os níveis Stark. Os números e rótulos irão depender da simetria apresentada pelo campo ligante. Esta perturbação provocada pelo ambiente químico que o íon terra rara sofre é descrita pelo Hamiltoniano de campo cristalino (H_{CC}). O Hamiltoniano total é dado por:

$$H = H_{\text{ion livre}} + H_{CC}$$

A interação do campo cristalino é bastante importante no caso das intensidades das transições 4f-4f. Transições desta natureza ocorrem, na maioria das vezes, pelo mecanismo de dipolo elétrico, o que as torna proibidas pela regra de Laporte. No entanto, se o sítio ocupado pelo íon terra rara não apresentar centro de inversão, a regra de Laporte é relaxada devido aos termos com paridade ímpar no hamiltoniano de campo cristalino, que misturam estados de configurações diferentes.[53] A Figura 18 mostra uma representação esquematizada/um diagrama da ordem de grandeza de cada um dos componentes do Hamiltoniano total.

Figura 18: Representação esquemática e magnitude dos efeitos das interações interatômicas e de campo ligante agindo na configuração $4f^N$.



Fonte: Adaptado de [53].

1.4.4 - Absorção óptica dos íons terras-raras trivalentes: análise de Judd-Ofelt

Lantanídeos são os elementos que vão do Lantânio (La) ao Lutécio (Lu). Estes elementos apresentem números atômicos de 57 a 71 e pertencem a um grupo separado na tabela periódica. Terras raras (TR) é um termo comumente utilizado para se referir aos elementos acima, incluindo Ítrio e Escândio. A característica mais notável destes elementos está na camada $4f$ preenchida parcialmente. [54]

Os TR podem ser inseridos em diferentes matrizes, na forma de íons divalentes ou trivalentes. Como íons divalentes, exibem linhas de absorção - emissão largas relacionadas às transições permitidas $4f \rightarrow 5d$. Na forma trivalente, os TR perdem dois elétrons $6s$ e um elétron $4f$ ou $5d$. A interação de Coulomb de um elétron $4f$ com um núcleo positivamente carregado faz com que o nível $4f$ fique dividido em um

conjunto de multiplicidades com diferentes energias que, num primeiro momento, são independentes da matriz hospedeira uma vez que o nível 4f é bastante blindado de influências externas das camadas 5s e 5p.[54]

A Figura 18 mostra um diagrama de níveis de energia para os estados fundamentais $4f^N$ dos íons trivalentes inseridos em LaCl_3 . Em uma segunda aproximação, a construção exata e precisa dos multipletos depende do material hospedeiro, através do campo cristalino e das interações covalentes com os ligantes ao redor do íon TR. Um ligante é um átomo (ou molécula, ou radical ou íon) com um ou mais pares de elétrons não compartilhados que podem se ligar a um íon (ou átomo) metálico central para formar um complexo de coordenação. Exemplos de ligantes incluem íons (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}) e moléculas (NH_3 , H_2O , NO , CO) que doam um par de elétrons a um átomo metálico ou a um íon, e alguns ligantes podem formar complexos bastante estáveis ao compartilhar seus elétrons com metais.[54]

As transições ópticas entre níveis multipletos 4f são proibidas pela regra de seleção de paridade. Esta regra estabelece que as funções de onda dos estados inicial e final de uma transição atômica (iônica) precisam ter diferentes paridades, para que seja uma transição permitida. A regra de seleção de paridade pode ser parcialmente relaxada se o íon (ou átomo) estiver inserido em uma matriz, devido à ação do campo cristalino, que dá origem às linhas proibidas. O campo cristalino é o campo elétrico criado por uma matriz na posição do íon.[54]

A regra de seleção de paridade é levemente relaxada pela mistura dos estados 5d com os estados 4f e pela perturbação da simetria do íon TR, causada pela influência da matriz e que é tanto maior quanto maior for a covalência. Covalência elevada implica compartilhamento mais forte de elétrons entre o íon TR e os ligantes. Este efeito é conhecido como efeito nefelauxético. As linhas de absorção e emissão resultantes são características de íons TR individuais e bastante estreitas, por estarem relacionadas às transições proibidas da camada interna 4f.[54]

A análise de Judd-Ofelt (JO) permite o cálculo da força do oscilador de uma transição por dipolo elétrico (DE) entre dois estados de um íon TR trivalente inserido em uma determinada matriz. Os estados possíveis para o íon TR são frequentemente

descritos como $^{2S+1}L_J$, onde $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 \dots$ determina o momento angular total do elétron, e é representado pelas letras S, P, D, F, G, I. O termo $(2S+1)$ é chamado de multiplicidade de spin e representa o número de configurações de spin, enquanto J é o momento angular total, que é a soma vetorial do momento angular total e de spin ($J=L+S$).[54]

O valor $(2J+1)$ é chamado de multiplicidade e corresponde ao número de combinações possíveis de momento angular e de spin que fornecem o mesmo J. Desta forma, a notação $^4I_{15/2}$ para o estado fundamental do Er^{3+} corresponde ao termo $(J, L, S) = (15/2, 6, 3/2)$, que tem multiplicidade de $2J + 1 = 16$ e multiplicidade de spin $2S + 1 = 4$. Se as funções de onda $|\psi_i\rangle$ e $|\psi_f\rangle$ corresponderem aos estados inicial ($^{2S+1}L_J$) e final ($^{2S'+1}L_{J'}$) de uma transição de dipolo elétrico de um íon TR, a linha de força desta transição, de acordo com a teoria de JO, pode ser calculada usando:

$$S_{ed} = |\langle \psi_f | H_{ed} | \psi_i \rangle|^2 = \sum_{k=2,4,6} \Omega_k |\langle f_Y^N S' L' J' | U^{(k)} | f_Y^N S L J \rangle|^2,$$

onde H_{ed} é o Hamiltoniano da interação DE, Ω_k são os coeficientes que refletem a influência da matriz, e $U^{(k)}$ são as componentes reduzidas do operador tensor, as quais são virtualmente independentes da matriz, e cujos valores são calculados usando a aproximação por acoplamento intermediário. Os valores teóricos de S_{ed} calculados são comparados com os valores experimentais, através de:

$$S_{exp} = \frac{3hcn}{8\pi^3 e^2(\lambda)} \frac{2J+1}{\chi_{ed}} \int_{band} \frac{\alpha(\lambda)}{\rho} d\lambda,$$

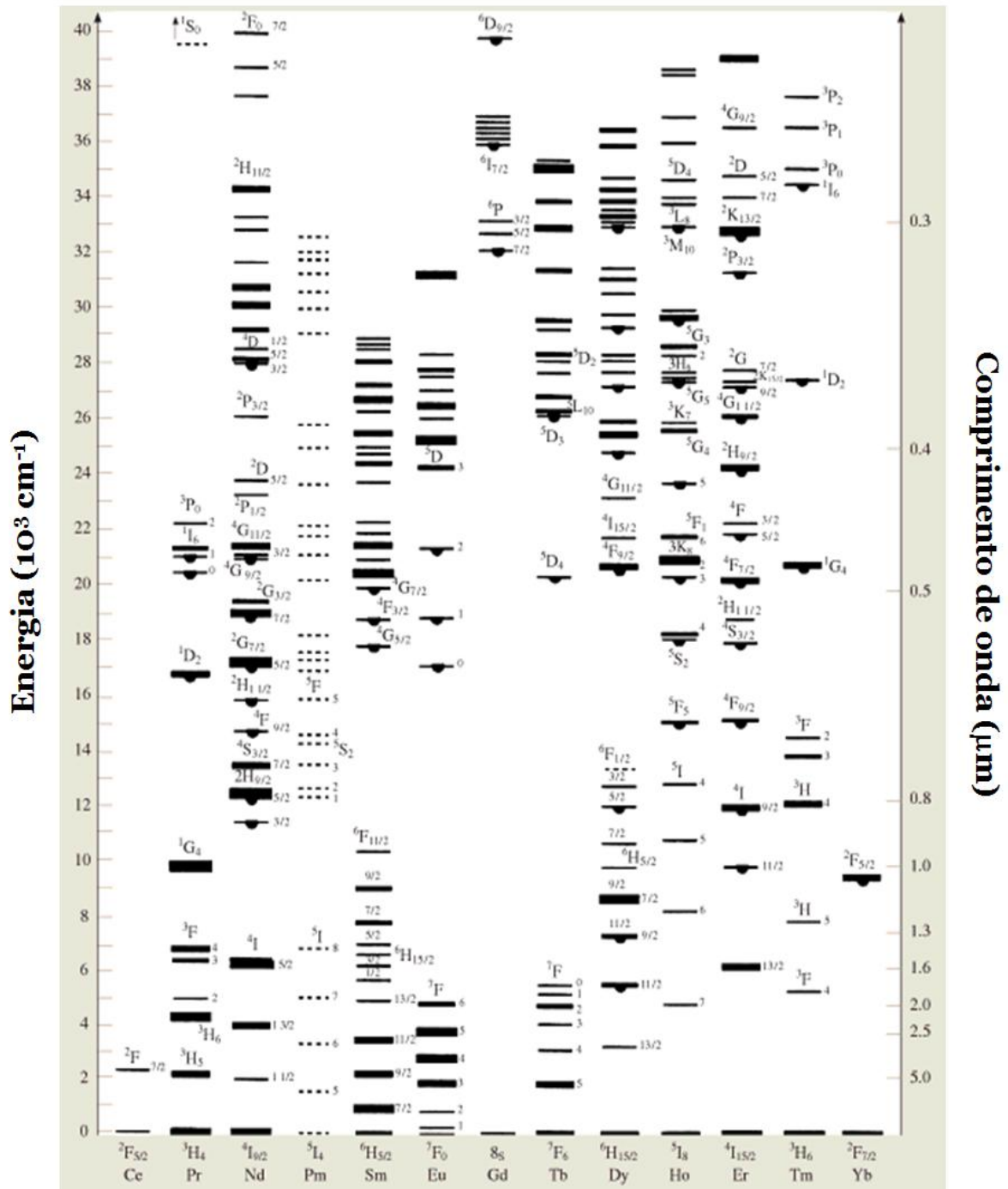
Onde $\langle \lambda \rangle$ é o comprimento de onda médio da transição, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, e é a carga eletrônica elementar, $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção, ρ é a concentração do íon TR, n é o índice de refração e o fator $\chi_{ed} = (n^2 + 2)^2 / 9$ é a correção de campo local.[54]

A ideia central da análise de JO é minimizar a discrepância entre os valores de linha de força experimentais e calculados, E_{exp} e S_{ed} , através da escolha dos coeficientes Ω_k , usados para caracterização e comparação de materiais.

A análise completa poderia incluir também as transições por dipolo magnético. O valor de Ω_2 é importante uma vez que é o mais sensível à estrutura local e à composição da matriz, e está também relacionado ao grau de covalência. Os valores de Ω_k são utilizados para calcular as probabilidades de transição radiativa e os tempos de vida dos estados excitados, que são bastante úteis em inúmeras aplicações óticas.

A Figura 19 apresenta parte substancial dos níveis de energia originados a partir da configuração $4fn$ como função de n para os íons trivalentes. A largura das barras na Figura fornece a ordem de magnitude do desdobramento do campo cristalino (menor do que o observado para os íons de metais de transição). [55]

Figura 19: Diagrama de níveis de energia dos íons TR.



Fonte: adaptado de[54].

1.4.5 - Íons Ln^{III} emissores no infravermelho próximo

Nas últimas décadas, os terras raras tem se tornado vitais no desenvolvimento de materiais e tecnologias relacionados a ótica avançada, e aqueles envolvendo

luminescência no infravermelho próximo são de grande interesse devido às aplicações em telecomunicações, *lasers*, dispositivos LEDs/OLEDs, ciências biológicas e conversão de energia solar. Fibras óticas de sílica dopadas com Érbio são esqueleto indispensável em qualquer rede de telecomunicações de longo alcance [56].

Boa parte do espectro eletromagnético (650 - 1700 nm), principalmente a referente ao infravermelho próximo (NIR - Near Infrared), apresenta pouca interferência com biomateriais, pois os fótons conseguem penetrar profundamente em amostras biológicas, células e tecidos, e isto é uma possibilidade interessante para bio-análises e bio-imagens. Aliado a isto, a luz infravermelha é menos espalhada que a visível ou a UV, e se espera que as perdas sejam menores [56].

Em relação aos benefícios que os terras raras trazem, podemos destacar o advento das nano partículas para conversão ascendente (UC, *up-conversion*), que tem revolucionado o campo dos imuno-ensaios, e estes materiais luminescentes tem sido aplicados com grande sucesso em bio-imagem. No campo da energia sustentável, os terras raras são componentes-chave em vários dispositivos, fornecendo magnetos de alta coercitividade para moinhos de vento ou bicicletas elétricas, geladeiras baseadas no efeito magnetocalórico, baterias de lítio recarregável ou de hidreto, ou células solares nas quais os terras raras atuem como conversores descendentes (DC, *down-conversion*) e conversores ascendentes (UC, *up-conversion*), a fim de colher as regiões UV e NIR do espectro, respectivamente [56, 57].

Algumas aplicações incluem membranas de biocelulose luminescentes obtidas pela incorporação de soluções etanólicas de compostos de európio, como $[\text{Eu}(\text{BTFAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ [46], dispositivos contendo dupla e tripla camada OLED que utiliza complexos de β -dicetona $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$ [47] e uso do ion Eu^{3+} como sonda para investigação da pureza de compostos de gadolínio [48].

A região espectral do infravermelho próximo começa em 750 nm e se estende até 2500 nm. Embora muitos íons lantanídeos trivalentes emissores no visível também apresentem emissões nesta faixa (como Sm^{3+} e Eu^{3+}), a definição de lantanídeo emissor no infravermelho abrange somente aqueles íons que emitam principalmente no domínio espectral considerado (infravermelho próximo) [56].

Considerando as aplicações selecionadas, Er^{3+} tem emissão no visível e no NIR e é candidato de escolha para telecomunicações com sua linha de emissão em 1.53 - 1.54 μm . A transição do Nd^{3+} (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{12/2}$) em $\sim 1.35 \mu\text{m}$ está localizada em faixa de outra janela de telecomunicação [56].

Nd^{3+} é um íon interessante uma vez que seu espectro de absorção apresenta transições f-f de intensidade considerável (até $\epsilon \sim 10\text{-}12 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e sua principal linha de fluorescência em 1.06 μm é uma transição bastante explorada em *lasers* Nd:YAG e que pode ser duplicada para fornecer emissão verde em 532 nm, triplicada para produzir luz azul ou quadruplicada para gerar emissão UV em 266 nm [56].

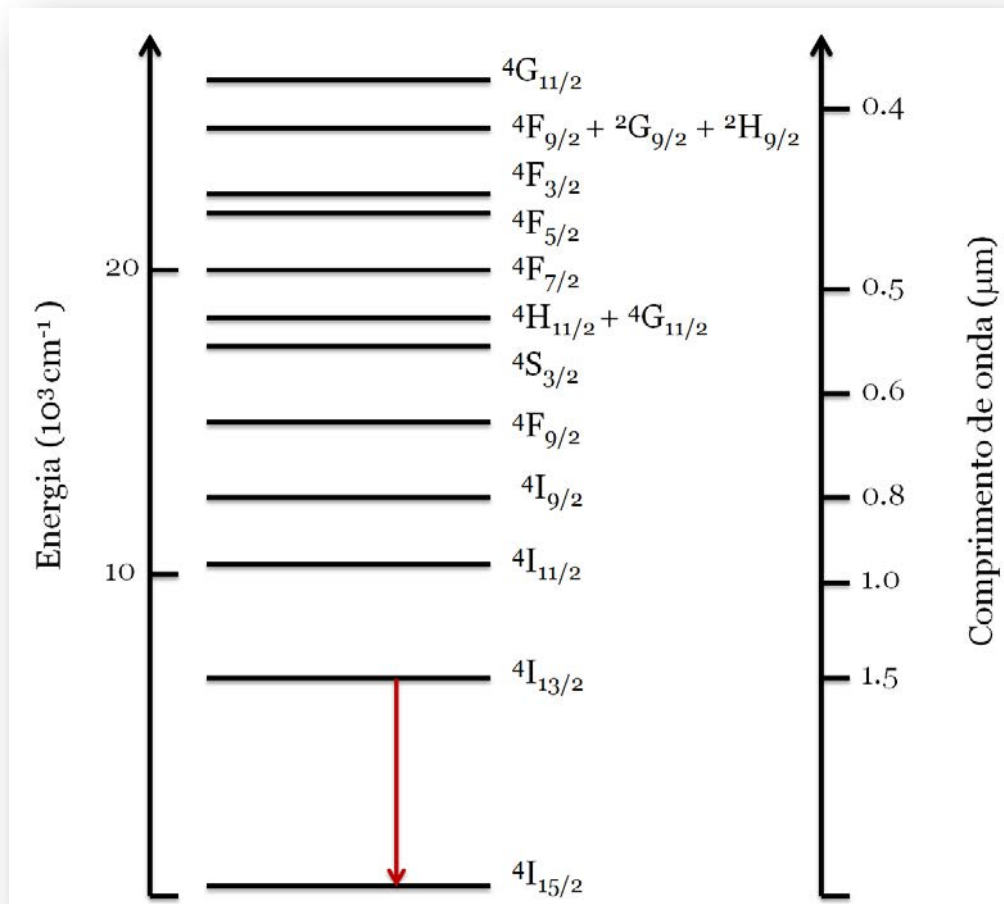
Diversos íons Ln^{3+} podem ser aplicados para conversão ascendente (UC, *up-conversion*), processo onde fótons no infravermelho próximo são convertidos em um fóton visível. Na maioria das aplicações biológicas que se baseiam em conversão ascendente de nano partículas, estas são co-dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} , o último agindo como sensibilizador [56].

Neste trabalho, íon terra rara Er^{3+} foi adicionado às amostras Geprop 0.5:1 200°C a fim de investigar a possibilidade destas matrizes apresentarem propriedades luminescentes.

1.4.6 - Espectroscopia do íon Érbio - Er^{3+}

O íon lantanídeo Érbio - Er^{3+} possui estrutura eletrônica $[\text{Xe}]4f^{11}$. Esta camada 4f parcialmente preenchida é blindada pelas camadas $5s^2$ e $5p^6$. O íon Érbio geralmente é escolhido para aplicações em *laser* e amplificação na região de 1.5 μm devido à transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. O esquema de níveis de energia do Er^{3+} é apresentado na Figura 20. A notação de Russel-Saunders ${}^{2S+1}\text{L}_J$ é utilizada para os níveis de energia, onde J é o momento angular total, S é o momento angular total de spin e L é o momento angular total orbital. [58] [59]

Figura 20: Estrutura de níveis de energia do Er^{3+} . O comprimento de onda corresponde ao comprimento de onda da transição de um dado nível de energia para o nível fundamental.



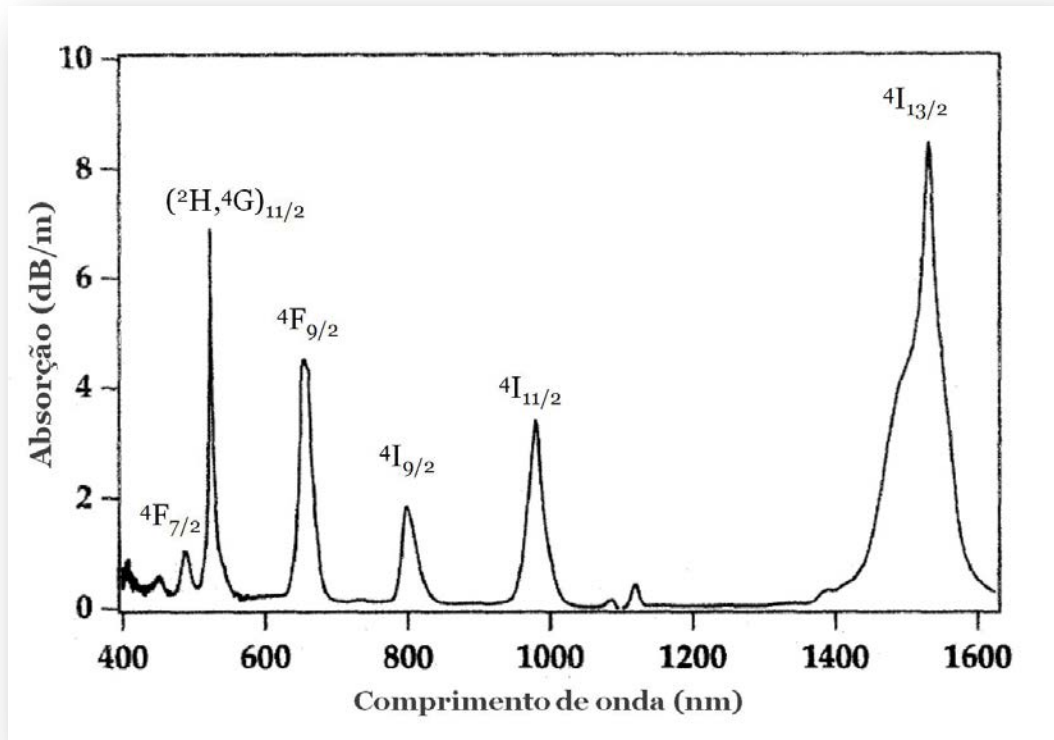
Fonte: Adaptado de[59].

As transições 4f são proibidas por paridade no íon livre. Quando no sólido, a presença de átomos ao redor do íon perturba fracamente os estados 4f, permitindo as transições de dipolo elétrico devido à mistura de estados de paridade oposta na configuração 4f. Com o efeito Stark, a degenerescência dos níveis é quebrada, sendo que o número de componentes Stark dependerá do nível de energia e da simetria em que está o íon lantanídeo. Aliada à contribuição de dipolo elétrico forçado referente à matriz, a transição $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ do Er^{3+} em $1.5 \mu\text{m}$ tem forte caráter dipolo magnético. Tempos de vida desta transição em um sólido podem ser de até 10 ms.[58]

As transições entre os níveis de energia do estado fundamental e do estado excitado podem ser observadas em medidas de absorção. A Figura 21 mostra a

medida de absorção de uma fibra dopada com Érbio em temperatura ambiente. Os picos correspondem às transições entre o estado fundamental $^4I_{15/2}$ e os estados excitados. As regiões em 1480 nm e 980 nm apresentam absorção significativa.[59]

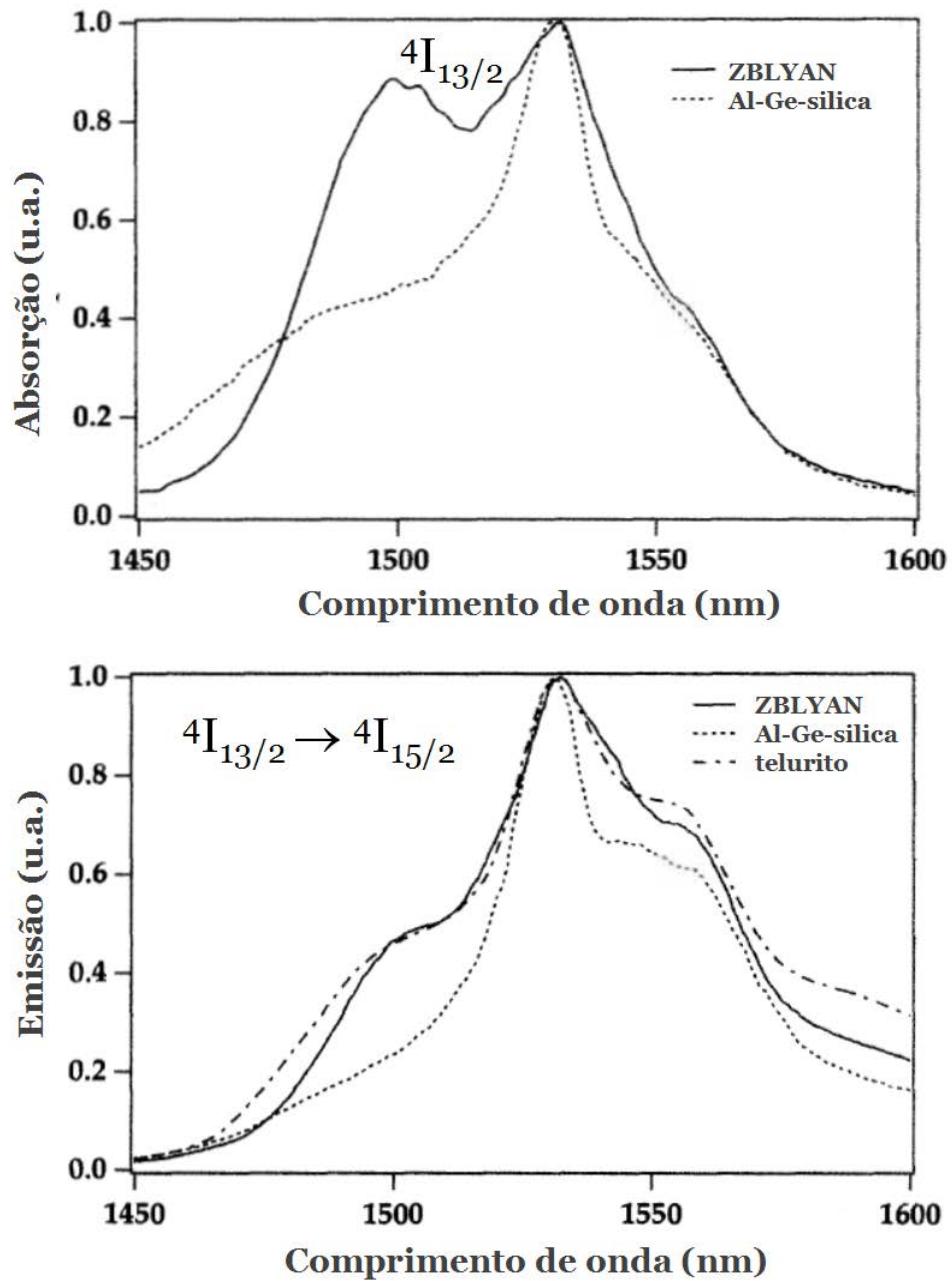
Figura 21: Espectro de absorção experimental de uma fibra de Germânico, Alumínio e sílica dopada com Er^{3+} .



Fonte: Adaptado de[59].

O espectro do Er^{3+} na região de 1.5 μm depende da matriz em que o íon está inserido. Os picos e vales vistos nos espectros apresentam diferentes formatos de acordo com a localização precisa dos níveis Stark, as intensidades das transições entre os níveis Stark, e a quantidade de alargamentos homogêneos e não-homogêneos destes níveis. A Figura 22 apresenta espectros de absorção e emissão de Er^{3+} na região 1.5 μm , correspondendo à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ para matrizes de vidro telurito, vidro fluoreto (ZBLAN) e para vidro de sílica Al-Ge.[59]

Figura 22: Espectros de absorção e emissão de Er^{3+} próximo a $1.5 \mu\text{m}$ em vidros ZBLYAN, teluritos e sílica Al-Ge.



Fonte: Adaptado de[59].



2 - OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção de materiais poliméricos à base de germânio e enxofre para aplicações ópticas. Para isso, os objetivos compreendem:

- i) Preparação destes materiais poliméricos,
- ii) caracterização, físico-química e estrutural, utilizando diferentes técnicas espectroscópicas;
- iii) Obtenção de amostras dopadas com íons Er^{3+} ;
- iv) Estudo da luminescência desses materiais dopados com íons Er^{3+}

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Preparo das amostras

3.1.1 - Reagentes

Foram utilizados neste trabalho os seguintes reagentes:

- Cloreto de Germânio(IV) (GeCl_4); $d = \text{g.mL}^{-1}$ - 99% - Alfa Aesar ou Sigma Aldrich
- Propanoditiol (1,3-propanoditiol); $d = \text{g.mL}^{-1}$ - 99% - Sigma Aldrich
- Sulfeto de Terras raras: Er_2S_3 ; CAS 12159-66-9 - 99.9% - Cerac

3.1.2 - Preparo das Amostras Geprop

As amostras denominadas Geprop foram preparadas variando a proporção de GeCl_4 (Tabela 5) e a temperatura final do tratamento térmico a que foram submetidas (180°C ou 200°C , Figura 23). Desta forma, para o preparo da amostra Geprop 0.5:1 180°C , foram adicionados 0.5 mL de GeCl_4 e 1.0 mL de 1,3-propanoditiol a um béquer de 10 mL. A solução foi deixada em repouso por 5 dias, em temperatura ambiente. Após este período, foi transferida para um frasco de vidro (Figura 24a) e levada ao forno, para o tratamento térmico cuja rampa é mostrada na Figura 23a, com temperatura final de 180°C .

Tabela 5 – Amostras e quantidade de GeCl_4 and 1,3-propanoditiol utilizadas para o preparo

GeCl_4 (mL)	1,3-Propanoditiol (mL)	Amostras	Renomeadas
0.5	1.0	GeProp 0.5:1 180°C	
1.0	1.0	GeProp 1:1 180°C	
1.5	1.0	GeProp 1.5:1 180°C	
0.5	1.0	GeProp 0.5:1 200°C	Geprop 1
1.0	1.0	GeProp 1:1 200°C	Geprop 2
1.5	1.0	GeProp 1.5:1 200°C	Geprop 3

Fonte: Elaborado pelo autor.

Embora tenham sido preparadas amostras tratadas com temperatura final em 180°C ou 200°C, nesta tese são mostradas caracterizações das amostras tratadas com temperatura final em 200°C, uma vez que a estabilidade destas foi melhor. Além disso, as amostras tratadas com temperatura final em 200°C foram renomeadas **Geprop 1, Geprop 2 e Geprop 3**.

O roteiro abaixo mostra o cálculo utilizado para se obter a razão molar entre Ge e S, para as amostras Geprop (resultados são mostrados na Tabela 6).

$$d(\text{GeCl}_4) = \frac{m(\text{GeCl}_4)}{V(\text{GeCl}_4)}, m = d \cdot V$$

$$m = \frac{1.844g}{mL} \times 0.5mL = 0.942g$$

$$n(\text{GeCl}_4) = \frac{m(\text{GeCl}_4)}{M(\text{GeCl}_4)} = \frac{0.942g}{214.45gmol^{-1}} = 4.39 \times 10^{-3}mol$$

Tabela 6 - Razão molar das amostras preparadas

	Geprop 1	GeProp 2	GeProp 3
n(GeCl_4)	$4.39 \times 10^{-3}mol$	$8.60 \times 10^{-3}mol$	$1.29 \times 10^{-2}mol$
n(1,3-propanoditiol)	$9.96 \times 10^{-3}mol$	$9.96 \times 10^{-3}mol$	$9.96 \times 10^{-3}mol$
Razão molar	1:2.3	1:1.2	1:0.8

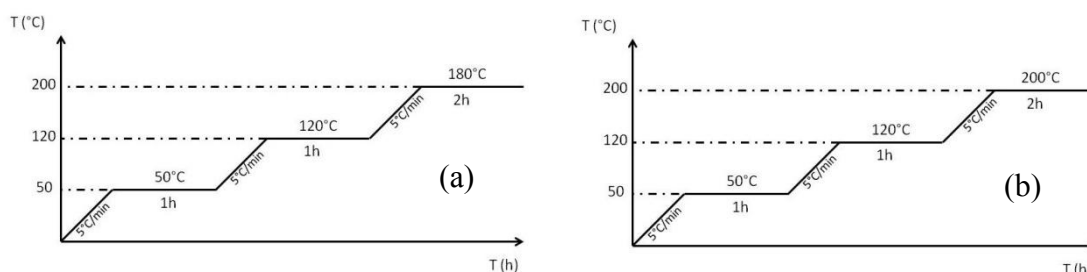
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 23, são mostradas as rampas de aquecimento a que foram submetidas as amostras. Em (a), a rampa onde a amostra permaneceu durante 1h em 50°C, 1h em 120°C e 2h em 180°C. Em (b), a temperatura final é de 200°C (em vez de 180°C).

Estas etapas das rampas de aquecimento foram importantes para evitar a formação de bolhas nas amostras Geprop (Figura 24b-c). Com a elevação da temperatura, a viscosidade delas também se eleva. Durante o aquecimento, produtos voláteis, como gás HCl, são liberados. Portanto, distribuir o tratamento térmico em

patamares permitiu que os produtos voláteis fossem eliminados de maneira satisfatória, evitando que ficassem aprisionados na amostra.

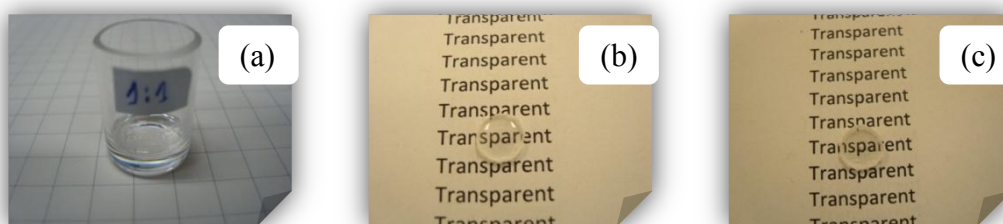
Figura 23: Rampas de tratamento térmico seguidas para as amostras (a) Geprop 180°C e (b) Geprop 1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Estas amostras Geprop foram aquecidas em frascos de vidro pequenos (Figura 24a). Com o auxílio de um cilindro para corte, amostras circulares foram retiradas do frasco (Figuras 24b and 24c).

Figura 24: Amostra (a) GeProp 1:1 180°C, (b) GeProp 0.5:1 180°C e (c) GeProp 1°C.



3.1.3 - Preparo das Amostras Geprop Luminescentes

As amostras luminescentes foram preparadas através da adição determinadas massas de Er_2S_3 a determinados volumes de GeCl_4 e PDT (1,3-propanoditiol), valores estes mostrados na Tabela 7. Em seguida, seguiu-se o modo de preparo mostrado na seção 3.1.2.

Tabela 7 - Quantidades de GeCl_4 , 1,3-PDT e Er_2S_3 utilizadas no preparo das amostras luminescentes e respectivas concentrações de Er^{3+} nas amostras.

	GeCl_4 (ml)	1,3-PDT (mL)	$m_{\text{Er}_2\text{S}_3}$ (g)	m_{amostra} (g)	Mol% Er^{3+}
Geprop 0.025	0.250	0.500	0.0200	0.375	0.025
Geprop 0.020	0.200	0.400	0.0100	0.300	0.020
Geprop 0.016	0.100	0.200	0.0050	0.150	0.016
Geprop 0.007	0.200	0.400	0.0047	0.300	0.007

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.3.1 Cálculo da concentração de Érbio nas amostras

O roteiro utilizado para o cálculo das concentrações de Er^{3+} presente nas amostras e cujo resultado é mostrado na Tabela 7 foi conduzido da seguinte forma, utilizando como exemplo o cálculo da concentração de Er^{3+} na amostra Geprop 0.025 mol% Er^{3+} .

$$2Er^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow Er_2S_3$$

$$M_{Er^{3+}} = 167.259 \frac{g}{mol} \times 2 = 334.518 \frac{g}{mol}$$

$$M_{S^{2-}} = 32.065 \frac{g}{mol} \times 3 = 96.195 \frac{g}{mol}$$

$$M_{Er_2S_3} = 430.713 \frac{g}{mol}$$

$$m_{Er^{3+}} = \frac{(2 \times 167.259 g/mol) \times 0.020 g}{430.713 g/mol} = 0.01553322 g$$

$$[Er^{3+}] = \frac{0.01553322 g}{167.259 g/mol} = 9.287 \times 10^{-5} mol$$

$$mol\% = \frac{(9.287 \times 10^{-5} mol) \times 100g}{3.75 \times 10^{-1} g} = 0.025 mol\%$$

3.2 - Técnicas utilizadas na caracterização das amostras

As amostras Geprop obtidas foram caracterizadas utilizando-se as seguintes técnicas:

3.2.1 – UV-Vis/Reflectância

Os espectros de transmissão foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer Lambda 1050 UV/VIS/NIR. Os espectros de reflectância difusa foram obtidos em um espectrômetro Varian Cary 500 UV-Vis usando como referência padrão espectroscópico de alta pureza MgO.

3.2.2 – TGA – FTIR

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas para as amostras sólidas em um sistema TG/FT-IR (todo o gás evaporado na câmara TG é canalizado para o espectrômetro FTIR) onde o equipamento usado foi um Netzsch (model 209). Os espectros FT-IR foram registrados na região 4000 - 500 cm^{-1} com 4 cm^{-1} de resolução

espectral, 32 escaneamentos, e detector DTGS. Amostras (5.0 mg) foram aquecidas em cadinho de alumina usando N₂ como gás de arraste (15 mL min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.2.3 – DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

As curvas DSC foram obtidas utilizando-se um DSC modelo Netzsch DSC Pegasus 404F3 (NETZSCH GmbH, Selb, Germany). Amostras foram aquecidas em cadinho de alumínio usando-se N₂ como gás de arraste (80 mL/min) e taxa de aquecimento de 20°C/min. Utilizou-se também o equipamento Q100 TA Instruments. Amostras foram aquecidas em cadinho de alumínio usando-se N₂ como gás de arraste (70 mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C/min. Como referência usou-se cadinho de alumínio vazio.

3.2.4 - BET

As medidas de área superficial e porosidade BET foram efetuadas em equipamento Micromeritics modelo ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) 2010.

3.2.5– MEV – Microscopia eletrônica de varredura

As imagens MEV e a análise EDS (Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia) foram obtidas em um equipamento FESEM - JEOL JSM – 7500F Scanning Electron Microscope. As amostras foram recobertas com uma fina camada de carbono em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020.

3.2.6 – DRX – Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se um difratômetro Siemens Kristalloflex, com filtro de níquel e radiação CuK_α, entre os ângulos 2θ de 4 a 70° e tempo de contagem de 2s. As amostras foram colocadas sobre um suporte de vidro.

3.2.7 – FTIR – Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

Os espectros FTIR foram obtidos em um espectrômetro Perkin-Elmer, modelo Frontier. As amostras foram maceradas e misturadas com KBr (para a região 4000 - 330 cm⁻¹) ou CsI (para a região 700 - 200 cm⁻¹) e prensadas para obtenção de

pastilhas. Os espectros no modo ATR foram obtidos em equipamento Bruker Vertex 70 FTIR.

3.2.8 – Espectroscopia de Espalhamento Raman

Os espectros Raman foram obtidos no espectrômetro Raman HORIBA JOBIN YVON modelo LabRAM HR 800, operando com um laser de He-Ne em 632,81 nm munido de câmera CCD modelo DU420A-OE-325 do mesmo fabricante. Os espectros foram obtidos na região de 100 a 4000 cm^{-1} , com um “hole” de 100 μm , tempo de 200s e 2 ciclos.

3.2.9 – RMN – Ressonância Magnética Nuclear

As medidas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) das amostras em solução foram analisadas no espectrômetro Bruker, modelo Avance III 600 HD (14,1 T), utilizando uma sonda criogênica de 5 mm. Para as amostras no estado sólido, utilizou-se o espectrômetro Varian Inova 500 (11,7 T), com sonda CP/MAS de 4 mm.

Para as medidas em solução, do Geprop 3, da mistura inicial do Geprop 3 (1,3-propanoditiol + GeCl_4) após 7 dias, as amostras foram solubilizadas em 0,6 mL de CDCl_3 da Sigma Aldrich .

Também foi realizado um estudo do processo de reação, para este estudo na mistura inicial da amostra Geprop 3 foi adicionado uma alíquota de 10 μL da solução (logo após a mistura) em 0,6 mL de CDCl_3 .

As amostras sólidas Geprop 1, Geprop 2 e Geprop 3 foram maceradas e compactadas em um porta-amostra, para obtenção do espectro de RMN de ^{13}C .

3.2.10 – Luminescência (Er^{3+})

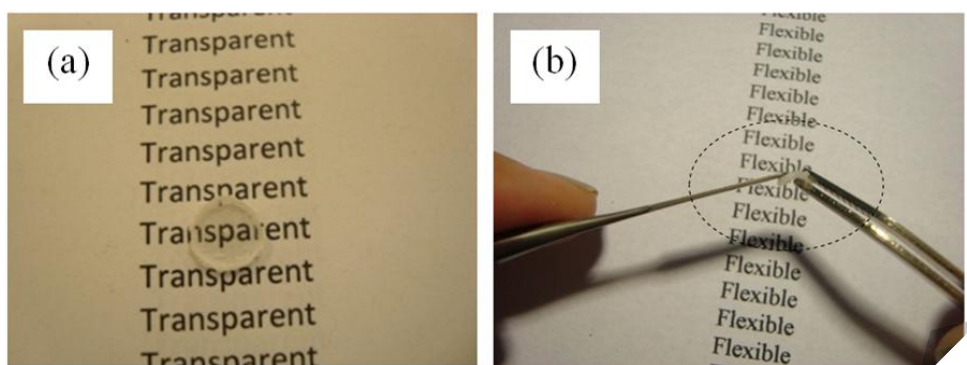
Os espectros de emissão e excitação foram obtidos a temperatura ambiente no equipamento Jobin-Yvon modelo Fluorolog FL3-22 spectrometer equipado com um fotomultiplicador R928 Hamamatsu e uma lâmpada de excitação Xe 450-W. O software utiliza um detector de Referência (um fotodiodo), que recebe uma fração da luz incidente e permite a padronização do sinal de fluorescência em comparação com a intensidade de excitação recebida.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, são apresentados os resultados referentes à caracterização dos materiais poliméricos contendo germânio e enxofre, mostrados na Figura 25. Como pode ser observado, salienta-se (a) transparência e (b) flexibilidade destes materiais.

São também apresentados os resultados referentes ao preparo e obtenção de materiais luminescentes adicionando-se íons terras-raras à matriz Geprop 0.5:1 200°C (nomeada Geprop 1).

Figura 25: Polímero transparente obtido pela mistura de GeCl_4 e 1,3-propanoditiol. Observa-se (a) transparência e (b) flexibilidade destes materiais.



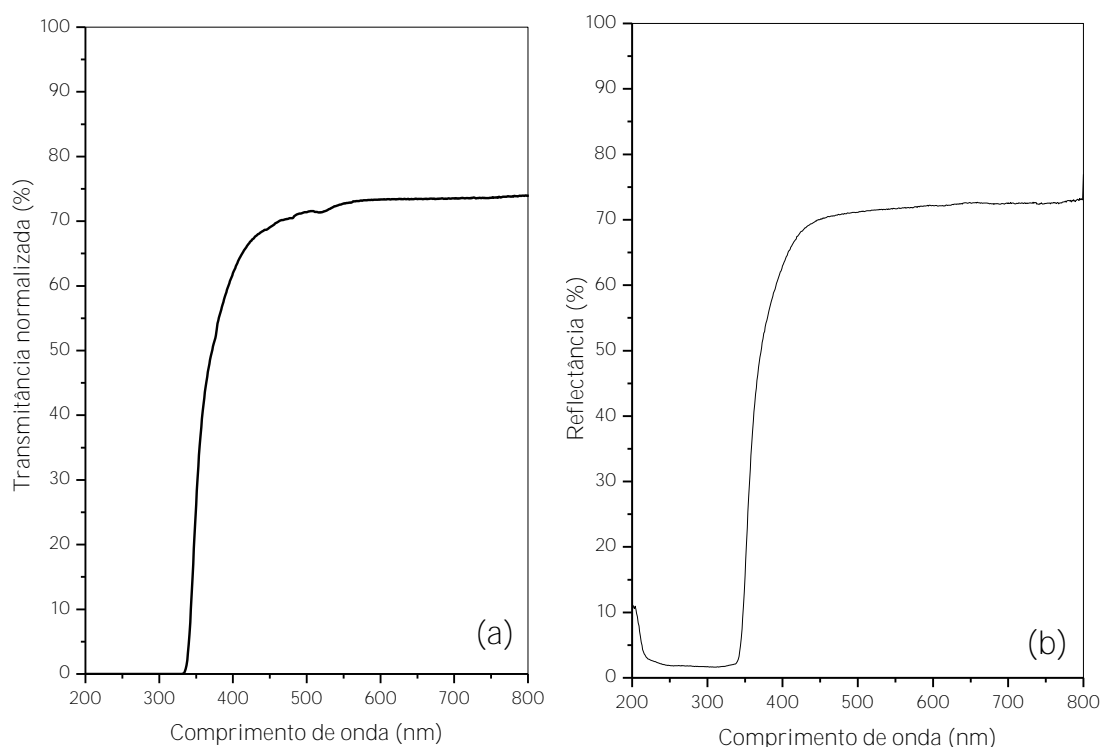
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1 - UV-Vis – Espectroscopia vibracional da região do UV-Vis-NIR

A Figura 26 apresenta o espectro de transmissão ótica da amostra selecionada Geprop 1. O espectro mostra que os resultados de transmitância normalizada da amostra são razoavelmente elevados na região do visível. Os valores de transmitância exibidos em 555 nm para Geprop 1 ficam em torno de 73% (amostra com 1mm de espessura). Este comprimento de onda é o escolhido por ser aquele que o olho humano reconhece de maneira mais intensa. [60]

O espectro de reflectância difusa da amostra Geprop 1 é apresentado na Figura 26b. Pode-se estimar, a partir deste espectro, os valores de borda de absorção (344 nm) e de energia de *bandgap* (3.60 eV).

Figura. 26: Espectros de (a) transmitância normalizada e (b) reflectância difusa da amostra Geprop 1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 - TG/FT - IR

A termogravimetria (TG) permite conhecer as alterações que o aquecimento provoca na massa das amostras estudadas e dessa forma estabelecer a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, decomposição, entre outras possibilidades. Na termogravimetria derivada (DTG), gera-se uma curva resultante que é a derivada primeira da curva TG que, por exemplo, permite observar a separação de reações sobrepostas. [61]

As curvas TG e DTG são apresentadas nas Figuras 27, 28 e 29. Os valores de temperatura **onset**, T_{onset} , estão identificados em cada curva, que corresponde a cada pico DTG.

Como pode ser observado a partir das curvas TGA e DTG, as amostras Geprop são termicamente estáveis até aproximadamente a temperatura de 200°C. Após esta temperatura, são observadas duas ou três etapas de degradação térmica do material,

dependendo do conteúdo de Germânio presente nas amostras. Em geral, polímeros obtidos através de técnicas de condensação apresentam menores massas molares e são instáveis termicamente. [62]

Três eventos principais são observados para as amostras Geprop, sendo que para a amostra Geprop 1 (Figura 27), com o menor conteúdo de Ge, os dois primeiros mesclam-se em um evento alargado, localizado em torno de 340°C. Para este evento, observa-se uma perda de massa de 76%.

Com o aumento do conteúdo de Ge, este evento alargado divide-se em dois eventos bem definidos. Para a amostra Geprop 2 (Figura 28), os eventos ocorrem em 286 e 336°C. Para a amostra Geprop 3, que apresenta o maior teor de Ge (Figura 29), eles ocorrem em 226 e 332°C. O terceiro evento é observado em torno de 720°C para as três amostras Geprop.

Em relação às etapas de perda de massa observadas nas curvas TGA, a amostra Geprop 1 (Figura 27) apresenta maior perda de massa na primeira etapa (52%), seguida por perdas de massa gradualmente menores na segunda e terceira etapas (24% e 18%, respectivamente). As demais amostras também apresentam três etapas de degradação. Para Geprop 2 (Figura 28), as porcentagens de perda de massa observadas são 38%, 42% e 15%, e para Geprop 3 (Figura 29), estes valores são 49%, 33% e 11%.

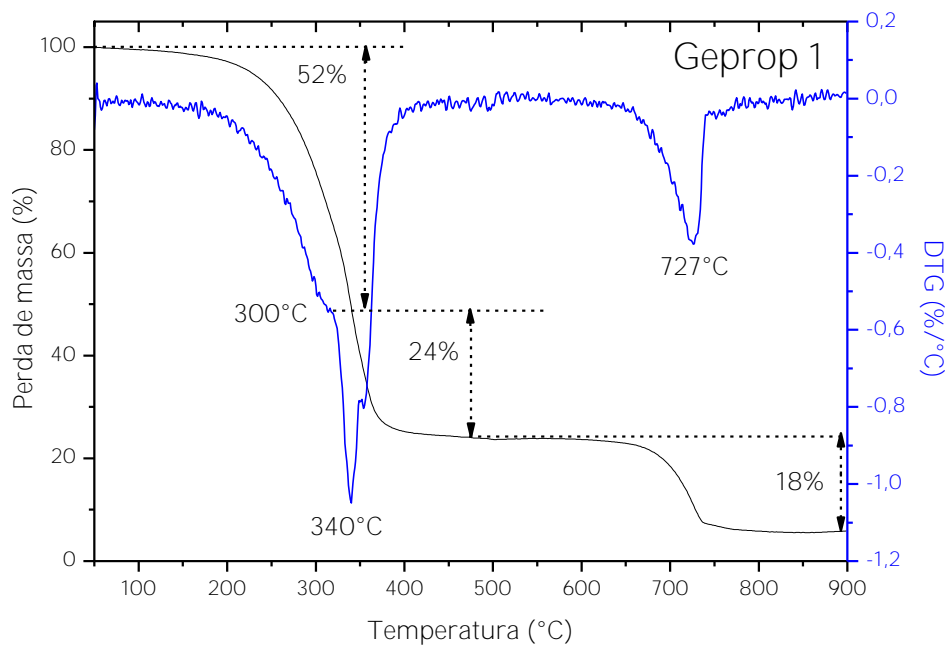
As temperaturas *onset*, T_{onset} , das amostras Geprop parecem deslocar-se ligeiramente para valores mais baixos, como observado para Geprop 1 (300 °C, 340 °C e 727 °C) e Geprop 3 (226 °C, 332 °C e 703 °C). Esta diminuição em T_{onset} pode ser explicada em termos do aumento gradual no conteúdo de germânio das amostras Geprop 2 e Geprop 3, o que causa instabilidade na cadeia polimérica e diminui a estabilidade térmica destas.

Para os polímeros contendo enxofre, observa-se a eliminação de grupos terminais $-CH_2SH$ e $-CH=S$, originando-se provavelmente de reações de clivagem térmica, as quais envolvem uma série de cisões homolíticas de cadeia, seguidas por

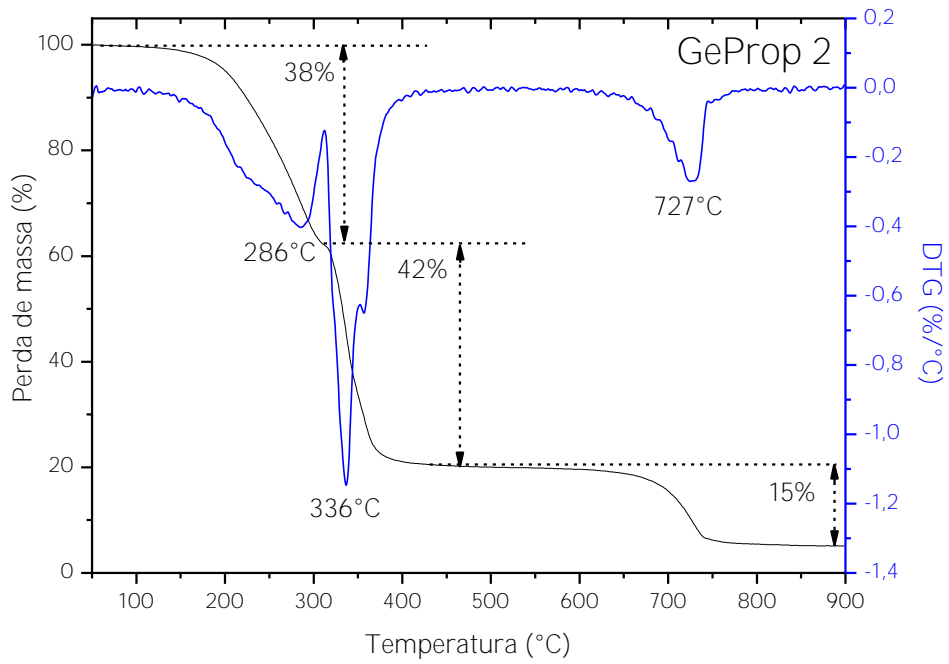
reações de transferência de hidrogênio. Ocorre também a eliminação de Enxofre, como H_2S .

A quantidade baixa de resíduo observada em altas temperaturas (para estas amostras, observou-se que o resíduo fica em torno de 5-6%) pode indicar ausência de formação de estruturas entrecruzadas e condensadas durante o processo de pirólise, fato que sugere que a cadeia polimérica das amostras Geprop não é ramificada[29].

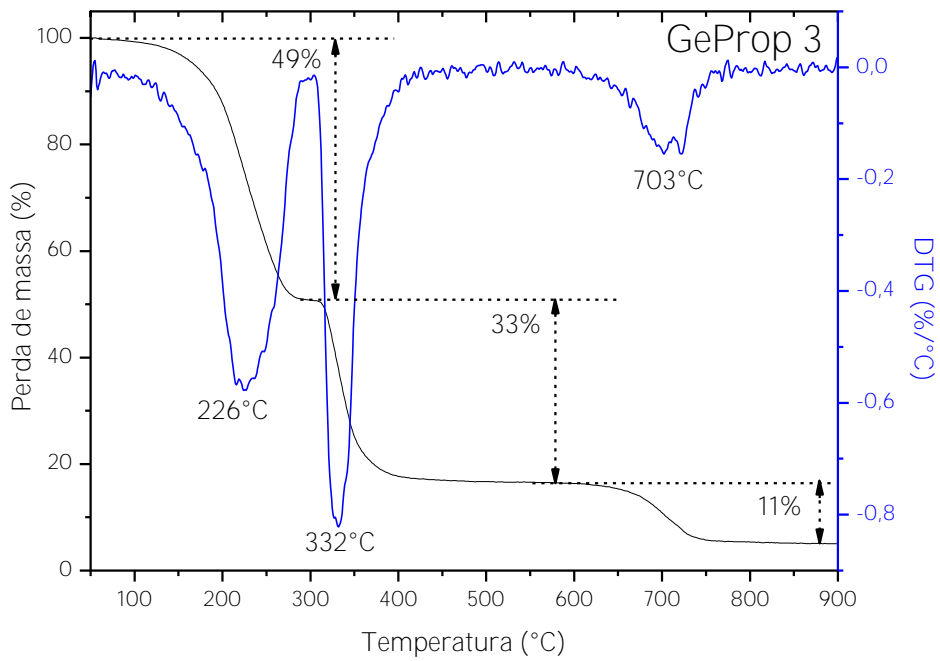
Figura 27: Curvas TG/DTG da amostra Geprop 1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28: Curvas TG/DTG da amostra GeProp 2.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29: Curvas TG/DTG da amostra GeProp 3.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A fim de poder estimar a composição do resíduo, as espectroscopias de FTIR e Espalhamento Raman (Figuras 30 e 31, respectivamente) foram empregadas para análise da amostra Geprop termicamente tratadas pelo período de 2 horas nas temperaturas selecionadas 400°C, 800°C e 900°C (Figuras 30b-d e 31b-d, respectivamente). Os espectros de GeO₂ e GeS₂ também são apresentados para comparação, nas Figuras 30e-f e 31e-f.

Através dos espectros FTIR e Raman, observou-se que o tratamento térmico realizado favoreceu a formação gradual de óxido de Germânio conforme a temperatura aumenta até 900°C.

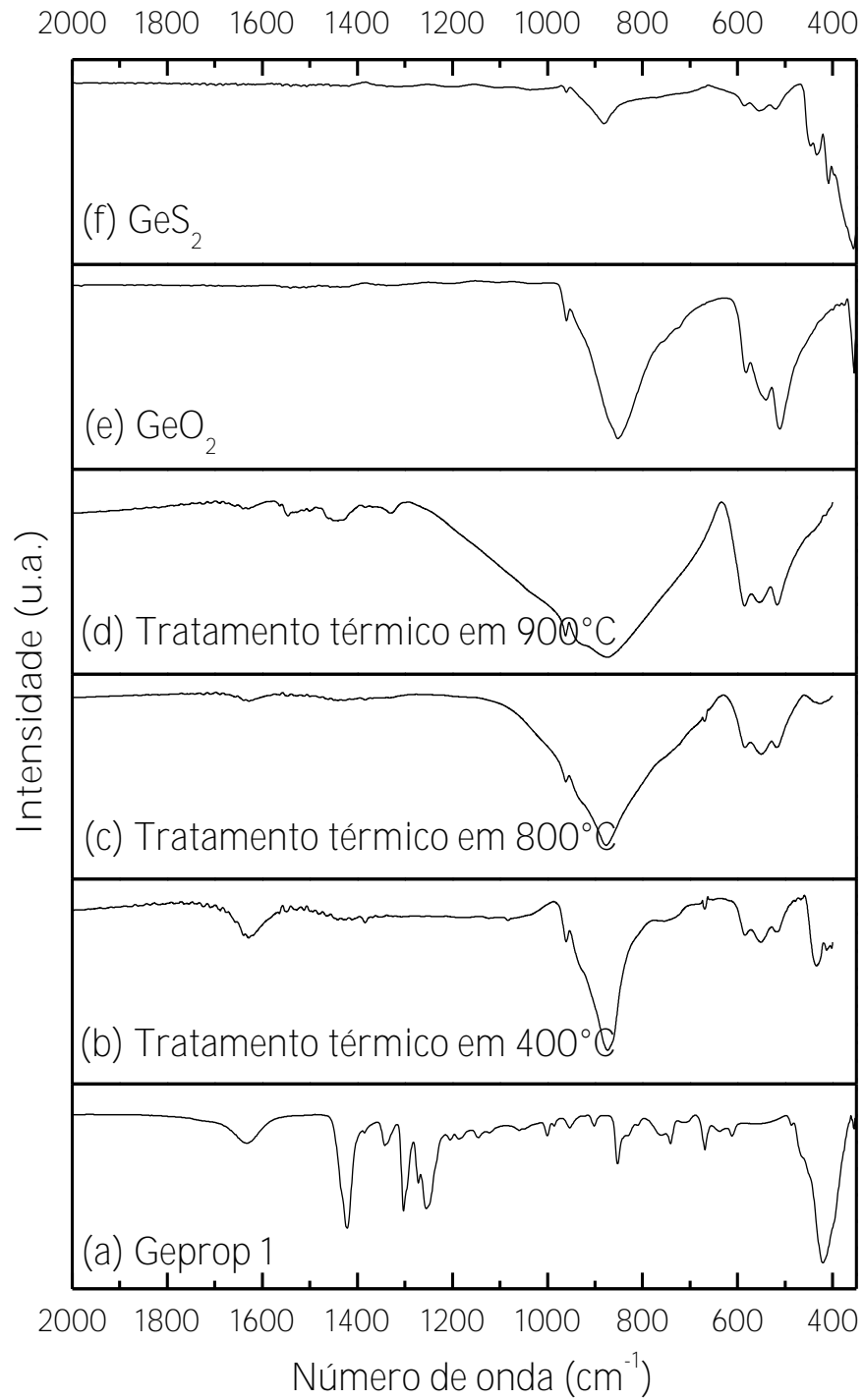
O pico intenso em torno de 350 cm⁻¹ observado no espectro FTIR (Figura 30a) e o pico em 367 cm⁻¹ visto no espectro Raman (Figura 31a) se referem ao GeS₂ presente na amostra Geprop 1 (os espectros do GeS₂ são apresentados nas Figuras 30f e 31f). Estes picos chegam a diminuir e/ou desaparecer nos espectros FTIR e Raman das amostras tratadas em 400°C, 800°C e 900°C (Figuras 30b-d e 31b-d), em detrimento do surgimento de novos picos Raman em 121 cm⁻¹, 165 cm⁻¹ e 441 cm⁻¹, que são relacionados ao GeO₂ (Figura 31e).

As bandas FTIR em 547 cm⁻¹ e 852 cm⁻¹ observadas para a amostra Geprop 1 (Figura 30a) e são atribuídas ao GeO₂. Estas bandas tornam-se gradualmente alargadas nos espectros FTIR das amostras termicamente tratadas (Figura 30b-d).

Aliada a estas informações, existe uma grande similaridade entre os espectros FTIR e Raman das amostras termicamente tratadas em 900°C (Figuras 30d e 31d) e a amostra GeO₂ (Figuras 30e e 31e).

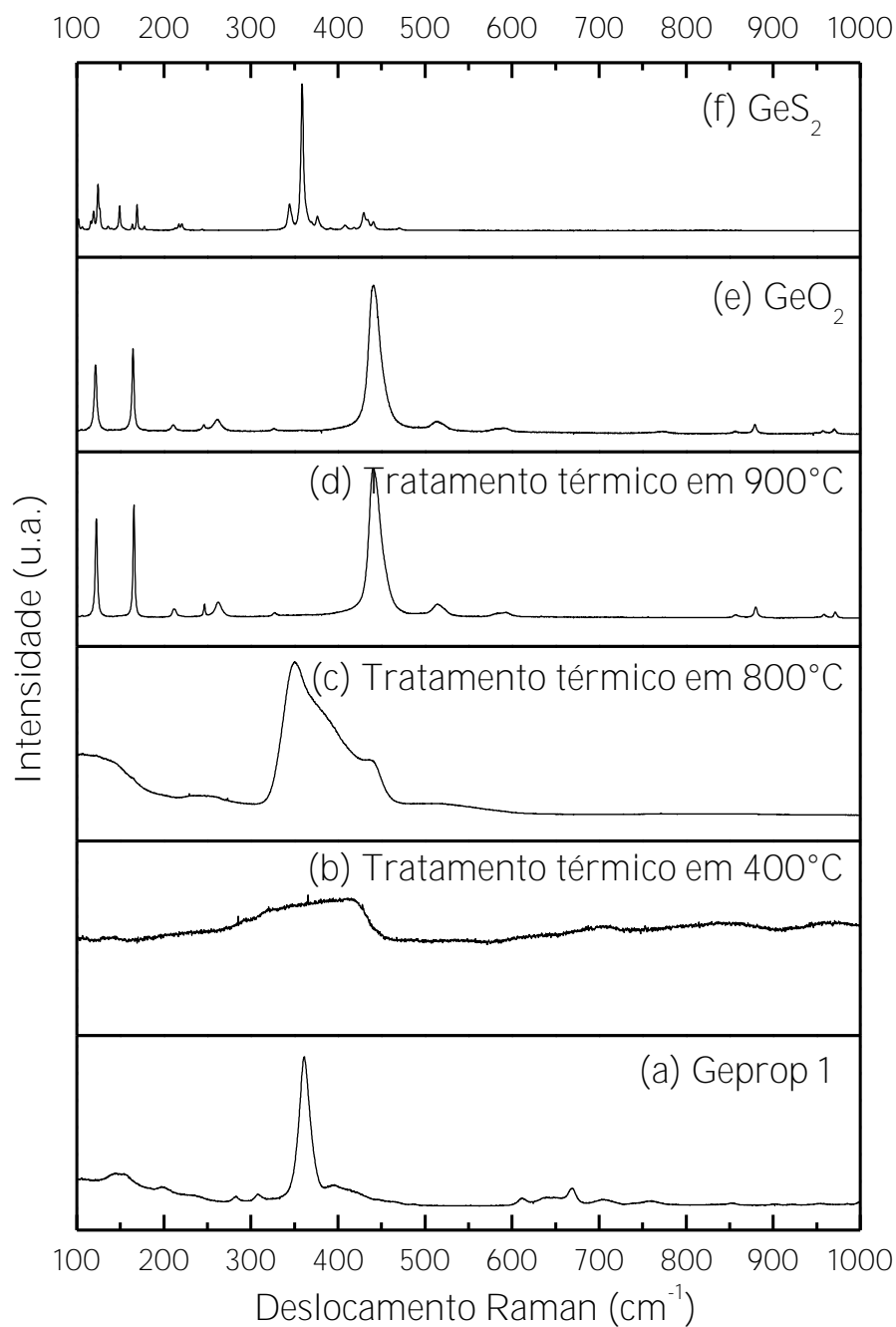
Como os picos mais intensos observados nas Figuras 30d e 31d são aqueles relacionados ao GeO₂, isto pode corroborar a sugestão de que a composição do resíduo na temperatura de 900°C apresenta, em sua maioria, GeO₂.

Figura 30: Espectros FTIR de (a) Geprop 1, (b) Geprop tratada termicamente em 400°C, (c) 800°C, (d) 900°C, (e) GeO₂ e (f) GeS₂.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 31: Espectros Raman de (a) Geprop 1, (b) Geprop tratada termicamente em 400°C, (c) 800°C, (d) 900°C, (e) GeO₂ e (f) GeS₂



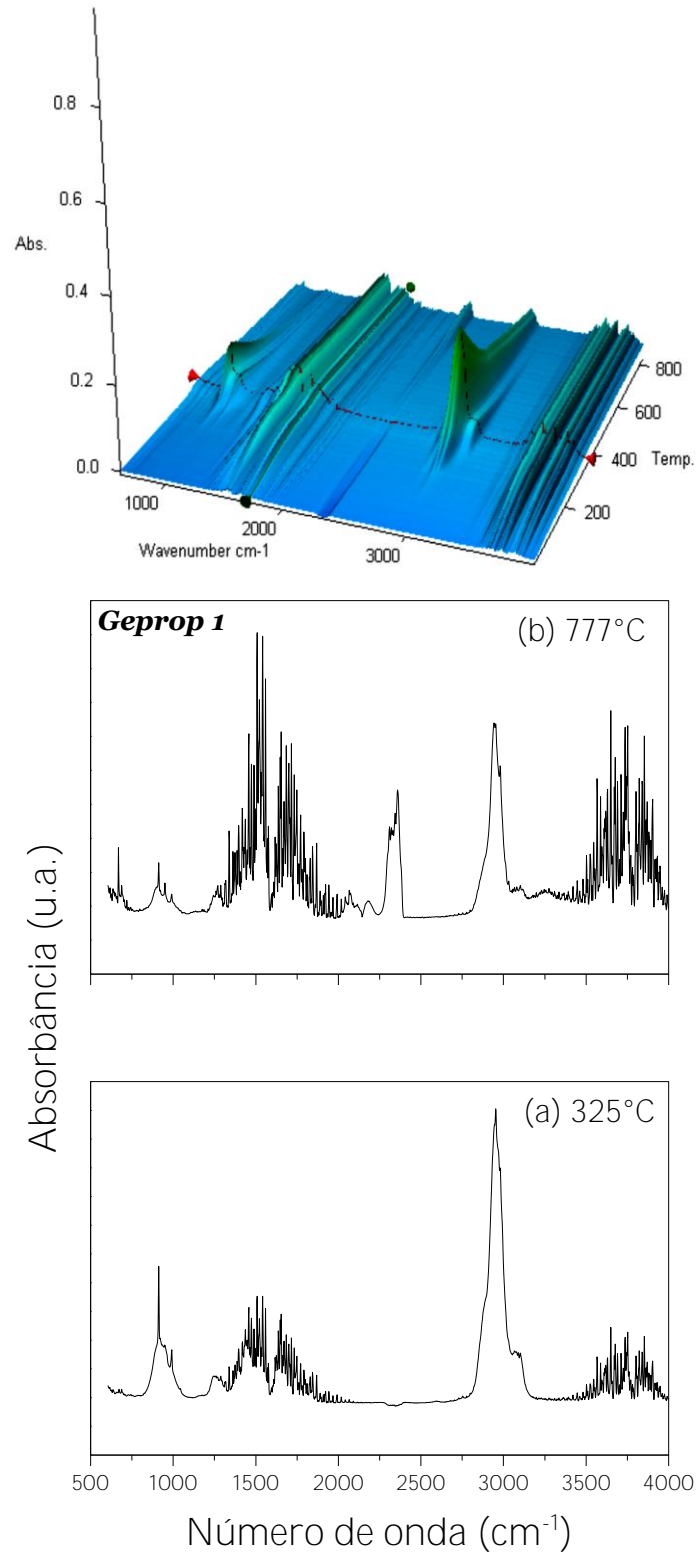
Fonte: Elaborado pelo autor.

A fase gasosa evolvida durante a decomposição (sob atmosfera inerte de nitrogênio) das amostras foi monitorada usando-se um espectrômetro FT-IR acoplado ao equipamento TG. As imagens 3D TG/FT-IR destas amostras são mostradas nas Figuras 32, 33 e 34, juntamente com as Figuras dos espectros TG/FT-IR obtidos em temperaturas selecionadas.

A partir da Figura 32a, a qual mostra o espectro extraído da imagem 3D TG/FT-IR da amostra Geprop 1, pode ser observado que em 278°C, aparecem as bandas presentes nas regiões 3950-3448 cm^{-1} , 3145-2730 cm^{-1} , 1899-1181 cm^{-1} e 1041-813 cm^{-1} . Na Figura 32b, as bandas são observadas na região 3957-3518 cm^{-1} , e também em 3255, 2180 e 2075 cm^{-1} . Bandas na região 1870-1269 cm^{-1} também são observadas. Estas bandas de absorção no espectro FTIR são um indicativo da liberação de alguns compostos a partir da degradação térmica das amostras Geprop, e as bandas são atribuídas a H_2S , eteno, propileno, sulfeto de etileno e sulfeto de propileno, HCl, dimetilsulfeto e metanotiol. Estes dados estão em concordância com aqueles geralmente observados na decomposição de polissulfetos[63],[30],[64].

Os polissulfetos são bastante similares às amostras Geprop, no que diz respeito à estrutura orgânica da cadeia. São geralmente estáveis até 402°C e se decompõem após 502°C, sendo o sulfeto de hidrogênio um dos principais produtos voláteis[65]. Para o sulfeto de poli (etileno), outro polímero de estrutura similar e estável termicamente até 230°C, os principais produtos gasosos identificados foram H_2S , etileno e etanotiol[30]. Wragg [66] investigou a estabilidade térmica de sulfeto de propileno, tendo encontrado estabilidade térmica até a faixa de temperatura 220 - 250°C. Ele observou que os principais produtos gasosos formados a partir da degradação térmica (analisados por espectroscopia no infravermelho) foram identificados como butanotiol, sulfeto de dietil, sulfeto de etileno, etanotiol, sulfeto de hidrogênio e etileno.

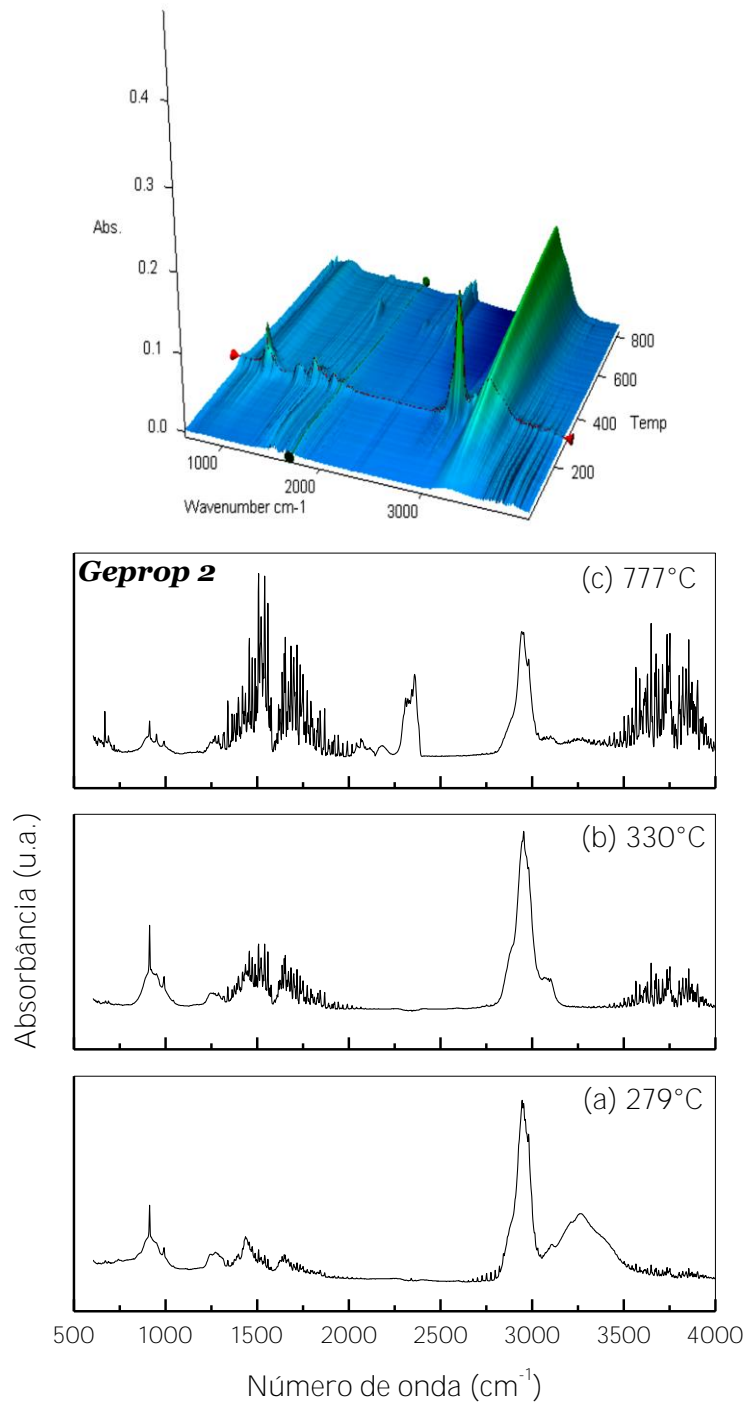
Figura 32: Imagem 3D TG/FT-IR da fase gasosa da amostra Geprop 1 e espectros extraídos a partir da imagem 3D TG/FT-IR nas temperaturas (a) 325 e (b) 777 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

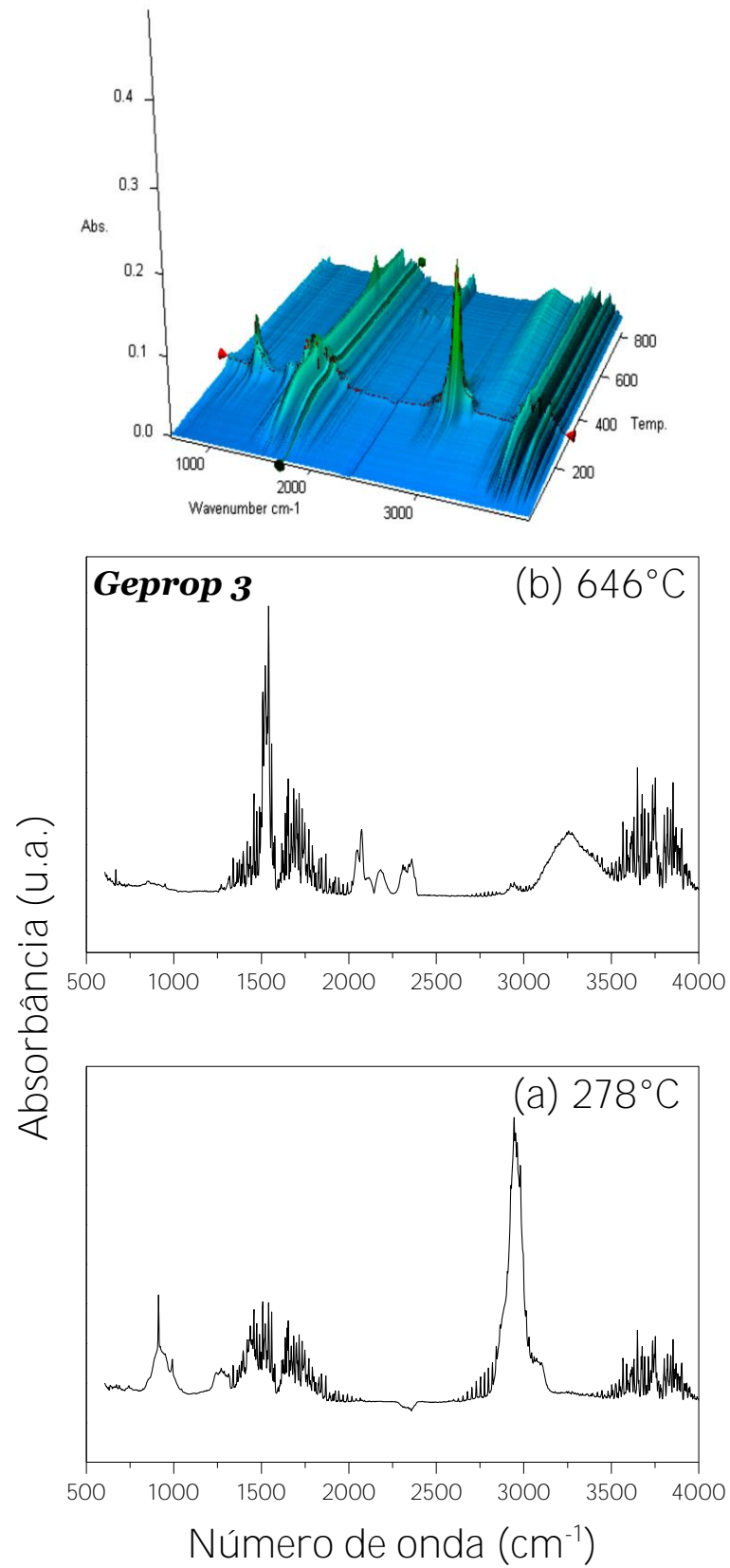
Os espectros extraído das imagens 3D TG/FT-IR das amostras Geprop 2 e Geprop 3 (Figuras 33 e 34) são similares aos observados para a amostra Geprop 1 (Figura 32). Este comportamento sugere que as amostras Geprop apresentam um perfil de decomposição térmica semelhante.

Figura 33: Imagem 3D TG/FT-IR da fase gasosa da amostra Geprop 2 e espectros extraídos da imagem 3D TG/FT-IR nas temperaturas (a) 279, (b) 330 e (c) 777 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

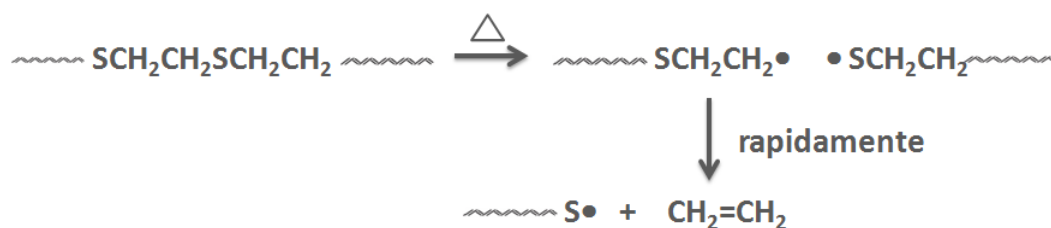
Figura 34: Imagem 3D TG/FT-IR da fase gasosa da amostra Geprop 3 e espectros extraídos da imagem 3D TG/FT-IR nas temperaturas (a) 278 e (b) 646 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo Catsiff et al.[30], com o aumento da temperatura, em torno de 200°C, ocorre a geração de etileno sob condições não oxidantes. Esta geração é explicada pela cisão homolítica da ligação C-S, seguida por perda rápida dos fragmentos alquila (Figura 35). Observa-se a presença de CO₂ entre os produtos gasosos, o que pode ser devido à contaminação por oxigênio molecular.

Figura 35: Esquema representativo de cisão homolítica da ligação C-S.



Fonte: Adaptado de Catsiff et al.[30].

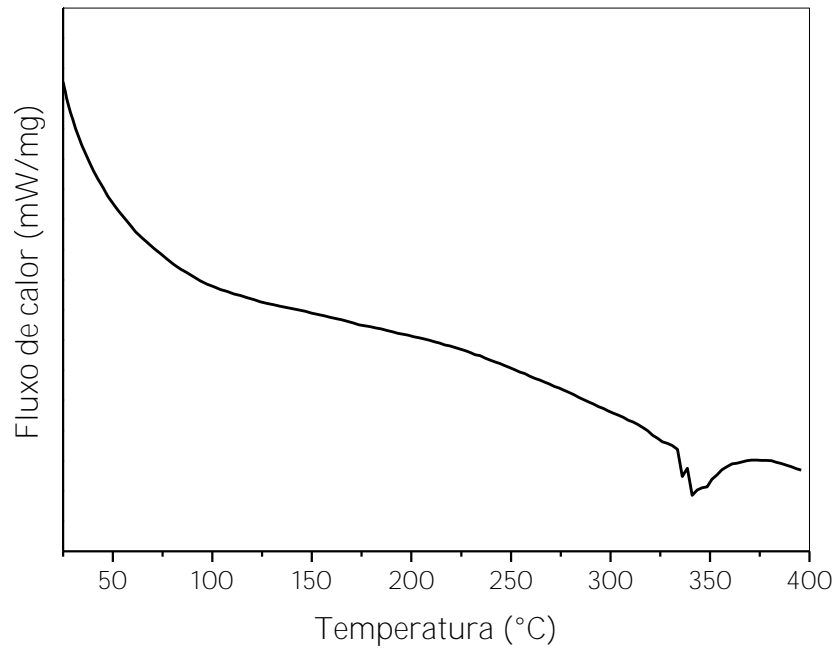
A partir destes resultados, sugere-se que os compostos detectados são, possivelmente, hidrocarbonetos (propano, etano, metano) ligados a germânio e/ou enxofre. Desta forma, uma das sugestões é que o material seja formado por unidades [HS-CH₂-CH₂-CH₂-S-Ge-S-CH₂-CH₂-CH₂-S-Ge]_n, por exemplo (como também sugerido na seção 4.9 - RMN).

Sugere-se também que a estrutura proposta seja fragmentada durante a degradação térmica, e que sejam eliminados H₂S, HCl, •CH₂CH₂S•, •CH₂CH₂CH₂S•, entre outras possíveis frações e fragmentos menores.

4.3 - DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

Utilizou-se Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) a fim de verificar as temperaturas características das amostras em estudo. Inicialmente, obteve-se uma curva DSC, mostrada na Figura 36, na faixa de 30 - 400°C. Um evento endotérmico em torno de 340°C é observado e corresponde, provavelmente, à decomposição da amostra.

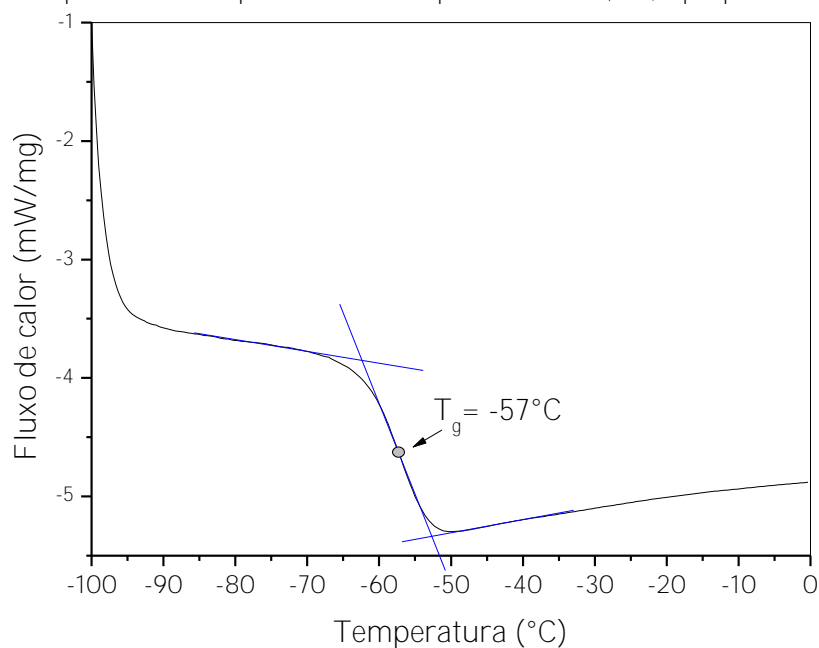
Figura 36: Curva DSC do polímero transparente de cloreto de germânio e 1,3-propanoditiol.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A fim de investigar outros eventos térmicos, como a T_g (temperatura de transição vítrea), foram efetuadas medidas entre -100°C e 0°C . Na Figura 37, é mostrada a segunda curva de aquecimento, onde a T_g é determinada, em -57°C .

Figura 37: Curva DSC (de -100 a 0°C , segundo aquecimento), mostrando determinação da T_g para o polímero transparente obtido a partir de GeCl_4 e 1,3-propanoditiol.

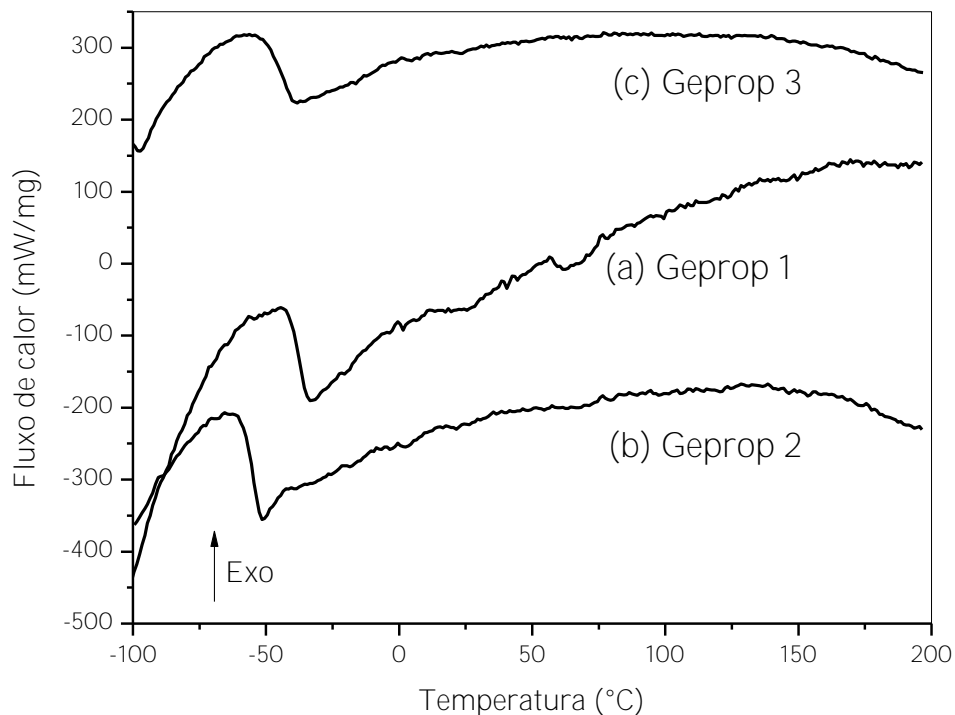


Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com as curvas DSC das amostras Geprop, mostradas nas Figuras 37 e 38, a T_g é observada em temperaturas menores que 0°C . As temperaturas de transição vítrea, T_g , obtidas para as amostras Geprop 1, Geprop 2 e Geprop 3 (Figura 38a-c) foram -37°C , -56°C e -45°C , respectivamente. Observou-se que há uma diminuição na T_g de acordo com o aumento de Germânio na amostra. Valores similares de T_g foram encontrados por Fitch e Helgeson[67] para polissulfeto de decametileno, $[(\text{CH}_2)_{10}\text{S}_x]_n$, onde para $x = 2, 3, 4$ ou 6.4 foram obtidos valores de T_g de -65°C , -70°C , -76°C e -80°C , respectivamente.

Figura 38: Curvas DSC (segundo aquecimento) das amostras (a) Geprop 1, (b) Geprop 2 e (c) Geprop

3.



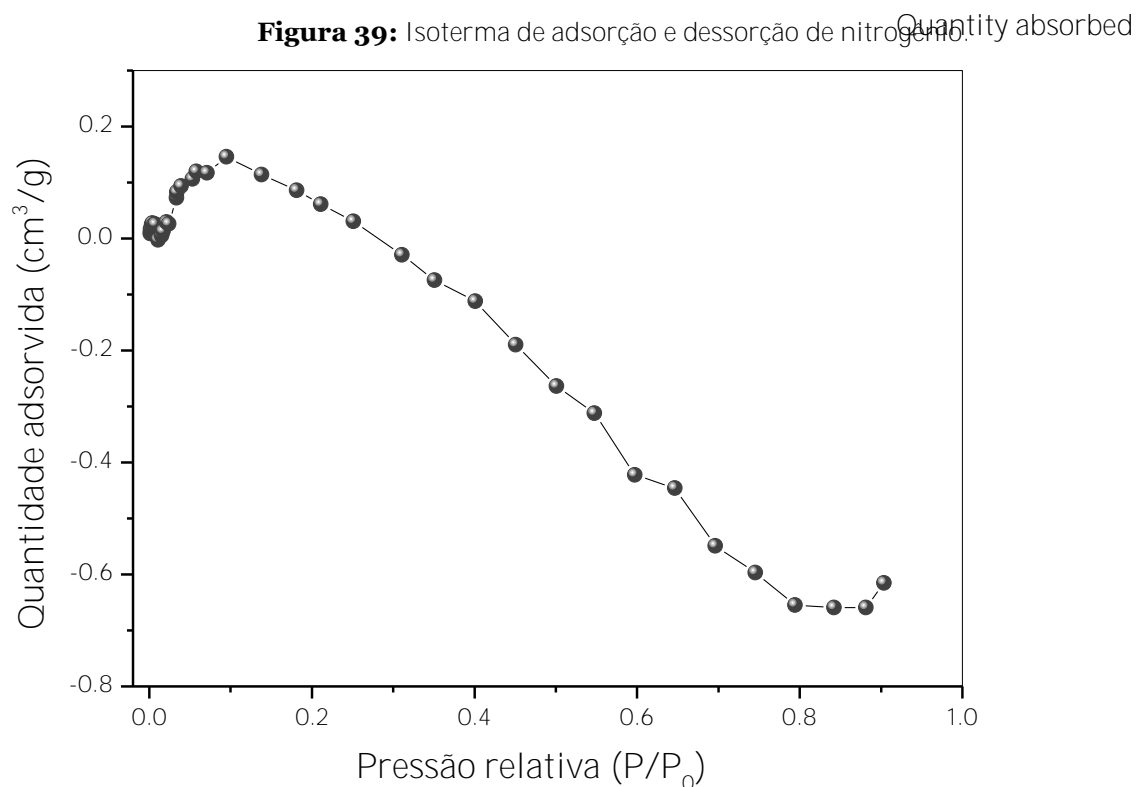
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4 - BET

Efetou-se medidas de BET (Brunauer - Emmett - Teller) a fim de se obter informações em relação a porosidade das amostras Geprop, uma vez que suspeitava-se de que se tratava de um material de porosidade elevada. A Figura 39 mostra a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio obtida para a amostra Geprop 0.5:1

200°C. A isoterma observada não apresenta semelhança com as isotermas I a VI normalmente obtidas para materiais poroso em análises BET.

A área superficial obtida foi 0.1565 m²/g. Este valor difere bastante daqueles encontrados para materiais porosos na literatura: 212.4 m²/g para hidroxiapatita obtida de cascas de ovos [68], ou ~1200 m²/g para MOFs (*metal organic frameworks*) de produtos naturais comestíveis [69]. Não foram observados poros nas imagens MEV (Figuras 40-43).

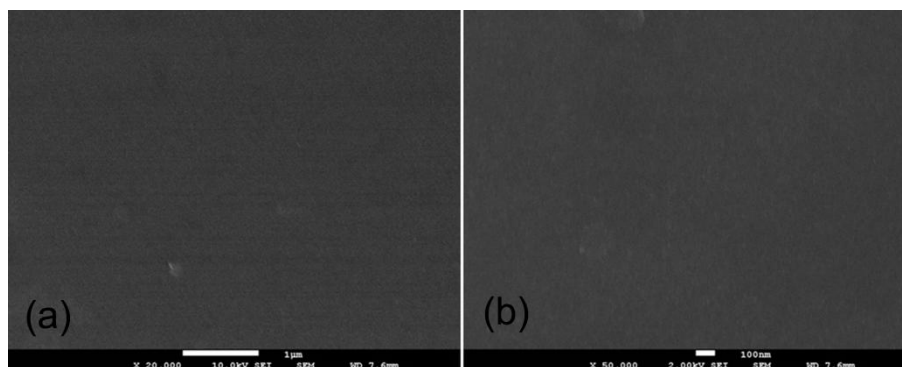


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5 - MEV – Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das amostras Geprop 1 foi investigada através de imagens de MEV. Em relação à superfície, observou-se que é homogênea, além de não apresentar porosidade, como visto nas Figuras 40a e 40b.

Figura 40: Imagens da superfície da amostra Geprop 1, com aumentos de (a) 20.000X e (b) 50.000X



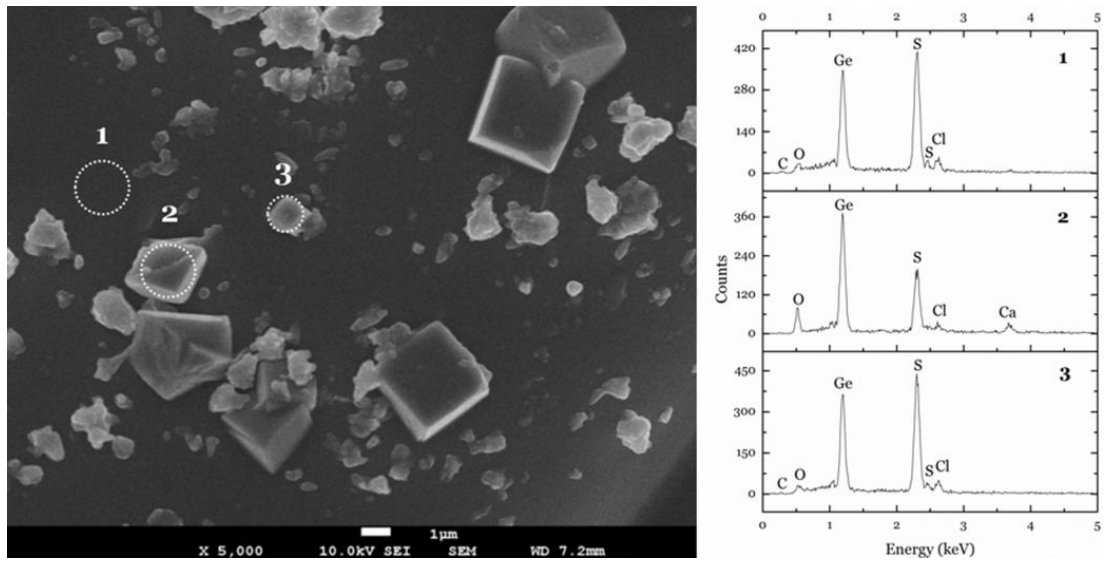
Fonte: Elaborado pelo autor.

A observação da superfície revelou o crescimento de cristais em algumas regiões, como mostrado na Figura 41 (esquerda). Isto acontece porque, devido ao tratamento térmico, a solução torna-se mais saturada (devido à eliminação de gás HCl, liberada na reação do GeCl_4 com o 1,3-propanoditiol) e, em contato com o ar, estes cristais são formados em algumas regiões da superfície.

Análise EDS também foi conduzida a fim de estimar-se a composição destes cristais. Três regiões selecionadas, mostradas na imagem da Figura 41 (esquerda), foram analisadas e os respectivos espectros EDS são mostrados na Figura 41 (direita).

A análise da região 1, correspondente ao polímero, apresentou pequena quantidade de Carbono (devido ao recobrimento), Oxigênio e Cloro. Germânio e Enxofre foram detectados em maior quantidade, possivelmente correspondendo à fase polimérica da amostra. A análise EDS das regiões 2 e 3, que correspondem aos cristais observados, são mostradas na Figura 41 (direita). Carbono, Oxigênio e Cloro também foram observados (Cálcio é visto no espectro 2, devido à contaminação). Germânio, Oxigênio e Enxofre foram detectados na análise EDS dos cristais, sugerindo que estes cristais são GeS_2 e/ou GeO_2 .

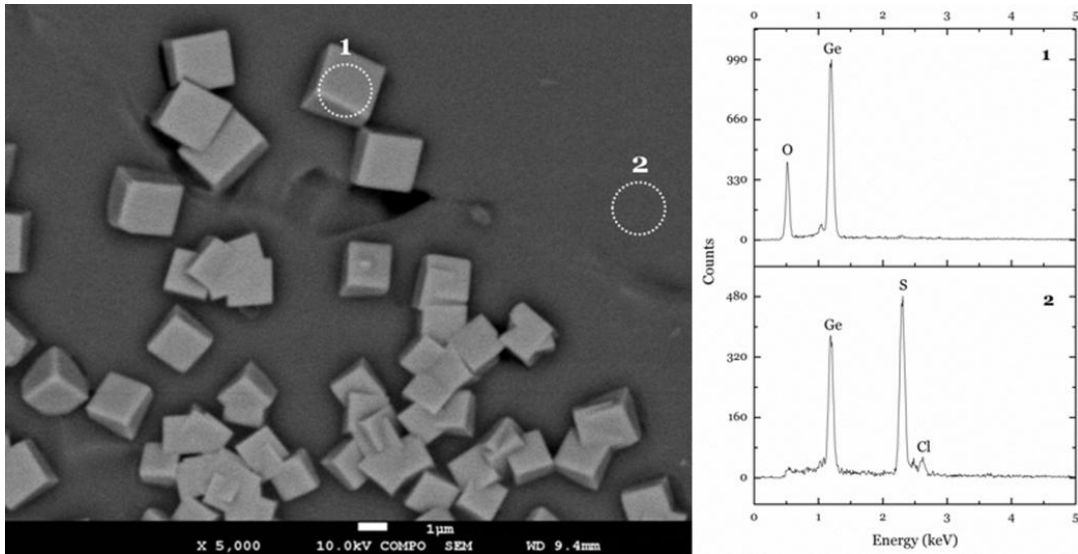
Figura 41: Cristais observados na imagem de MEV em região selecionada da superfície da amostra Geprop 1 (5000X, esquerda) e espectros EDS dos pontos selecionados (direita).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A imagem de elétrons retroespalhados de região selecionada da superfície da amostra Geprop 1 é mostrada na Figura 42 (esquerda). Esta espécie de imagem tem utilidade na observação de contrastes em áreas que apresentem diferentes composições químicas – na imagem, é possível observar as diferenças entre os cristais formados na superfície (região brilhante), e o polímero (região mais escura). Os cristais apresentam tamanho médio de 2-5 μm e morfologia cúbica. A análise de EDS destas duas diferentes regiões é mostrada na Figura 42 (direita). O espectro da região 1 (cristal) apresentou linhas referentes a Germânio e Oxigênio, sugerindo que estes cristais sejam GeO_2 . Na região 2, os elementos observados são Germânio, Enxofre e Cloro, os quais correspondem à fase polimérica da amostra.

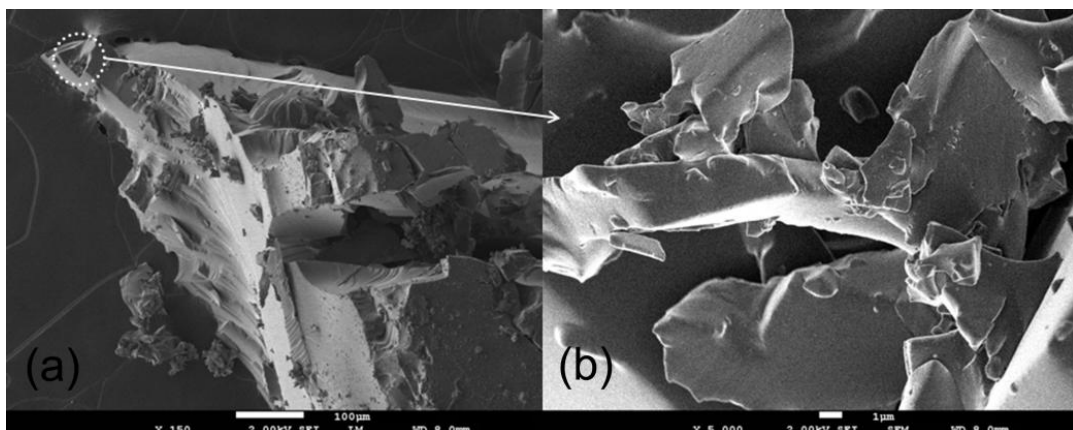
Figura 42: Imagem de elétrons retroespalhados (5000X) da superfície da amostra Geprop 1 (esquerda) e a análise EDS dos pontos 1 e 2 (direita).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o intuito de verificar se a formação de cristais ocorre somente na superfície da amostra ou também no seu volume, foram feitas fraturas na amostra e as Figuras 43a e 43b mostram as imagens de região de fratura da amostra Geprop 1. Cristais e poros não são observados nesta região, corroborando a sugestão de que os cristais observados nas Figuras 41 e 42 são formados somente na superfície das amostras.

Figura 43: Imagens MEV da região de fratura da amostra Geprop 1, com aumentos de (a) 150X e (b) 5,000X.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.6 - DRX – Difração de Raio-X

A Figura 44 mostra os padrões de difração de raios X normalizados de (a) GeS_2 , (b) GeO_2 , e amostras Geprop (c, d, e).

Os difratogramas das amostras Geprop apresentam picos afinados e um pico amorfo em $2\theta = 15^\circ$. Estes picos são característicos de GeS_2 e GeO_2 .

O pico de difração afinado e intenso observado em torno de $2\theta = 15^\circ$ para GeS_2 cristalino, Figura 44a, (referente às fases tetragonal e ortorrômbica de GeS_2) aparece como um pico alargado e de baixa intensidade em 44c-e, o que sugere a formação de nanocristais de GeS_2 [70].

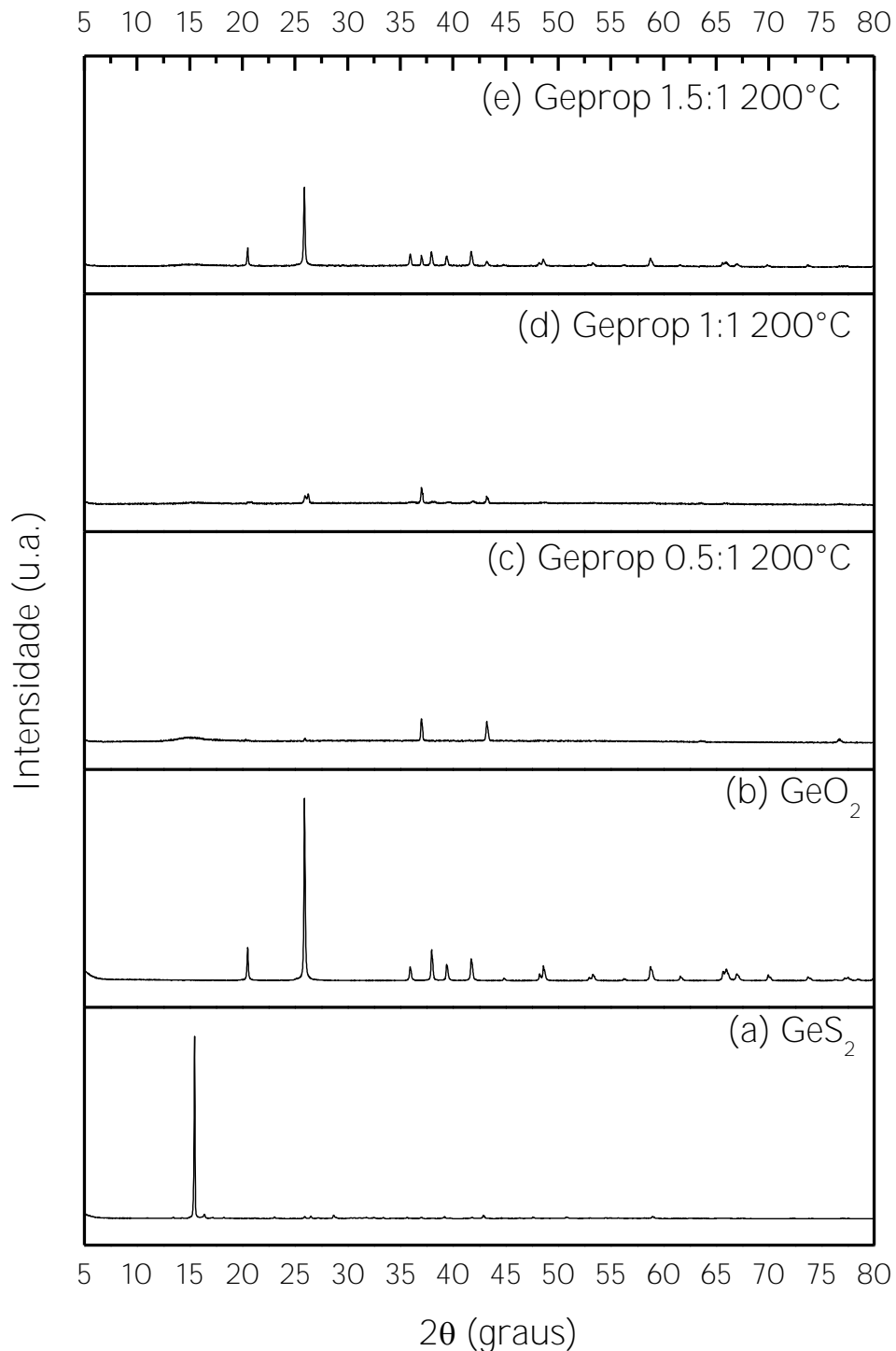
A Figura 44b apresenta padrões de difração de GeO_2 . Os picos em 20 e 25° (mais intensos) e aqueles em $35, 37, 39, 42, 48, 53, 58, 62, 66, 69, 73$ e 77° (menos intensos), relacionados ao GeO_2 , são observados nos padrões de difração de raios X da amostra Geprop 3, Figura 44e. Nos difratogramas mostrados nas Figuras 44d e 44e, são observados alguns picos referentes a GeO_2 . A existência de maior número de picos característicos de GeO_2 , vistos na Figura 44e, é explicada possivelmente por haver maior quantidade de Germânio na composição desta amostra. Uma vez que o tratamento térmico das amostras foi efetuado em forno sem atmosfera controlada, houve favorecimento da formação de GeO_2 [71].

Como os difratogramas das amostras Geprop apresentam tanto os padrões de raios X de GeS_2 quanto de GeO_2 , é possível sugerir a formação de uma mistura de fases de XRD GeS_2 e GeO_2 nestas amostras. A análise EDS dos cristais formados na superfície da amostra Geprop 1 revelou a presença de Ge, S e O (Figuras 41 e 42), o que ajuda a corroborar a sugestão de formação das fases de GeS_2 e GeO_2 .

Alguns dos picos observados nos difratogramas coincidem com picos referentes a polímeros com alguma cristalinidade. Por exemplo, o pico centrado em $2\theta \sim 21^\circ$ pode ser relacionado aos planos de rede de cristais do polímero HDPE (polietileno de alta densidade). Os picos observados em $\sim 21.3^\circ, 23.6^\circ$ e 35° correspondem aos planos de rede (110), (200) e (020) de cristais de HDPE [72, 73].

Sundarrajan et al.[74] relataram picos 2θ em torno de 22° e 25° para o poli (sulfeto de etileno). Portanto, além dos picos referentes a GeS_2 e GeO_2 , podem estar presentes também picos que correspondem à cristalinidade do polímero.

Figura 44: Difratogramas de raios X de (a) GeS_2 , (b) GeO_2 e das diferentes amostras Geprop 200°C (c) 0.5:1, (d) 1:1 e (e) 1.5:1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.7 - FTIR - Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

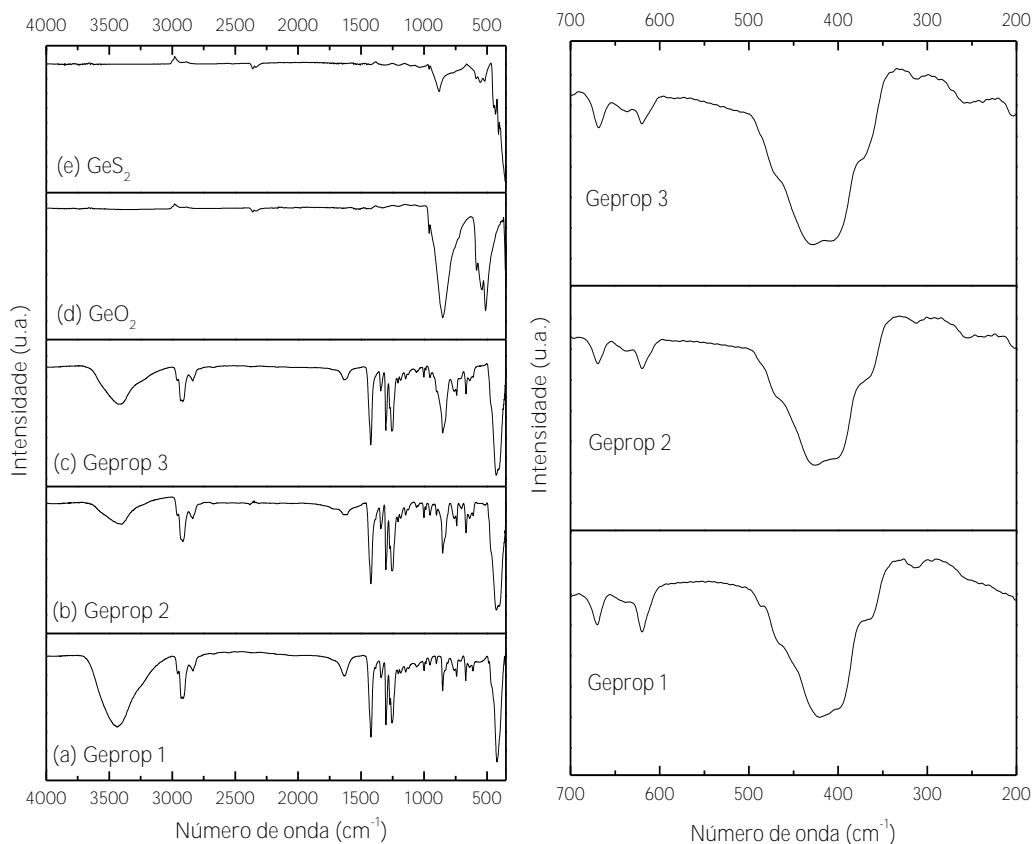
A Espectroscopia vibracional no infravermelho - FTIR foi utilizada no intuito de se investigar os modos vibracionais presentes nas amostras Geprop. Os espectros são mostrados nas Figuras 45 (esquerda e direita).

A Figura 45 apresenta os espectros de Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para a amostra Geprop nas regiões 4000-330 cm^{-1} (esquerda) e 700-300 cm^{-1} (direita). As amostras Geprop apresentaram vibrações características similares em seus espectros FTIR, podendo-se supor que as amostras sejam bastante semelhantes no que se refere à constituição.

Os espectros das amostras Geprop 1, Geprop 2 e Geprop 3 (Figura 45) apresentam estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos vibracionais do CH_2 (2956, 2929, 2917 e 2836 cm^{-1}), do C-S (741, 709, 670, 638 e 612 cm^{-1}) e do S-S (473 cm^{-1}).

Deformações dos grupos CH_2 , CSC, CCS e SH são observadas também, surgindo dos seguintes grupos: $-\text{CH}_2\text{-S-}$, $-\text{CH}_2\text{-SH}$ e $-(\text{CH}_2)_n-$ [63]. GeS_2 monoclinico é confirmado pelas vibrações 399, 401, 432 e 470 cm^{-1} [11] (Figura 45e, esquerda). O polímero apresenta uma banda intensa em torno de 850 cm^{-1} . Esta banda é referente ao estiramento assimétrico do Ge-O-Ge e confirma a presença de GeO_2 hexagonal.[11], [16] (Figura 32d, esquerda). Observou-se também estiramento e deformação do grupo OH, que são referentes à adsorção de água.

Figura 45: Espectros FTIR obtidos para as amostras Geprop nas regiões 4000-330 cm^{-1} (esquerda) e 700-300 cm^{-1} (direita).



Fonte: Elaborado pelo autor.

São observados estiramentos e deformações de grupos CH_2 , C-S e S-S. Confirma-se presença de GeS_2 monoclinico pela ocorrência das bandas em 399, 401.2 e 432.4 cm^{-1} [10], [11].

As principais frequências observadas para as amostras Geprop são mostradas na Tabela 8, juntamente com indicação das vibrações correspondentes.

Tabela 8 – Frequências e grupos funcionais observados nas amostras Geprop

Frequências (cm^{-1})	Vibrações
3600-3100	νOH (água de cristalização)[63]
2956	Asym νCH_2
2930	Asym νCH_2
2907	sym νCH_2
2832-2836	sym νCH_2
1630	δOH (água de cristalização)[63]

1433	
1422	δCH_2
1342	
1303	ωCH_2
1272	τCH_2
	ωCH_2
1255	τCH_2
	ωCH_2 [75]
1246	
1205	τCH_2
1187	τCH_2
1147	τCH_2
1122	τCH_2
1061.4	νCC [76]
1000.4	
986.3	
953	
903	Asym estiramento de Ge-O- Ge (885 cm^{-1}) [11]
852.5	ρCH_2
828-832.4	C-S
	ρCH_2
809.47	ρCH_2
	Pode ser GeO GeOH [11]
763.67	ρCH_2 [75]
741.1	ρCH_2
	$\nu\text{C-S}$
709.27	$\nu\text{C-S}$
669.2	$\nu\text{C-S}$ [75]
638	$\nu\text{C-S}$ [63, 75]
618	
610	$\nu\text{C-S}$
500-320	
487	S-S absorção [11]
468.5	S-S estiramento de enxofre elementar [11]
432.4	Ge-S (absorção GeS_2) [11] GeS_2 monoclinico [11]
423-428	Ge-S (absorção GeS_2) [11] GeS_2 monoclinico [11] $\text{R}_3\text{Ge-S-GeR}_3$ $\nu\text{Ge-S-Ge}$
	δCS
401.2	Ge-S (absorção GeS_2) [11] GeS_2 monoclinico [11]
399	Ge-S (absorção GeS_2) [11] GeS_2 monoclinico [11]
	δCS
366.8	
325	δCCS
257.6	

250	δCSC
	δCS

Fonte: Adaptado de [11, 63].

4.8 - Espectroscopia Espalhamento Raman

Os espectros Raman das amostras (a) Geprop 1, (b) Geprop 2 e (c) Geprop 3 e das amostras de referência (d) GeO_2 , (e) GeS_2 , (f) S_n e (g) Ge são mostrados na Figura 46 nas regiões $4000 - 100 \text{ cm}^{-1}$ (esquerda) e $700 - 100 \text{ cm}^{-1}$ (direita). As frequências Raman e suas atribuições são mostradas na Tabela 9.

Nas Figuras 46a-c estão presentes os estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos CH_2 ($2864, 2915, 2926$ e 2960 cm^{-1}) e CS ($610, 672, 709$ e 760 cm^{-1}). São também observadas as deformações dos grupos CH_2 ($709, 740, 760, 1235, 1258$ e 1295 cm^{-1}), CSC e CCS ($235, 284, 312, 364$ e 395 cm^{-1}) e SH (672 cm^{-1}), que surgem a partir dos seguintes grupos: $-\text{CH}_2\text{-S-}$ e $-(\text{CH}_2)_n-$ [63]. A banda referente ao grupo SH, em torno de 2500 cm^{-1} , está ausente.

A Figura 46 apresenta também os espectros Raman de GeO_2 , GeS_2 , S e Ge, para fins de comparação. O espectro Raman de GeO_2 (pó) é apresentado na Figura 46d. As frequências das bandas observadas são características do GeO_2 alfa-quartzo: $121, 164, 210, 261, 327, 514$ e 592 cm^{-1} . [77] A banda em 164 cm^{-1} está presente no espectro Raman das amostras Geprop (Figura 46a-c), o que também sugere a presença de ligações Ge-O nestes polímeros.

O espectro do GeS_2 (pó) é apresentado na Figura 46e. As principais bandas observadas são as relacionadas às quatro vibrações distintas das moléculas tetraédricas XY_4 : 115 cm^{-1} (deformação simétrica), 149 cm^{-1} (deformação assimétrica), 344 cm^{-1} (relacionada à vibração de estiramento simétrico), enquanto a banda em 408 cm^{-1} está relacionada ao estiramento assimétrico. Duas bandas adicionais surgem a partir das duas diferentes maneiras de conexão dos tetraedros de GeS_4 : a banda em 429 cm^{-1} , relacionada à vibração de dois tetraedros que estão conectados através de ponte de enxofre em ângulo (do inglês, *bridging sulfur at the corner*), e a banda em 376 cm^{-1} , que refere-se à vibração de dois tetraedros que compartilham as bordas (também do inglês, *edge-shared tetrahedra*) [78]. As bandas $149, 359, 429$ e

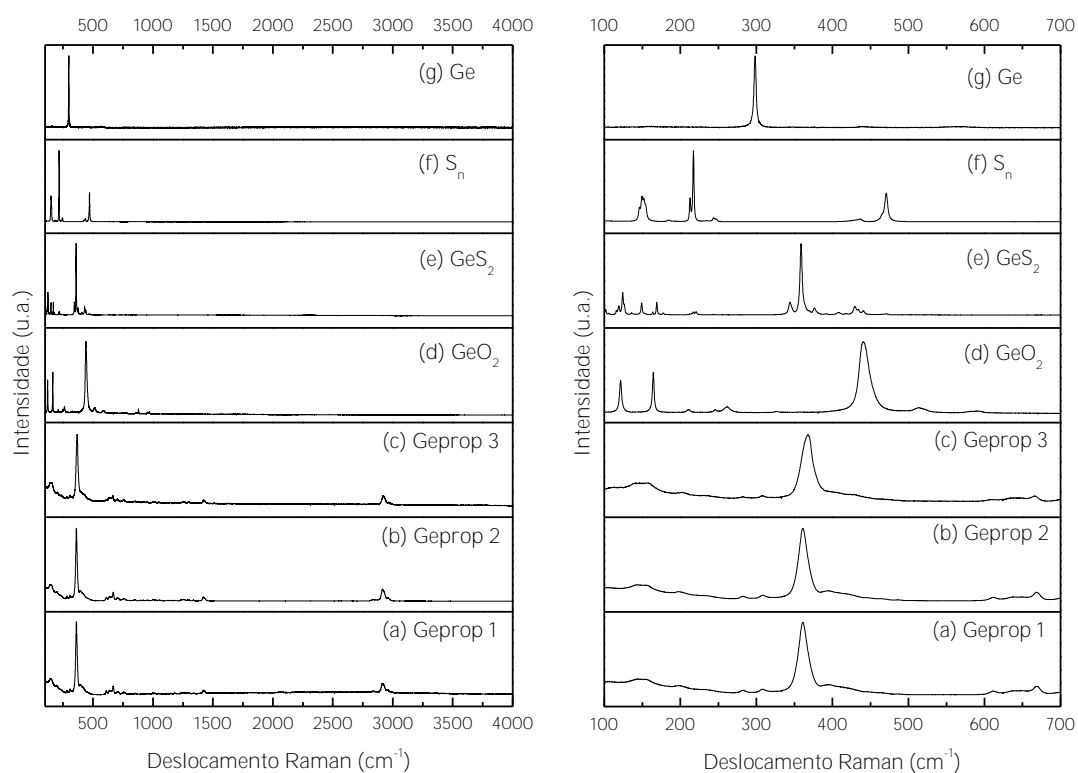
434 cm^{-1} são observadas no espectro Raman das amostras Geprop. (Figura 46a-c) e corroboram a sugestão de que estes polímeros apresentam ligações Ge-S em sua estrutura.

As bandas Raman do Enxofre (pó) são mostradas na Figura 46f: 150, 217, 246, 437 e 471 cm^{-1} [79],[80]. As bandas 150 e 437 cm^{-1} também estão presentes no espectro Raman das amostras Geprop (Figura 46a-c), sugerindo a presença de ligações S-S.

O espectro Raman do Germânio metálico é mostrado na Figura 46g. Apenas um pico é observado em 298 cm^{-1} , correspondendo ao modo Ge-Ge[81],[82]. Esta frequência não é observada no espectro Raman das amostras Geprop (Figura 46a-c). Isto sugere a ausência de ligações Ge-Ge

As frequências que são atribuídas às ligações Ge-S são também observadas como bandas fracas em 361 e 430 cm^{-1} (Figura 46a-c) e surgem devido às conexões entre os tetraedros GeS_4 e ligações curtas S-S entre estes tetraedros[78],[83]. Mateleshko *et al.*[84] estudaram vidros e filmes GeS_2 e atribuíram as bandas em 430 e 368 cm^{-1} aos tetraedros que compartilham as bordas (banda em 340 cm^{-1}). Um pico pequeno em 410 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento simétrico de ligações em ponte de Ge-O-Ge ou, como sugerido em estudos recentes, a banda entre 360 e 400 cm^{-1} pode ser atribuída a espécies de oxissulfeto mistas ($\text{GeS}_{3/2}\text{O}_{1/2}$, $\text{GeS}_{2/2}\text{O}_{2/2}$ e $\text{GeS}_{1/2}\text{O}_{3/2}$), com ligações em ponte de Ge-S-Ge e Ge-O-Ge. Modos de deformação das ligações S-Ge-O podem ser observadas em 270 cm^{-1} [85]. Todas estas frequências confirmam a formação de ligações de Ge-S, assim como a presença de GeO_2 , que também foram confirmados pela análise EDS (Figura 41 e 42), pelos padrões de raios - X (Figura 44) e pelos espectros FTIR e Raman (Figuras 45 e 46, respectivamente).

Figura 46: Espalhamento Raman de (a) Geprop 1, (b) Geprop 2, (c) Geprop 3, (d) GeO₂, (e) GeS₂, (f) S_n e (g) Ge, nas faixas de frequência 100 - 4000 cm⁻¹ (esquerda) e 100 - 700 cm⁻¹ (direita).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 9 – Frequências Raman de grupos funcionais observados para as amostras Geprop 200°C

Frequências (cm⁻¹)	Vibrações
2960	Asym vCH ₂
2926	sym vCH ₂
2915	sym vCH ₂
2864	sym vCH ₂
1433	δCH ₂
1420	δCH ₂
1295	ωCH ₂
	δ-(CH ₂) _n -
1258	ωCH ₂
1235	ωCH ₂
1049	vCCC
904	vCCC
854	vCCC
760	ρCH ₂ (deformação)
	vCS
740	ρ-(CH ₂) ₃ - (deformação)
709	ρCH ₂ (deformação)

	vCS
672	vCS
	vCSC
	vSH
650	vCS
	vCSC
640	vCS
610	vCS
488	vS-S de ligações em S _n curtos ou anéis S ₈ [86]
395	δCS δGeS ₄ [78, 87]
364	δCS
367	δGeS ₄ [78, 87] GeS ₄ (modo A _{1g}) [87] Quatro átomos S em um arranjo tetraédrico em torno de um átomo de Ge[88]
312	δCS
284	δCS
235	δCS (240)

Fonte: Adaptado de [63, 78].

4.9 - Análises de Ressonância Magnética Nuclear

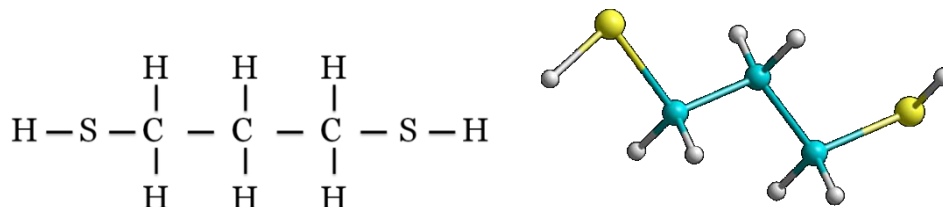
A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma das técnicas mais poderosas de identificação estrutural, sendo capaz de analisar diversos núcleos atômicos, tanto em amostras no estado líquido, quanto no estado sólido. [89]

Neste trabalho, utilizamos a técnica de RMN com o objetivo de analisar os produtos da reação do precursor 1,3-propanoditiol (Figura 47) com cloreto de germânio (IV) em solução e em fase sólida, obtida após tratamento térmico.

Os materiais Geprop analisados são obtidos a partir da mistura de 1,3-propanoditiol com GeCl₄. Nesta reação, o Germânio liga-se ao enxofre, havendo condensação das cadeias de propanoditiol intercaladas de Ge, e liberação de HCl. No método de preparação das amostras Geprop, após a mistura dos reagentes 1,3-propanoditiol e GeCl₄, aguarda-se um período de 7 dias, durante o qual a solução

torna-se gradualmente viscosa. Em seguida, prossegue-se com o tratamento térmico para obtenção das amostras sólidas.

Figura 47: Fórmula estrutural e modelo bola/bastão do 1,3-propanoditiol, onde as bolas azuis representam átomos de carbono, as bolas amarelas representam átomos de enxofre e as bolas brancas representam os átomos de hidrogênio.

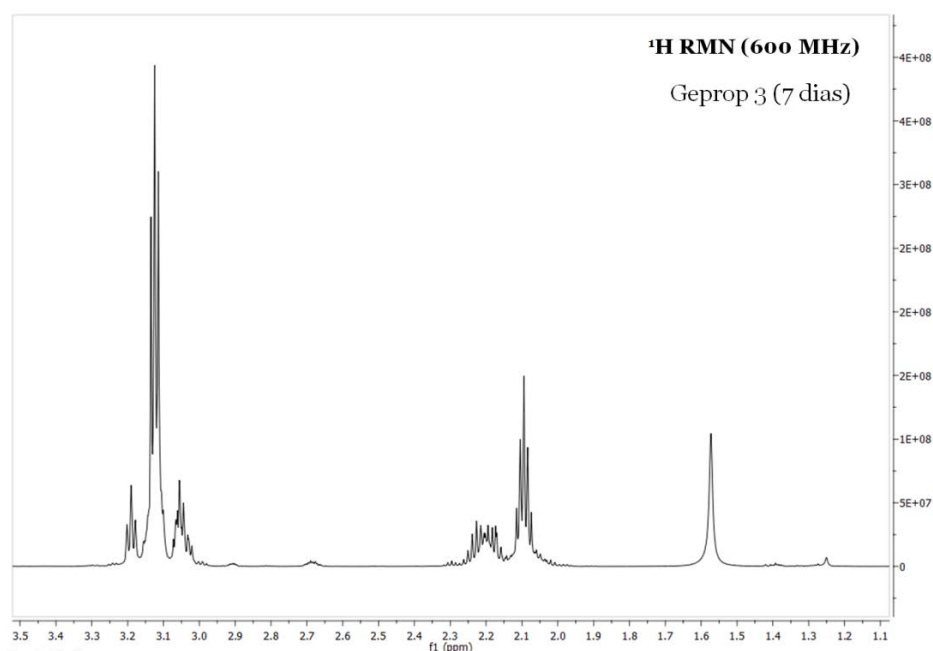


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.9.1 – Estudo dos compostos formados pela da reação entre 1,3-propanoditiol e GeCl_4

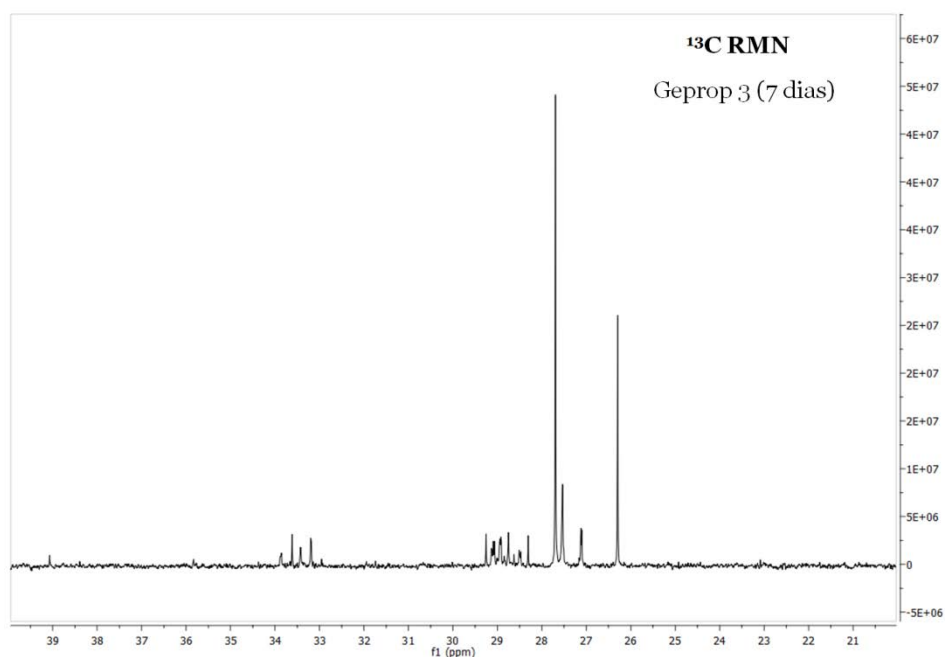
Inicialmente, analisou-se a solução viscosa formada após 7 dias da mistura dos reagentes. A atribuição direta dos sinais de RMN obtidos após a reação do monômero (1,3-propanoditiol) com GeCl_4 (na proporção de obtenção da amostra Geprop 3) tornou-se complexa devido aos compostos formados e aos sinais resultantes, como pode ser observado nos espectros de RMN de ^1H (Figura 48) e de RMN de ^{13}C (Figura 49).

Figura 48: Expansão do espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 600 MHz) da amostra Geprop 3 final (após 7 dias da mistura).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 49: Expansão do espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 150 MHz) da amostra Geprop 3 final (após 7 dias da mistura).



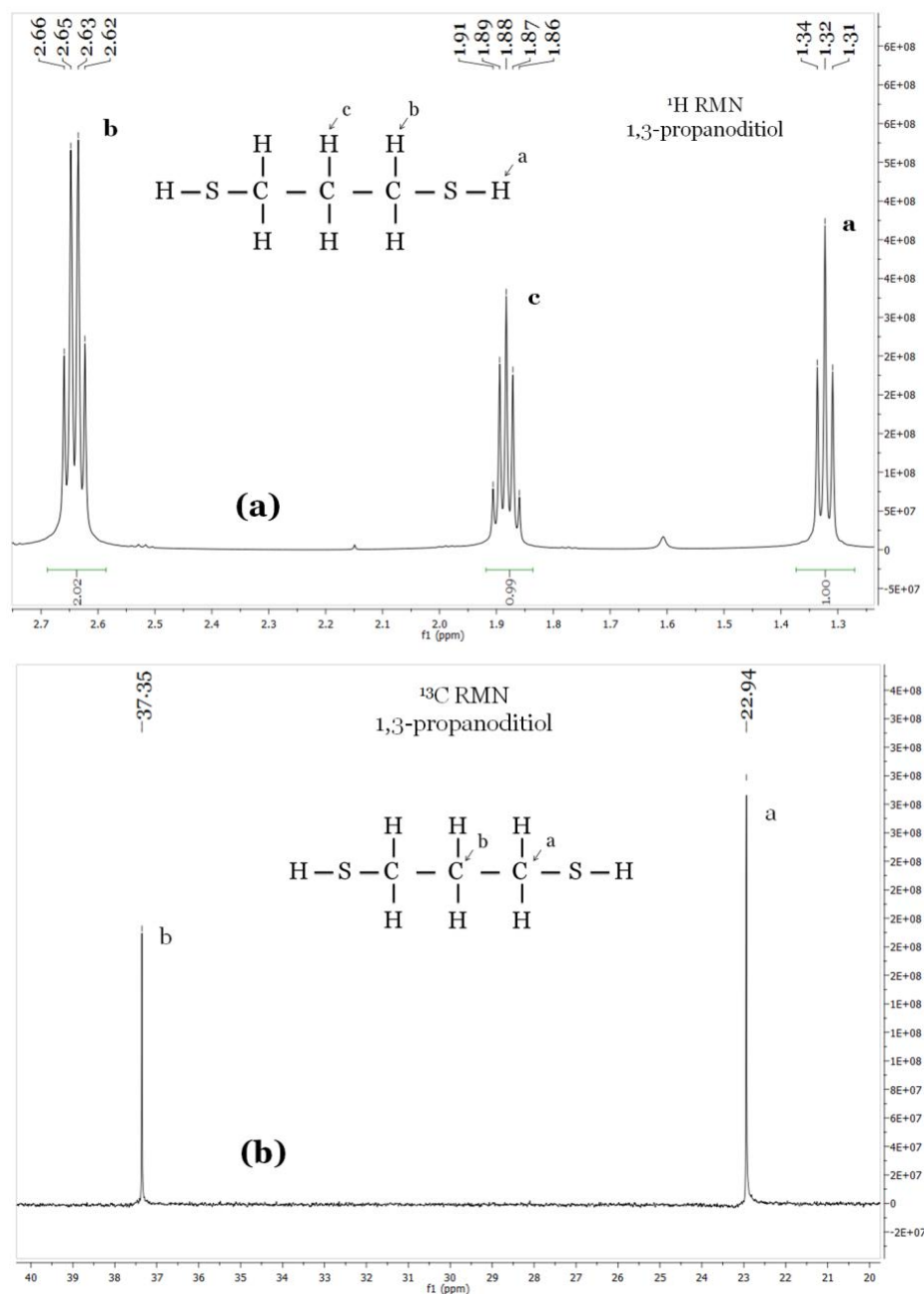
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para facilitar a identificação dos sinais optou-se por analisar os sinais do precursor e acompanhar as mudanças na mistura reacional por RMN.

4.9.2 – Análise do monômero precursor (1,3-propanoditiol)

O primeiro foco do estudo foi confirmar a estrutura do precursor 1,3-propanoditiol. Devido à simetria molecular, são observados apenas três sinais no espectro de RMN de ^1H e dois no espectro de ^{13}C (Figura 50a e 50b).

Figura 50: Expansão do espectro de RMN (a) do ^1H (CDCl_3 , 600 MHz) e (b) do ^{13}C (CDCl_3 , 150 MHz) do reagente 1,3-propanoditiol.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A atribuição dos sinais está descrita na Tabela 10. A atribuição foi confirmada por comparação com a literatura.

Tabela 10. Atribuição dos sinais de RMN de ^1H (600 MHz) e ^{13}C (150 MHz) do 1,3-propanoditiol em CDCl_3 .

1,3-propanoditiol	^1H δ (m, J (Hz), nH)	^1H δ Literatura	^{13}C δ (ppm) observado	^{13}C δ (ppm) Literatura
<i>a</i>	1,32 <i>t</i> , 8,0, 1	1,33	22,9	21,0-21,7;
<i>b</i>	2,64 <i>dd</i> , 14,9, 7,0, 2	2,5-3,1	37,4	38,7-42,2
<i>c</i>	1,91 - 1,84 <i>m</i> , 1	1,2-1,5		

Legenda: t = tripleto, dd = duplo dubleto, m = multipleto.

Fonte: Elaborado pelo autor. Dados da literatura retirados das referências [90-92].

Os dados obtidos confirmaram a estrutura do precursor e auxiliaram na investigação das espécies formadas após a adição de GeCl_4 .

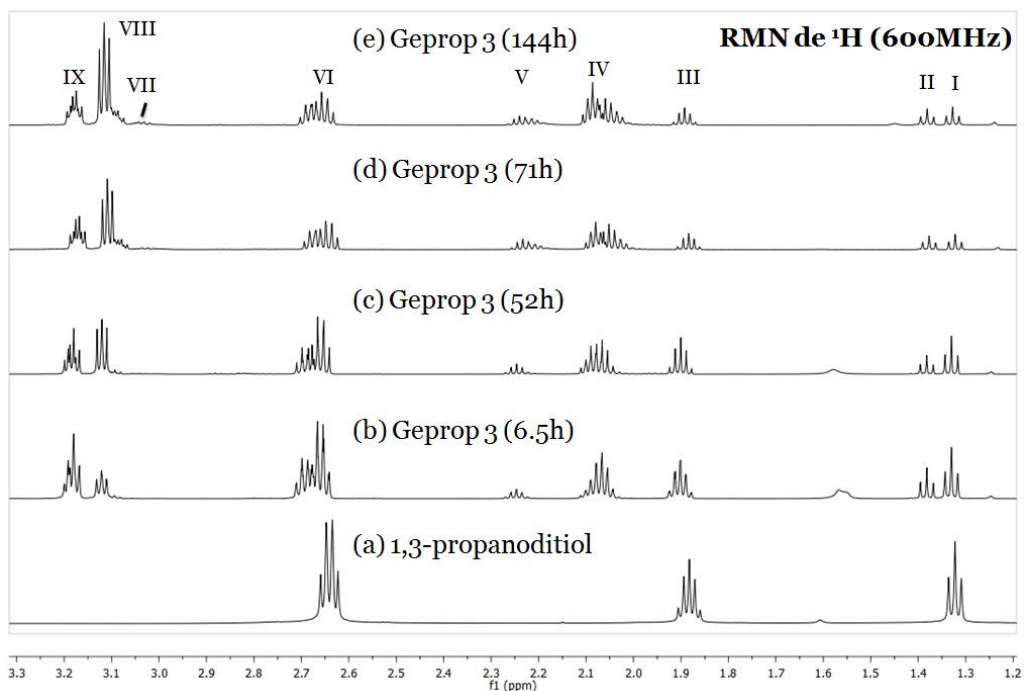
4.9.3 - Análise da reação entre 1,3-propanoditiol e GeCl_4

As mudanças da intensidade e do deslocamento químico dos sinais de ^1H durante o período de reação indicam mudanças na estrutura química dos compostos. Desta maneira, a partir da comparação entre os espectros é possível relacionar estas mudanças com o consumo do precursor e a formação de estruturas poliméricas intermediárias e finais.

Neste estudo uma amostra contendo a mistura do monômero 1,3-propanoditiol com GeCl_4 em CDCl_3 foi analisada por RMN de ^1H durante um período de sete dias. Este período foi escolhido por corresponder ao prazo de reação utilizado no preparo da amostra, na temperatura ambiente, antes de ser levada a tratamento térmico para a formação do produto sólido.

Foram realizadas medidas de RMN em intervalos 12 e/ou 24h aproximadamente. Na Figura 51 são mostrados apenas os espectros mais representativos. O número de horas após o preparo da solução apresentado em cada espectro. Os deslocamentos químicos são apresentados na Tabela 11.

Figura 51: Expansão do espectro de RMN de ^1H (600MHz) do reagente 1,3-propanoditiol e das etapas da reação entre 1,3-propanoditiol e GeCl_4 até o período de 144h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 11. Deslocamentos químicos observados na Figura 38, juntamente com os observados na literatura.

Espectros	Deslocamentos químicos observados								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
(a) 1,3-PDT	1,33 t		1,90 quint			2,65 quart			
(b) Geprop 3 6.5h	1,33 t	1,38 t	1,90 quint	2,07 m	2,25 m	2,66 m		3,12 m	3,18 m
(c) Geprop 3 52h	1,33 t	1,39 t	1,90 quint	2,07 m	2,25 m	2,67 m		3,12 m	3,18 m
(d) Geprop 3 71h	1,32 t	1,37 t	1,90 quint	2,05-2,09 m	2,25 m	2,67 m	3,02 m	3,10 m	3,16 m
(e) Geprop 3 144h	1,33 t	1,38 t	1,89 quint	2,05-2,09 m	2,23 m	2,66 m	3,04 m	3,11 m	3,17 m
Literatura	1,33			1,56 – 1,60	2,3 – 4,4	2,44 – 2,96	2,6 – 4,5		

Legenda: t = tripleto, quint = quintupletto, m = multipletto.

Fonte: Elaborado pelo autor. Dados da literatura retirados das referências [40,67,74,91,93-96]

A comparação entre os espectros obtidos com a evolução da reação permitiu identificar as mudanças nas intensidades e deslocamentos químicos dos sinais e relacioná-las ao surgimento ou desaparecimento dos compostos.

O sinal I refere-se ao hidrogênio do grupo -SH do precursor e pode ser relacionado com o consumo do precursor durante a reação (uma vez que todos os grupos -SH são utilizados em ligações com o Ge, formando agora -S-Ge-). Já o sinal II pode ser relacionado à formação dos produtos intermediários, que são formados no decorrer da reação, mas que ainda apresentam um grupo -SH nas extremidades.

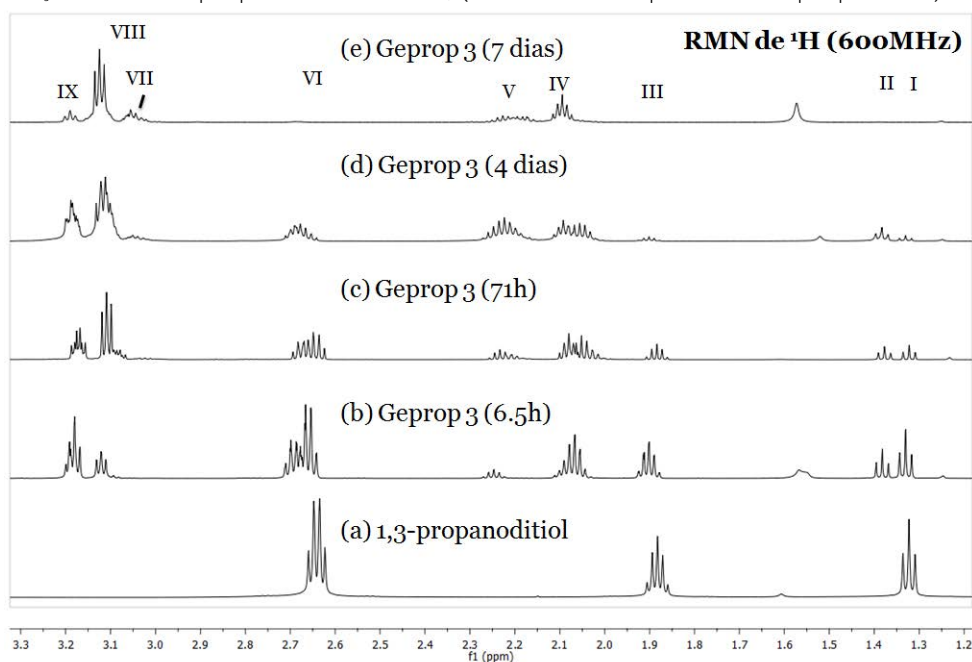
O fato do produto não ter se formado totalmente após sete dias de mistura (**Figura 51e**) foi atribuído ao modo de preparo da solução. Para o acompanhamento da reação por RMN, a solução reacional foi diluída em CDCl_3 , logo após a mistura dos reagentes. A formação total do produto, mostrado na Figura 48, foi obtido com a mistura dos dois reagentes por um período de 7 dias com posterior diluição em CDCl_3 , a fim de manter o volume constante. Provavelmente a menor concentração da solução reacional foi o que diminuiu a velocidade de reação.

Entretanto, para avaliar o comportamento dos sinais até o final da reação, os espectros da mistura reacional preparada em diferentes condições também foram comparados (Figura 52). O espectro da Figura 52d foi obtido da solução reacional concentrada, após quatro dias de mistura e na Figura 52e após sete dias. Em ambos a solução foi diluída em CDCl_3 somente após este período.

4.9.4 – Análise dos produtos da reação entre 1,3-propanoditiol e GeCl_4 em diferentes condições reacionais

Para avaliar o comportamento dos sinais até o final da reação, reuniu-se na Figura 52 espectros da mistura reacional preparada em diferentes condições e em diferentes dias.

Figura 52: Expansão do espectro de RMN de ^1H (600MHz) do reagente 1,3-propanoditiol e das etapas da reação entre 1,3-propanoditiol e GeCl_4 (mostrando o espectro de Geprop 3 final).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar de terem sido obtidas em diferentes condições, a comparação entre os espectros das diferentes misturas confirmou que os sinais formados são os mesmos. Seguindo uma ordem cronológica, pode ser observado o surgimento de novos sinais com deslocamentos químicos diferentes, os quais foram relacionados às estruturas poliméricas intermediárias e ao produto final, representados pelos algarismos IV, V, VI (sinal sobreposto ao δ 2,65), VII, VIII e IX, nas Figuras 51 e 52.

O sinal I é referente ao precursor e o sinal II ao primeiro intermediário formado. A mudança de relação de áreas entre os dois sinais (A_{II}/A_I) pode ser claramente relacionada com o andamento da reação. Na primeira mistura, após 6,5 h da mistura a relação, a relação de área A_{II}/A_I corresponde a 0,5:1,0, após 71 horas esta relação se iguala e se mantém até 144 h. Na segunda mistura, (Figura 52d) após quatro dias de reação, observa-se que a relação áreas A_{II}/A_I é alterada para aproximadamente 3:1.

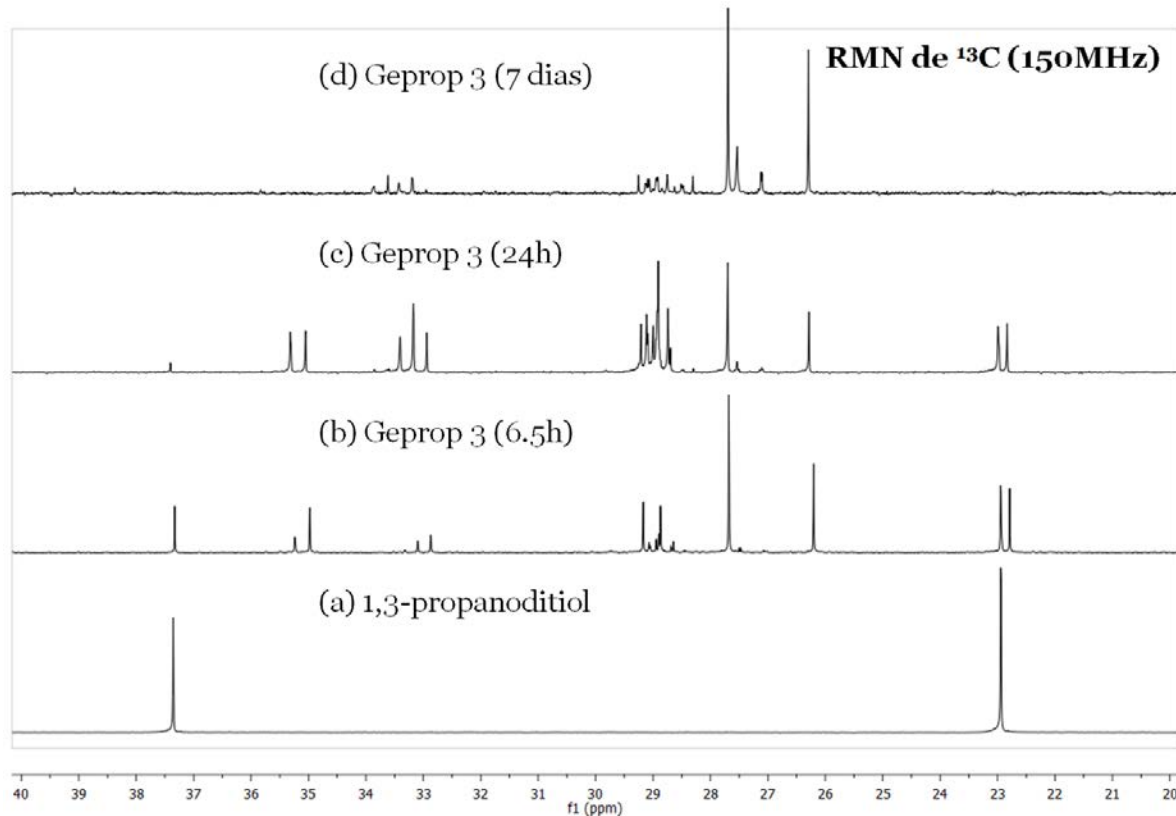
Além disso, como poderá ser observado na **Figura 54**, que mostra as expansões dos espectros de RMN de DOSY, o sinal assinalado como VI, na **Figura 52b**, é uma sobreposição de dois sinais (na Figura 54a, do DOSY, observa-se que possuem coeficientes de difusão distintos, inclusive). O mesmo pode ser observado

para o sinal IV, mostrado na Figura 52c, onde percebe-se que no DOSY (**Figura 54b**), o sinal IV é uma sobreposição de, pelo menos, dois sinais com coeficientes de difusão distintos.

No último espectro, obtido após 7 dias (Figura 52e), os sinais do precursor (I) e do intermediário (II) já não são observados. Os demais sinais do precursor, em δ 1,90 e δ 2,65, também não são observados, o que indica que o composto 1,3-propanoditiol foi totalmente consumido na reação de polimerização.

Também foram obtidos espectros de RMN de ^{13}C , das amostras mostradas nas **Figuras 51 e 52**. Na **Figura 53**, são mostrados espectros (a) do 1,3-propanoditiol, e também da solução reacional que teve de ser diluída em CDCl_3 , logo após a mistura dos reagentes, após (b) 6.5h e (c) 24h, e (d) da solução concentrada (obtida da mistura dos reagentes após 7 dias) diluída em CDCl_3 .

Figura 53: Expansão do espectro de RMN de ^{13}C (600MHz) do reagente 1,3-propanoditiol e das etapas da reação entre 1,3-propanoditiol e GeCl_4 (mostrando o espectro de Geprop 3 final).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os espectros de ^{13}C confirmam os resultados anteriores. O sinal em δ 22, atribuído ao intermediário I, é observado nos espectros do meio reacional (Figura 53b e 53c) e não mais no produto final. Os sinais do reagente, em δ 23 e δ 37 também desaparecem no último espectro.

O sinais mais intensos do espectro da **Figura** 53d, em δ 27.7 e δ 26.2, foram relacionados ao produto final. Eles também aparecem no início da reação, mas a intensidade em relação é maior no último espectro. Os demais sinais permanecem, mas com intensidade menor.

4.9.5 - Medidas de Espectroscopia de Difusão Ordenada - DOSY

Os espectros de DOSY (*Diffusion Ordered Spectroscopy*) fornecem espectros em duas dimensões, onde o espectro RMN 1D é apresentado no eixo horizontal e o coeficiente de autodifusão (D) na vertical. Desta forma, pela identificação dos coeficientes de autodifusão associados aos deslocamentos químicos, é possível identificar compostos em mistura.

A equação de Stokes-Einstein (**Eq. 3**) [97], relaciona o coeficiente de difusão de uma partícula esférica em relação ao seu raio hidrodinâmico:

$$D = k_B T / 6\pi\eta r_s \quad (\text{Eq. 3})$$

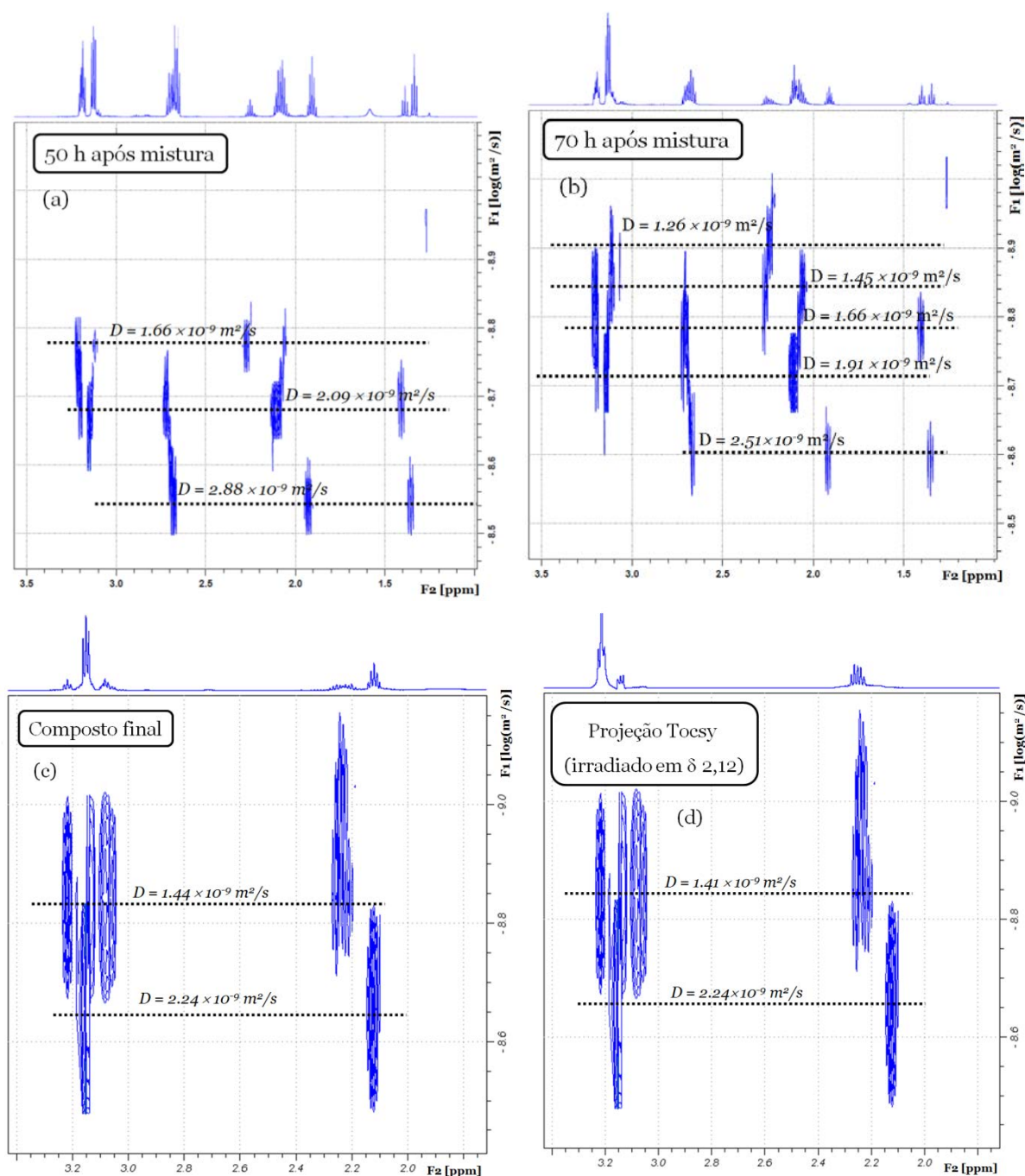
onde D é o coeficiente de difusão, r_s é o raio hidrodinâmico, T é a temperatura, η é a viscosidade da solução e k_B é a constante de Boltzmann.

Considerando uma molécula em solução (com tombamento livre) como uma partícula esférica, o coeficiente de difusão D torna-se inversamente proporcional ao tamanho molecular. Desta forma, os sinais de RMN 1D que pertencem a um valor menor no eixo da difusão podem ser atribuídos às moléculas menores e vice versa. Em temperatura ambiente (de 25 a 30°C) os valores de coeficiente de difusão em

Líquidos vão desde $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (moléculas pequenas em soluções pouco viscosas) até $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (encontrados para polímeros com pesos moleculares elevados). [97]

Os experimentos de DOSY foram utilizados neste trabalho para auxiliar na identificação dos sinais de ^1H das espécies em mistura. Para isto foram utilizadas três amostras, selecionadas por apresentarem os compostos formados no início, no meio e o final da reação. O experimento de DOSY mostrado na Figura 54 foi obtido (a) da mistura analisada após 50h (diluída em CDCl_3), (b) da mistura após 70h (diluída em CDCl_3), (c) DOSY do composto final, com projeção da mistura, e (d) projeção TOCSY 1D (irradiado em δ 2,12).

Figura 54: Expansão do espectro de RMN de DOSY (600MHz) obtido da mistura reacional (a) após 50h da mistura, (b) após 70 horas da mistura, (c) DOSY do composto final, com projeção da mistura, e (d) projeção TOCSY 1D (irradiado em δ 2,12). A projeção no eixo x corresponde ao espectro de ^1H da mistura e a escala no eixo y os valores de $-\log D$ (m^2/s).



Fonte: Elaborado pelo autor.

No espectro de DOSY da **Figura 54a**, obtido no início da reação, foram observados três conjuntos com valores D distintos. Os sinais correlacionados com o

menor valor de D ($2,88 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) foram identificados como pertencentes ao precursor 1, 3-propanoditiol (**Tabela 12**). Os correlacionados em $D= 2,09 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ foram atribuídos a uma molécula de tamanho intermediário (denominada 'Geprop 3 intermediário'), uma vez ainda apresenta sinal em δ 1,38 referente ao hidrogênio do grupo -SH, que fica na extremidade da cadeia polimérica. Os sinais correlacionados em $D= 1,66 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, foram atribuídos ao Geprop 3 final, devido à ausência dos sinais em 1.33 e 1.38, referentes ao hidrogênio do grupo.

No espectro de DOSY da **Figura 54b**, aproximadamente no meio da reação, observa-se uma mudança nas intensidades relativas dos sinais de ^1H e o surgimento de novos sinais. Neste espectro a determinação do valor de D do intermediário I nas correlações em 2,06 e 2,09 e em 3,12 foi prejudicada devido às sobreposições de sinais de um segundo intermediário. Entretanto, considerando o valor dos sinais não sobrepostos, temos que o valor de D do intermediário I é $D 1,66 \times 10^{-9}$ e que os sinais em $1,91 \times 10^{-9}$ também pertencem a este intermediário, com valor alterado devido à sobreposição. Os dois sinais de RMN de ^1H com $D 1,45 \times 10^{-9}$ estão sobrepostos com os sinais em 1,26, portanto não puderam ser corretamente atribuídos neste espectro.

O espectro de DOSY da **Figura 54c** foi obtido de uma mistura após 7 dias de reação, portanto não são observados os sinais correspondentes ao precursor e ao intermediário I em δ 1,33 e 1,38. Entretanto, a melhor resolução no eixo D possibilitou a distinção de dois conjuntos de sinais, de um terceiro intermediário com D em $2,24 \times 10^{-9}$, além do produto final ($D=1,44 \times 10^{-9}$). Para confirmar esta proposta, foi realizado um experimento de Tocsy 1D, que envolve os núcleos de ^1H que mostra apenas os sinais de um mesmo conjunto de spins. Este espectro foi utilizado na projeção do espectro de DOSY (**Figura 41d**) e confirma que os sinais em δ 2,1 e 3,2 pertencem a mesma molécula.

Tabela 12. Sinais de RMN do ^1H do 1,3-propanoditiol, Geprop 3 intermediários e Geprop 3 correspondentes aos coeficientes de difusão observados no espectro DOSY da amostra após 50h (os sinais de RMN de ^{13}C foram atribuídos através das medidas de correlação HSQC e HMBC).

Composto	δ (ppm)	Difusão D (m^2/s)
	^1H	
<i>1,3-propanoditiol</i>	1,33	$D = 2,88 \times 10^{-9}$
	1,90	
	2,65	
<i>Geprop 3 intermediário I e II</i>	1,38	$D = 2,09 \times 10^{-9}$
	2,06	
	2,09	
	2,68	
	3,12	
	3,18	
<i>Geprop 3</i>	2,03	$D = 1,66 \times 10^{-9}$
	2,22	
	2,24	
	3,09	
	3,19	

Fonte: Elaborado pelo autor.

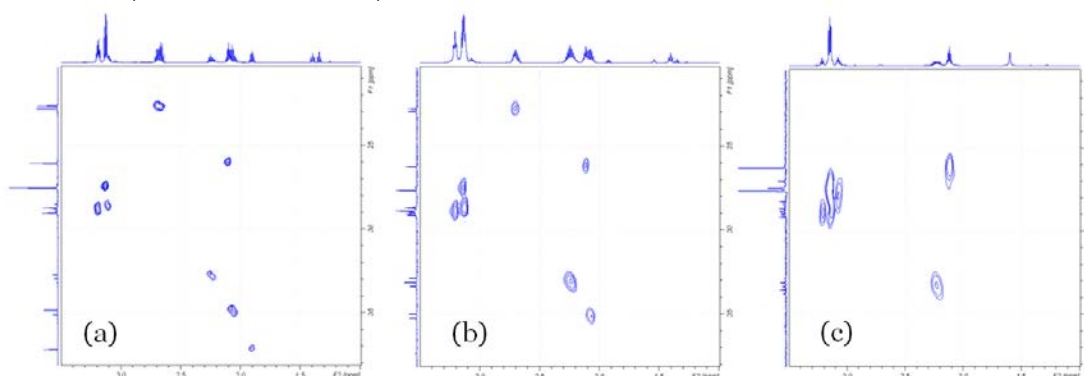
Os dados de ^1H obtidas da tabela acima foram utilizados para identificar os sinais de ^{13}C por meio da correlação dos sinais de ^1H - ^{13}C em experimentos de RMN 2D.

4.9.6 – Medidas de RMN 2D heteronucleares

Os experimentos de RMN 2D fornecem espectros bidimensionais que correlacionam os sinais de RMN de dois núcleos que acoplam entre si. Neste trabalho foram utilizados dois experimentos de RMN 2D heteronucleares, que correlacionam os sinais de ^1H e ^{13}C ligados diretamente (J_1) e a duas ou mais ligações (usualmente J_2 e J_3) para identificar os sinais de ^{13}C a partir dos sinais de ^1H anteriormente determinado. Estas técnicas têm sido bastante reportadas em trabalhos que objetivam análise microestrutural de polímeros. [96] [98]

Os experimentos de HSQC fornecem espectros com correlações do acoplamento ^1H - ^{13}C direto, desta forma, pela atribuição do ^1H é possível atribuir os sinais dos ^{13}C da molécula [99]. Na Figura 55 são apresentados espectros HSQC obtidos de amostras (a) no início, (b) durante e (c) no final da reação. As projeções correspondem aos espectros de ^1H e ^{13}C determinados para as mesmas amostras (**Figuras** 52b, 52d e 52e e Figuras 53b e 53d, respectivamente).

Figura 55: Expansão do espectro HSQC obtidos para as amostras Geprop 3 (a) 6.5h após a mistura, (b) 4 dias após a mistura, e (c) após 7 dias de reação.



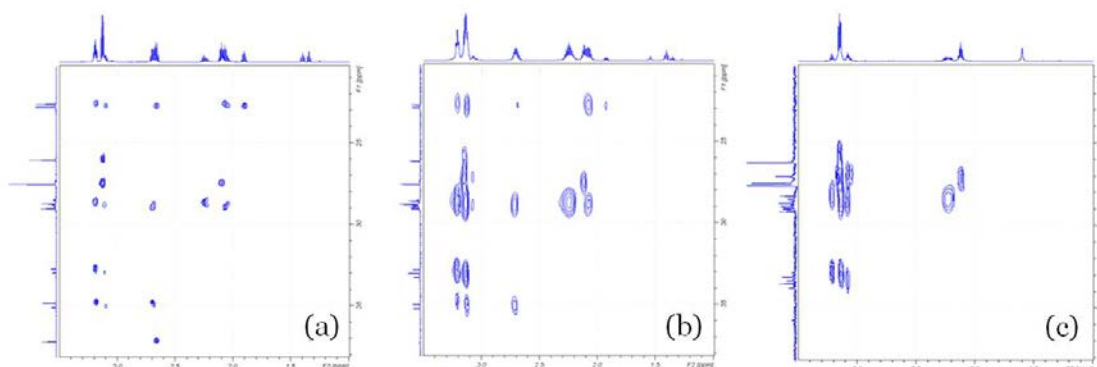
Fonte: Elaborado pelo autor.

Nestes espectros, observou-se que as correlações referentes aos produtos intermediários, vistos na Figura 55a, após algumas horas da mistura, e na Figura 55b, registrado após 96 h da mistura, não aparecem na Figura 55c, que apresenta as correlações relacionadas ao produto final.

Nos experimentos de HMBC as correlações observadas correspondem a duas ou mais ligações de distância entre ^1H e ^{13}C . Esta informação é utilizada para determinar a posição relativa destes núcleos na molécula.

Na figura 56 são apresentados os espectros de HMBC ^1H - ^{13}C obtidos para as amostras (Figuras 52b, 52d e 52e e Figuras 53b e 53d, respectivamente).

Figura 56: Expansão do espectro HMBC obtidos para as amostras Geprop 3 (a) 6.5h após a mistura, (b) 4 dias após a mistura, e (c) após 7 dias de reação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As correlações observadas nos espectros de HSCQ e HMBC são mostradas na **Tabela 13**.

Tabela 13. Tabela de correlação dos sinais obtidos nos experimentos de RMN ^1H - ^{13}C HSQC e HMBC do 1,3-propanoditiol, Geprop 3 intermediário (Figuras 55a-b e 56a-b, respectivamente) e Geprop 3 (Figuras 55c e 56c, respectivamente).

	Deslocamentos químicos δ (ppm)		
	^1H	^1H - ^{13}C HSQC	^1H - ^{13}C HMBC
1,3-propanoditiol	1.90	37.35	22.95
	2.65	22.99	37.35
Geprop 3 intermediário	2.06	35.06	29.18
	2.09	26.23	27.78
	2.68	22.82	29.19
	3.12	27.70	26.21
	3.18	29.08	22.84
Geprop 3	2.03	35.24	28.91 29.21
	2.22	33.16	28.97 28.91
	2.24	32.86	28.97
	3.09	28.86	
	3.19	29.21	32.89 34.99

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.9.7 - Proposta estrutural

Na Tabela 12 são mostrados os conjuntos de sinais dos deslocamentos de hidrogênio e de carbono relacionados a cada um dos coeficientes de difusão observados. Os sinais do carbono foram atribuídos de acordo com os espectros bidimensionais HSQC e HMBC, mostrados nas Figuras 55 e 56.

Tabela 14. Sinais de RMN do ^1H e ^{13}C do 1,3-propanoditiol, Geprop 3 intermediário e Geprop 3 (os sinais de RMN de ^{13}C foram atribuídos através das medidas de correlação HSQC e HMBC).

Composto	δ (ppm)	
	^1H	^{13}C
<i>1,3-propanoditiol</i>	1,33	
	1,90	37,35
	2,65	22,99
<i>Geprop 3 intermediários</i>	1,38	
	2,06	34,98
	2,09	26,23
	2,68	22,82
	3,12	27,70
	3,18	29,08
<i>Geprop 3</i>	2,03	35,24
	2,22	33,16
	2,24	32,86
	3,09	28,86
	3,19	29,21

Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar de não ter sido possível determinar a quantidade de monômeros que formam os produtos intermediários, a ordem de grandeza de D sugere que sejam polímeros formados por poucos monômeros.

Outro fator que corrobora a observação de que as moléculas não seriam grandes é a resolução dos sinais. Polímeros com elevado peso molecular apresentam um sinais de baixa resolução. Esta sugestão de que os polímeros apresentam baixa massa molar é corroborada também pelos resultados de TG. É observado que o valor

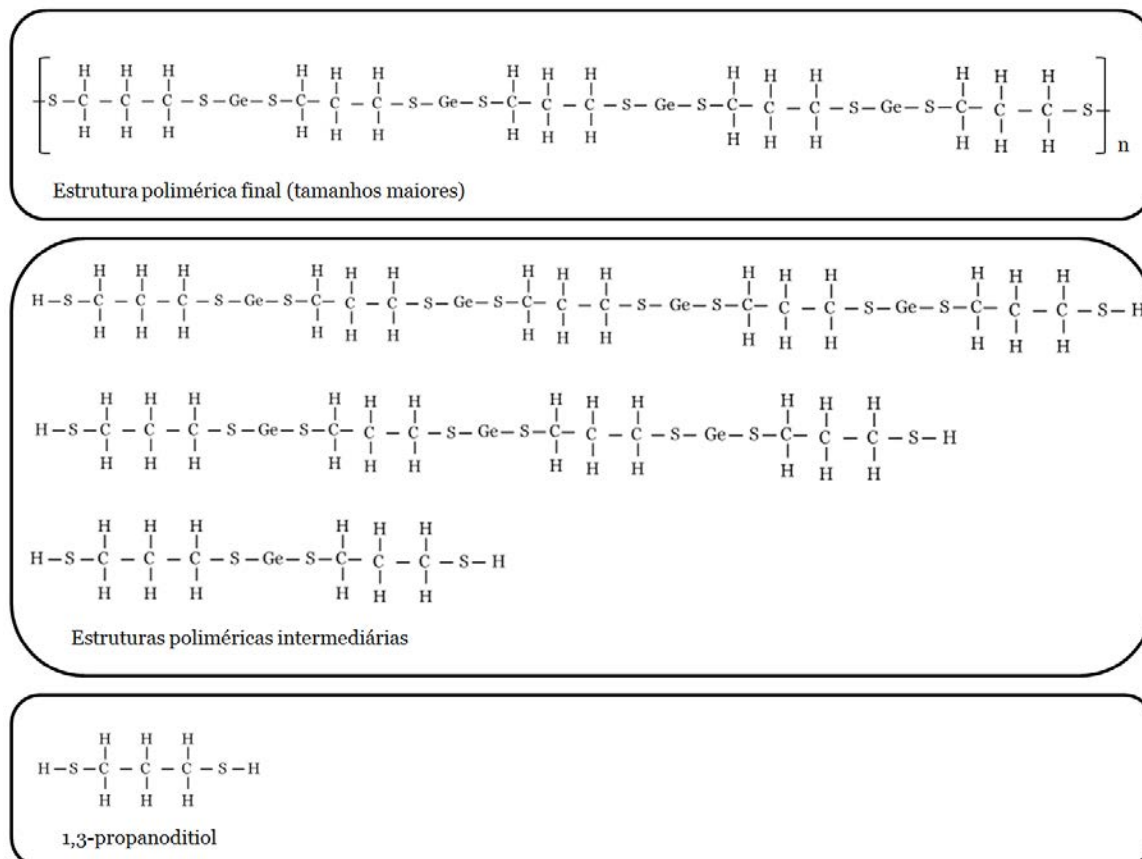
de resíduo é baixo, o que está relacionado a polímeros de baixa massa molar e não ramificados.

Um possível mecanismo de formação destes polímeros seria: tem-se o início da reação, com o precursor 1,3-propanoditiol em presença de GeCl_4 , de onde segue para a etapa de início da polimerização, sugerindo-se a formação de do primeiro intermediário (Geprop 3 intermediário I), formando uma molécula ainda polimerizável, por serem observados os deslocamentos químicos referentes ao H do grupo -SH.

Sugere-se também a formação de outro intermediário, com alguns monômeros a mais que Geprop 3 intermediário I, que pode ser denominado Geprop 3 intermediário II.

Por último, observa-se os sinais referentes à molécula Geprop 3 final, estando ausentes os sinais referentes ao H do grupo -SH, sinalizando o encerramento da etapa de polimerização. A Figura 57 mostra uma representação esquemática das estruturas sugeridas, exemplificando o gradual aumento da cadeia polimérica, devido à polimerização. No entanto, é necessário enfatizar que o átomo de Ge faz 4 ligações, e logo, as estruturas reais relacionadas aos polímeros deste trabalho possivelmente diferem das apresentadas na **Figura 57**.

Figura 57: Representação esquemática da formação de estruturas maiores, desde o 1,3-propanoditiol, passando por estruturas poliméricas de tamanho intermediário, até estruturas poliméricas de tamanhos maiores.



Fonte: Elaborado pelo autor.

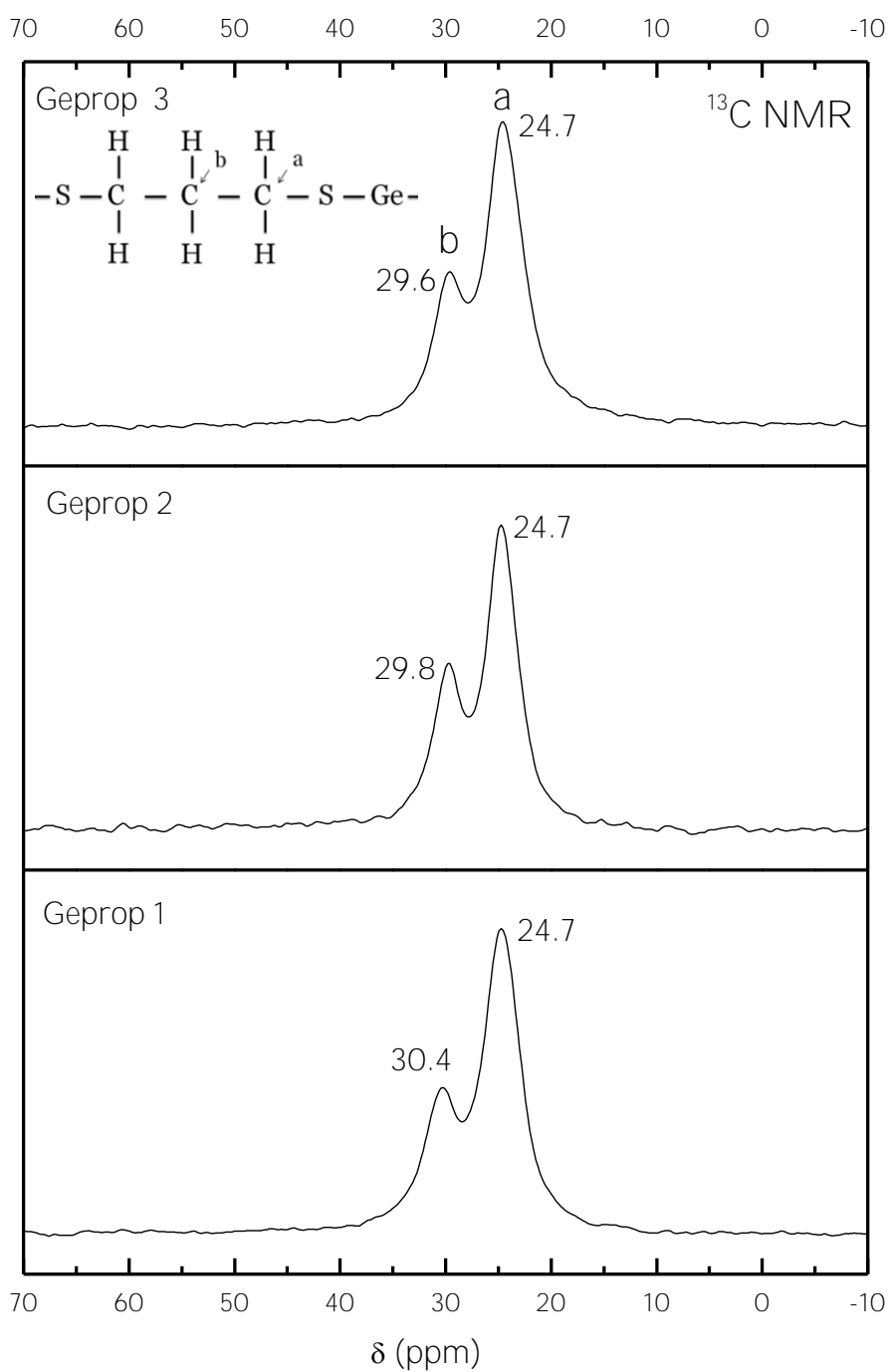
4.9.8 - ^{13}C - MAS RMN (*Magic Angle Spinning*)

As medidas de medidas de RMN de ^{13}C - MAS, de rotação em torno do ângulo mágico, tem permitido a resolução de estruturas de diversas macromoléculas no estado sólido. [100]

Neste trabalho, as amostras poliméricas sólidas Geprop 1, Geprop 2 e Geprop 3 foram estudadas também através de RMN de ^{13}C - MAS (125 MHz). Os espectros obtidos são apresentados na **Figura 58**. Estes espectros são semelhantes, apresentando deslocamentos químicos associados aos átomos de carbono dos grupos metileno (CH_2) observados em δ 24,7 e em δ 30,4 (**Figura 58a**), em δ 24,7 e em δ 29,8 (**Figura 58b**) e em δ 24,7 e em δ 29,6 (**Figura 58c**). A atribuição dos sinais de RMN de ^{13}C foi realizada em comparação com a literatura e é mostrada na Tabela 15.

Os valores encontrados para os carbonos dos grupos metileno, mostrados na **Figura 58**, são próximos aos valores encontrados para as medidas de RMN de ^{13}C (mostrados na **Tabela 10**), efetuadas para a mistura em CDCl_3 . Estes resultados ajudam a corroborar com a sugestão de estruturas mostrada na **Figura 57**.

Figura 58: Expansão dos espectros RMN do ^{13}C (150 MHz) das amostras sólidas Geprop, em 25°C .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 15. Deslocamentos químicos para os carbonos das amostras Geprop sólidas.

Amostras	δ (ppm)			
	a	Literatura	b	Literatura
Geprop 1	24.7	25.0-28.0	30.4	31.4-34.7
Geprop 2	24.7		29.8	
Geprop 3	24.7		29.7	

Fonte: Elaborado pelo autor. Dados da literatura baseados nas referências [91,101,102].

4.10 - Luminescência - Amostras luminescentes - Er³⁺

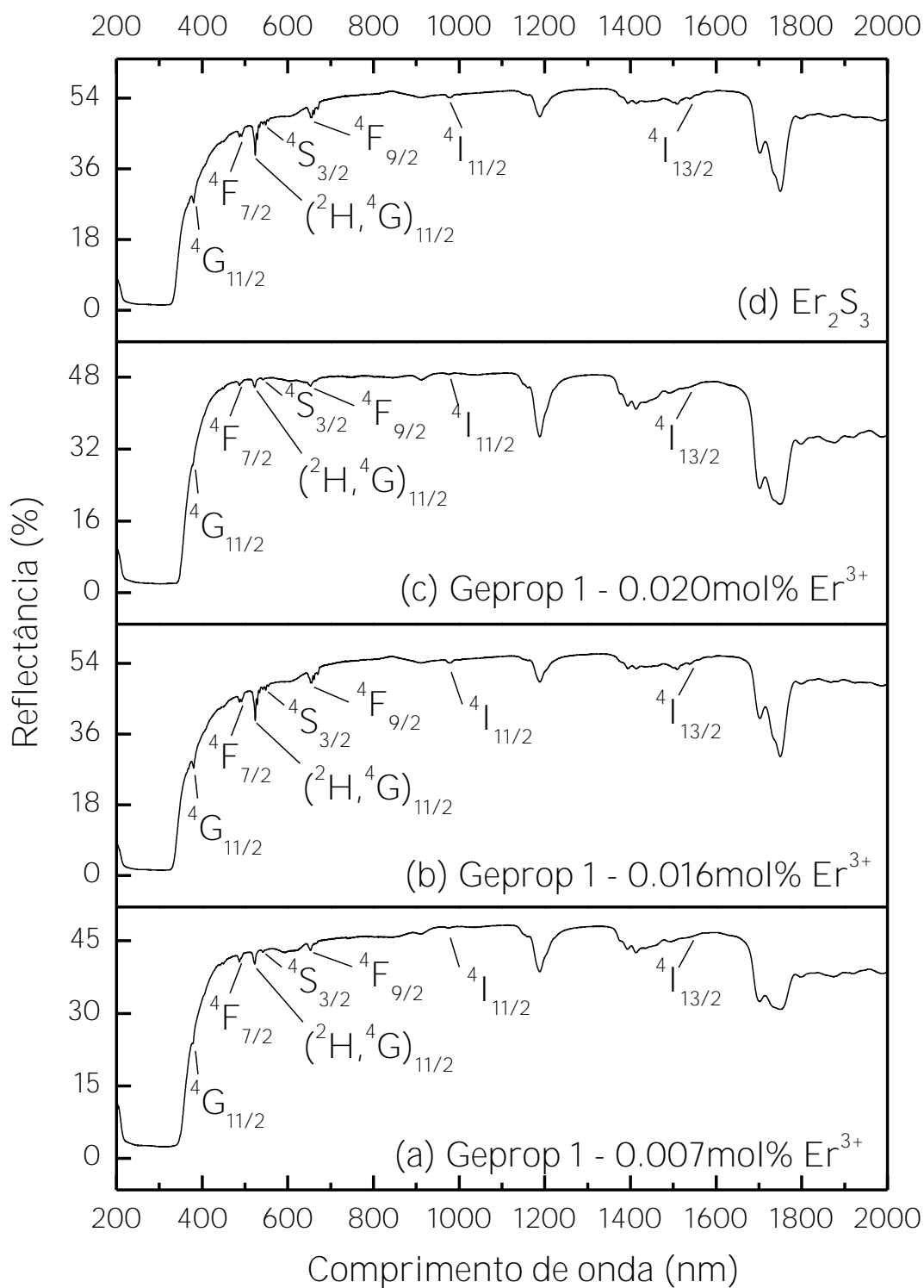
Parte do trabalho desenvolvido consiste em explorar se as matrizes Geprop, uma vez que são transparentes, podem ser materiais com propriedades luminescentes, através da adição de íons terras raras Er (Érbio). Para isso, foram preparadas algumas composições, e a seguir, são apresentados resultados dessas adições Er³⁺ às amostras Geprop.

4.10.1 - UV-Vis - Reflectância difusa

Medidas de reflectância difusa na região do UV-Vis-NIR em temperatura ambiente foram efetuadas para as amostras luminescentes (matriz Geprop 1 dopada com íons Er³⁺) e para o Er₂S₃. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 59.

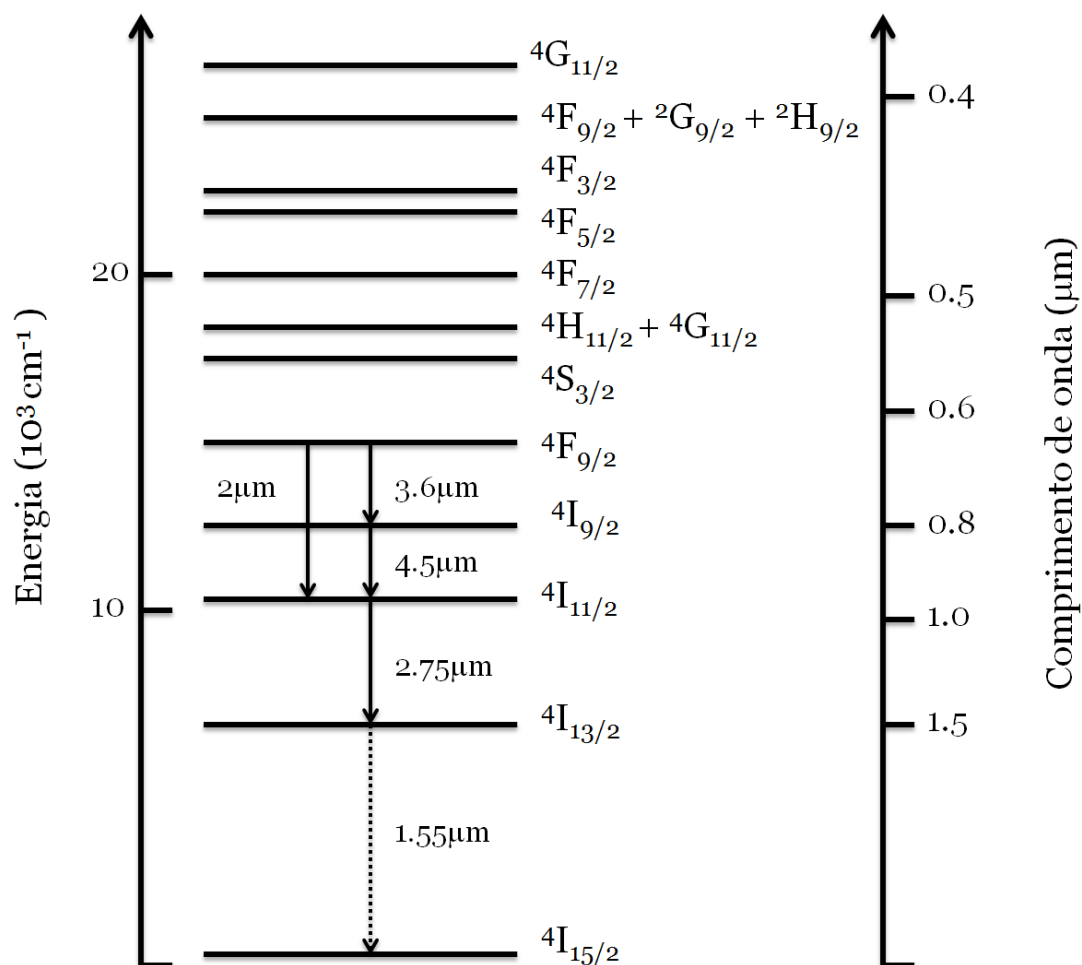
Os picos observados nos espectros de reflectância (Figura 59) correspondem às transições intraconfiguracionais ⁴f¹¹-⁴f¹¹, partindo do estado fundamental ⁴I_{15/2} para os diferentes níveis do íon Er³⁺. As atribuições das diferentes transições do íon Er³⁺ foram assinaladas de acordo com o diagrama de níveis de energia do íon livre Er³⁺, o qual é mostrado na Figura 60 (indicando as transições no infravermelho). [103] [104]

Figura 59: Espectros de reflectância difusa das amostras (a) Geprop 1 - 0.007mol% Er³⁺, (b) Geprop 1 - 0.016mol% Er³⁺, (c) Geprop 1 - 0.020mol% Er³⁺ e (d) Er₂S₃.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 6o: Diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} indicando as transições no infravermelho.



Fonte: Adaptado de [59] [105]

Do espectro de reflectância da amostra Geprop 1, Figura 26a (UV-Vis matriz), podemos estimar a energia de *bandgap* a partir da borda de absorção. Calculou-se o valor de 3.59 eV. A Tabela 16 mostra os valores obtidos para todas as amostras, a partir da Figura 1, onde as transições $4f_{11}-4f_{11}$ do íon Er^{3+} são também atribuídas. A energia de *bandgap* se mostrou não sensível à presença de Er^{3+} .

Tabela 16. Valores de borda de absorção e energia de *bandgap* estimados a partir dos espectros mostrados na Figura 59.

Amostra	Borda de absorção (nm)	Energia de <i>bandgap</i> (eV)
Geprop 1	345 ±5	3.59
Geprop 1 - 0.007mol%Er³⁺	343±5	3.61
Geprop 1 - 0.016mol%Er³⁺	328±5	3.78
Geprop 1 - 0.020mol%Er³⁺	341±5	3.64
Er₂S₃	325±5	3.81

4.10.2 - Luminescência

Foram obtidos espectros de excitação e emissão do íon Érbio na região do infravermelho, à temperatura ambiente.

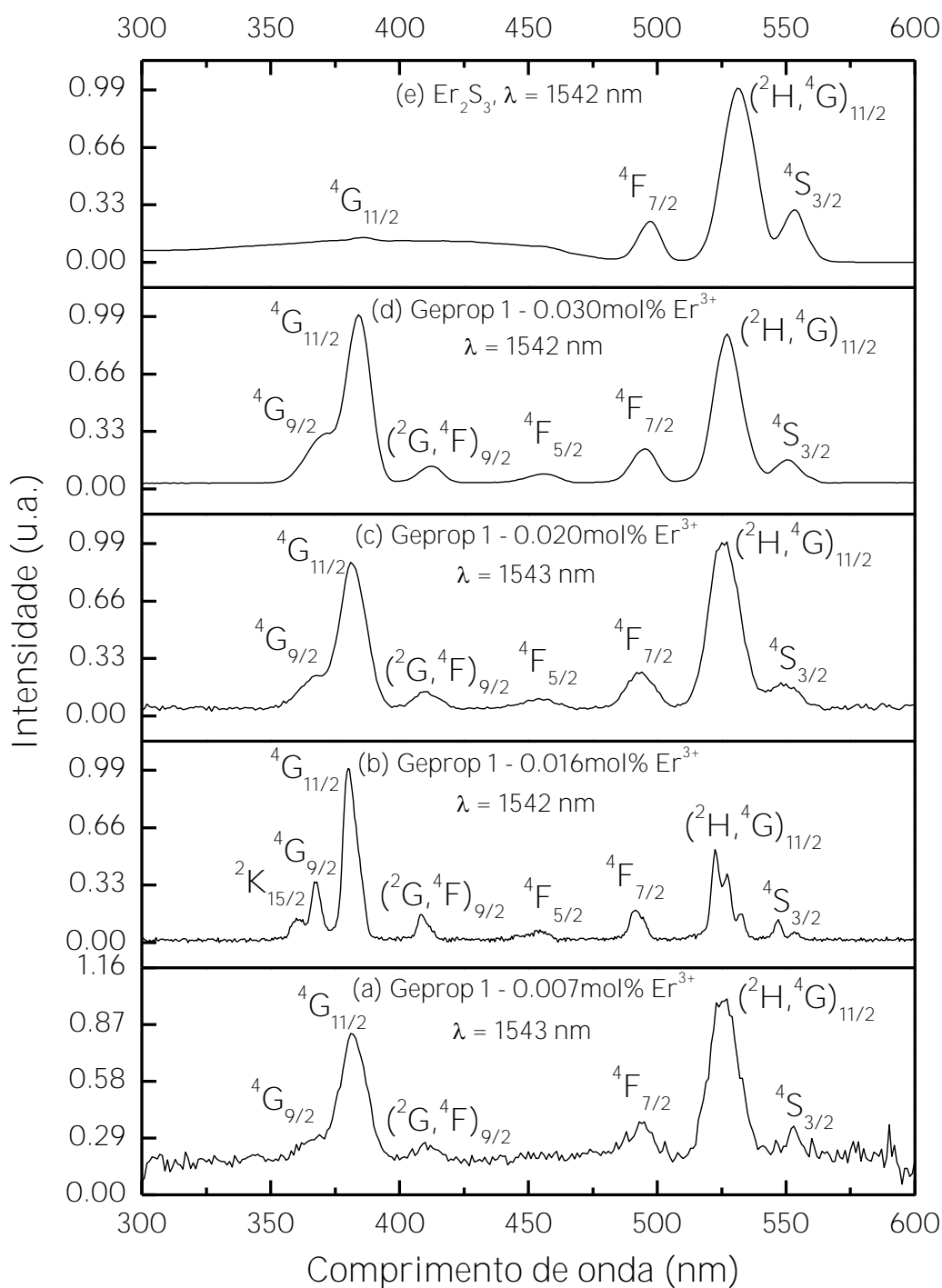
Excitação

A Figura 61 apresenta os espectros de excitação da luminescência obtidos para a matriz polimérica Geprop 1 dopada com Er³⁺ e para Er₂S₃ (observação em torno de $\lambda = 1542$ nm, correspondendo à emissão a partir do nível ⁴I_{13/2} do íon Er³⁺).

O espectro de excitação da luminescência das amostras dopadas com Er³⁺ é apresentado na Figura 61a-d ($\lambda = \sim 1542$ nm). Estes espectros apresentam bandas de excitação mais intensas nas regiões 380 - 384 nm e 522 - 527 nm.

As bandas de excitação em torno de 380 e 523 nm também são observadas no espectro de excitação do Er₂S₃, que é mostrado na Figuras 61e ($\lambda = \sim 1542$ nm), porém aparecem ligeiramente deslocadas, em 386 e 531 nm. Além disso, a banda localizada em 380 nm apresenta menor intensidade, em relação à localizada em 531 nm.

Figura 61: Espectros de excitação das amostras (a) Geprop 1 - 0.007mol% Er³⁺, (b) Geprop 1 - 0.016mol% Er³⁺, (c) Geprop 1 - 0.020mol% Er³⁺, (d) Geprop 1 - 0.025mol% Er³⁺ e (e) Er₂S₃, em temperatura ambiente, com emissão fixada em $\sim\lambda = 1542$ nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Emissão

As Figuras 62, 63 e 64 apresentam os espectros de emissão relacionados à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ da matriz polimérica Geprop 1 dopada com diferentes concentrações de Er^{3+} (Figuras 62, 63a-c e 64a-d), e do Er_2S_3 (Figuras 63d e 64e), o dopante.

Para mostrar que a intensidade da emissão é ligeiramente maior quando o **comprimento de onda da excitação é $\lambda = 379$ nm**, a Figura 62 apresenta os espectros de emissão da amostra dopada Geprop 1 - 0.016 mol% Er^{3+} , utilizando-se ambos os **comprimentos de onda de excitação, $\lambda = 379$ nm e $\lambda = 522$ nm**. Considerando esta diferença na intensidade da emissão observada em algumas amostras, escolheu-se apresentar os espectros de emissão das amostras dopadas e do Er_2S_3 utilizando-se **ambos os comprimentos de onda de excitação ($\lambda = 379$ nm na Figura 63 e $\lambda = 522$ nm na Figura 64)**.

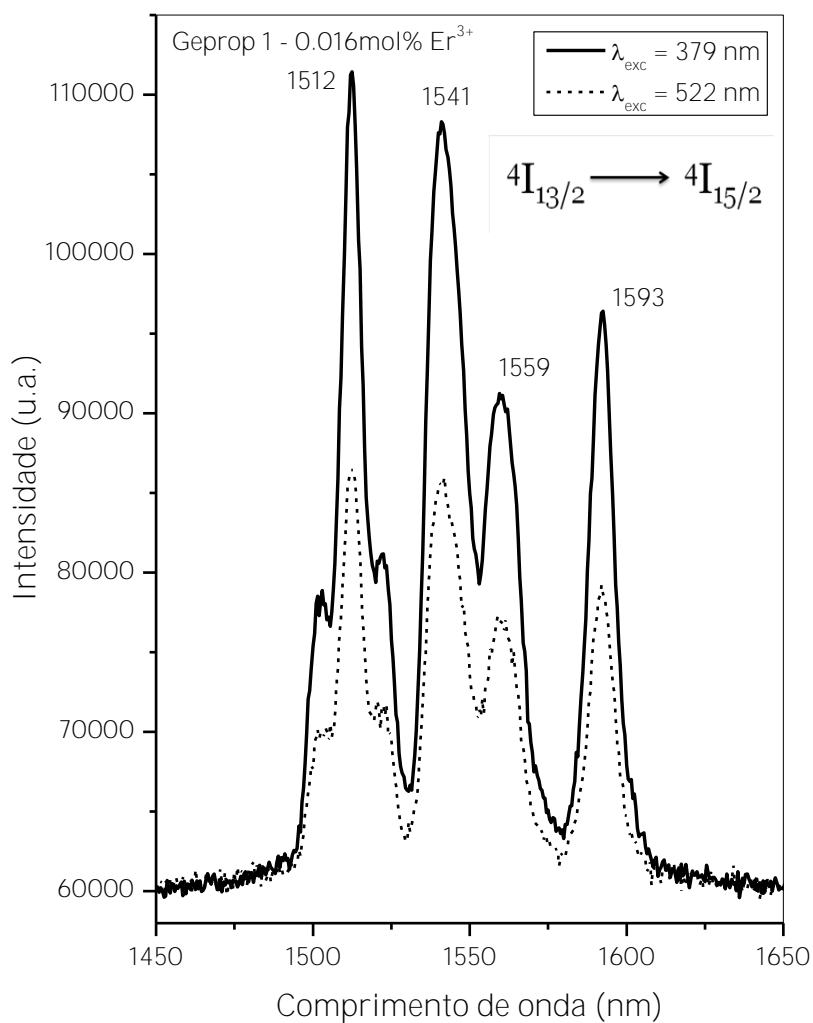
As bandas de emissão do multipletto $^4I_{13/2}$, em torno de 1550 nm, são de especial interesse devido às aplicações em telecomunicações[106]. A posição do pico central desta banda, em torno de 1541 nm, é próxima à encontrada nos espectros de reflectância (em torno de 1533 nm) (Figuras 59).

A emissão em 1550 nm das amostras dopadas com diferentes porcentagens em mol% de Er^{3+} é mostrada nas Figuras 63a-c e 64a-d. O pico é centrado em torno de 1542 nm, como também observado em materiais contendo íons Érbio [107] [106, 108, 109]. Observa nos espectros obtidos que as principais componentes da emissão são **assinaladas em torno de $\lambda = 1519, 1542, 1559$ e 1592 nm**. Nas matrizes dopadas com Er^{3+} , as bandas são mais afinadas (em comparação com as observadas para o Er_2S_3) e aparecem ligeiramente deslocadas.

A transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (componentes em 1519, 1541, 1553 e 1579 nm) aparece no Er_2S_3 e a banda observada nos espectros (Figuras 63d e 64e) mostra-se alargada em relação às observadas nos espectros da matriz polimérica dopada. Esta banda alargada, com uma largura a meia altura de aproximadamente 74 nm, pode sugerir potencial para aplicação em amplificação de banda larga na região espectral de 1550 nm, como é o caso do material desenvolvido por Guimond et al.[107]. Eles

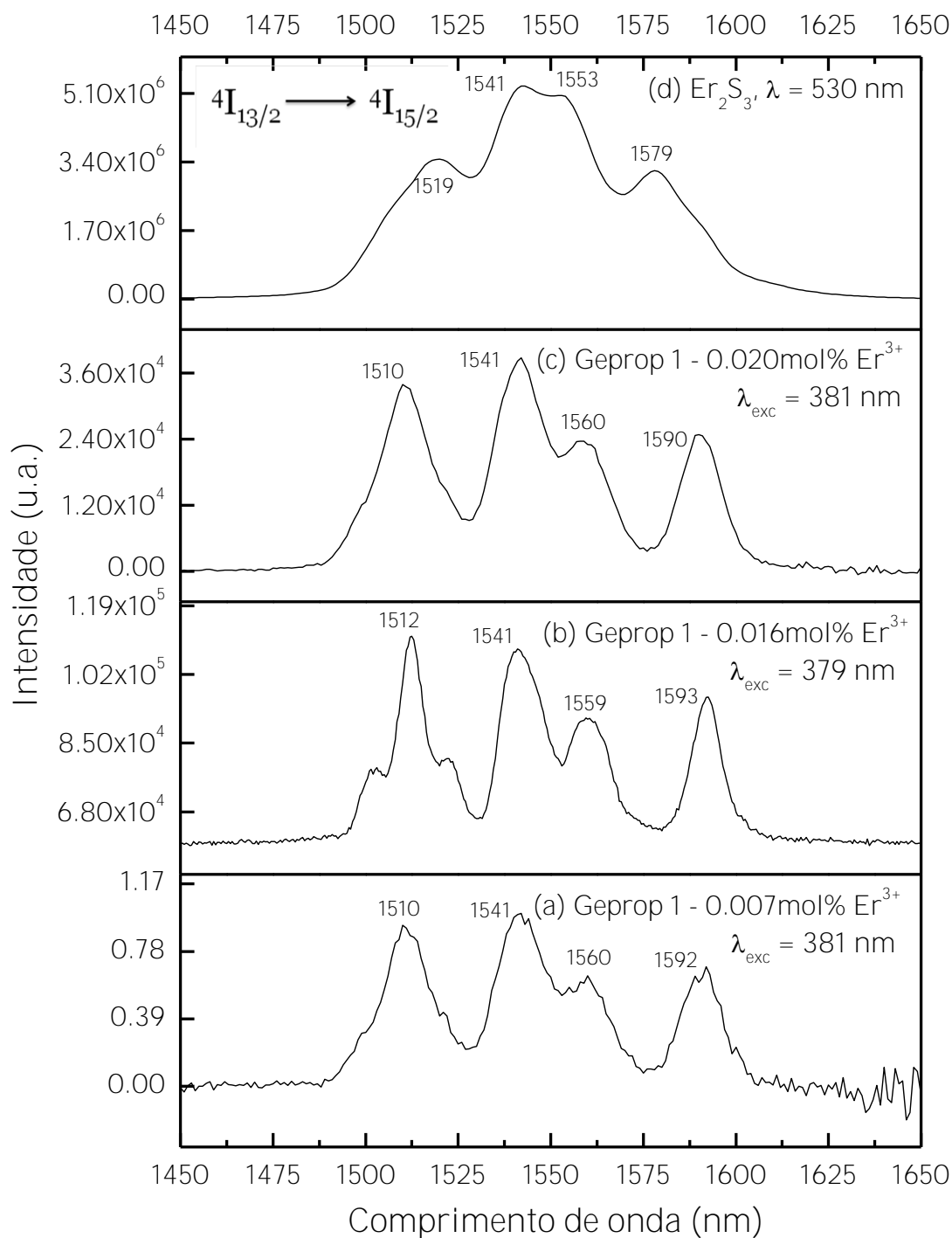
observaram um pico centrado em 1540 nm para emissão dos íons Er^{3+} em vidros sulfeto do sistema ternário GeGaS estabilizado pela adição de antimônio dopados com Er^{3+} , com ombros em 1519 e 1555 nm. Esta amplitude forneceu uma largura a meia altura de 50 nm, sugerindo que o vidro estudado tem potencial para amplificação na região espectral de 1.55 μm .

Figura 62: Espectros de emissão da matriz polimérica Geprop 1 dopada com 0.016 mol% Er^{3+} excitação fixada em $\lambda = 379$ nm e 522 nm (Er^{3+}).



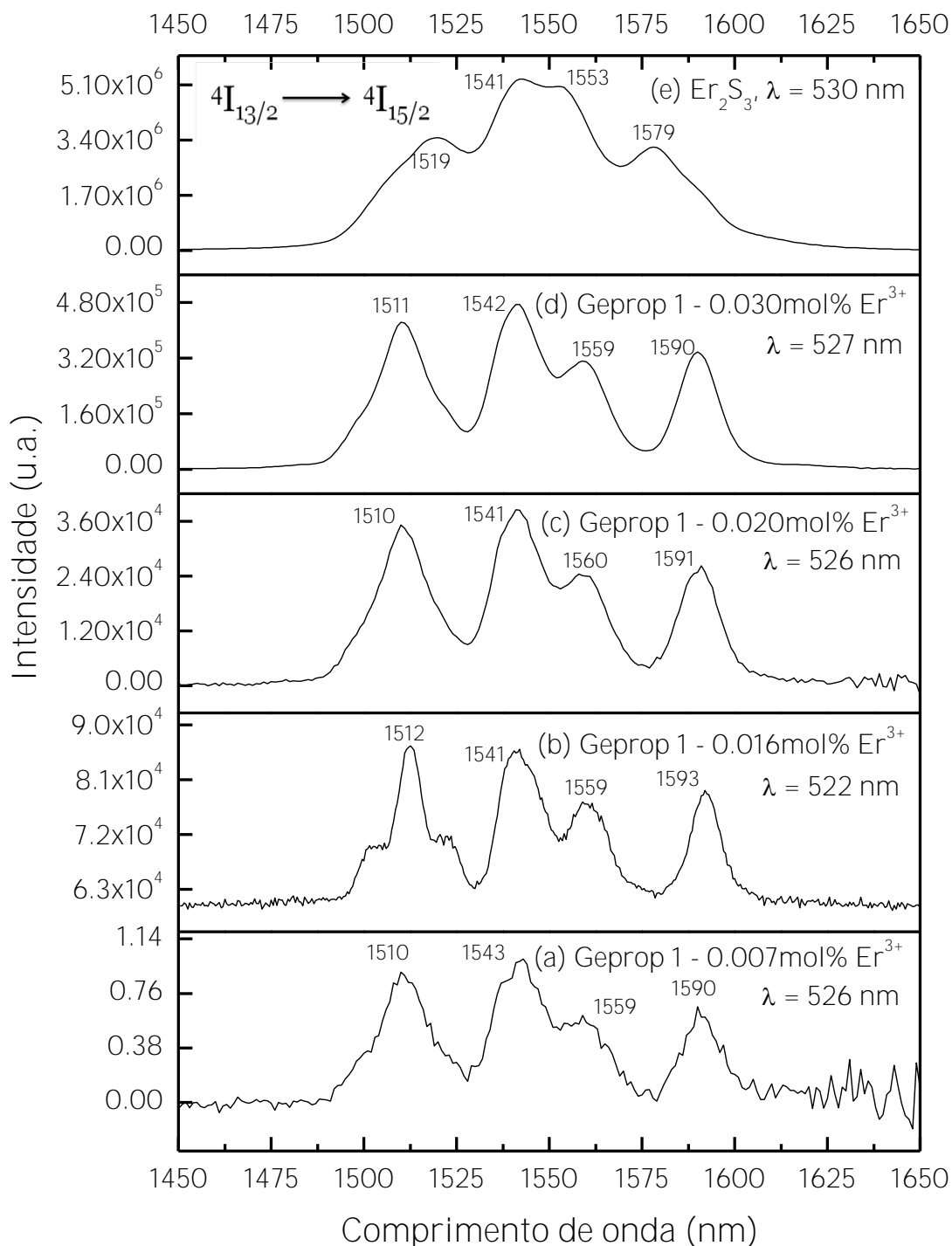
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 63: Espectros de emissão da matriz polimérica Geprop 1, da matriz dopada com Er^{3+} e do Er_2S_3 com excitação fixada em ~ 380 nm (Er^{3+}). Para o Er_2S_3 , a excitação foi fixada em $\lambda = 530$ nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 64: Espectros de emissão da matriz polimérica Geprop 1, da matriz dopada com Er^{3+} e do Er_2S_3 com excitação fixada em 522 - 530 nm (Er^{3+}).



Fonte: Elaborado pelo autor.

As medidas de tempo de vida efetuadas em temperatura ambiente revelaram valores menores do que 1 ms. Estes valores diferem dos encontrados na literatura, por exemplo, por Song et al.[108], que estudaram as propriedades de luminescência de polímero PMMA (polimetilmetacrilato) adicionado de complexo fluorado de érbio.

O valor de tempo de vida obtido foi de 12,66 ms para a transição $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$. Segundo os autores, considera-se que a proximidade dos grupos C-H em relação ao Érbio seja um fator supressor da luminescência em materiais poliméricos como o PMMA.

No estudo espectroscópico de vidros sulfeto dopados com Er^{3+} , de Guimond et al. [107], o tempo de vida encontrado para a amostra com 0,05at% de Er^{3+} foi de 4.0 ms em temperatura ambiente, e de 4,6 ms em 15K.

Valores de tempo de vida menores que 1 ms (5,4 μ s) foram também relatados por Polman, A. [110] para complexos polidentados cíclicos contendo íons Érbio. O autor atribui o baixo valor encontrado ao acoplamento do íon Er^{3+} com estados vibracionais das ligações C-H.

Este pode ser um motivo pelo qual os valores de tempo de vida encontrados para as amostras Geprop 1 dopadas com Er^{3+} também foram baixos (menores do que 1 ms). A matriz polimérica Geprop apresenta ligações C-H, e o acoplamento dos íons com os estados vibracionais da ligação C-H pode ser um supressor de luminescência nestes materiais.

Um dos requisitos de uma matriz é de que tenha baixa absorção óptica. Em polímeros, a absorção óptica é causada pelos estados excitados eletrônicos moleculares ou poliméricos, e pelas vibrações fundamentais e de sobretom (múltiplas das frequências fundamentais) das ligações moleculares. A absorção mais importante na janela de telecomunicação óptica em torno de 1.5 μ m deve-se aos modos vibracionais das ligações O-H, C-H e S-H. No entanto, o acoplamento vibracional às ligações O-H e C-H no polímero suprime parcialmente a transição óptica. [111]

De maneira geral, a luminescência observada para as amostras Geprop 1 dopadas com % Er^{3+} sugere aplicações futuras para este material.

4.10.3 - DSC

Conforme já havia sido observado para as amostras Geprop, a temperatura de transição vítrea, T_g , está localizada em temperaturas abaixo de 0°C, mais precisamente em torno de -37°C para a amostra Geprop 1 (Figura 65a).

As curvas de DSC efetuadas para as amostras luminescentes selecionadas Geprop 1 - 0.016mol% Er³⁺ e Geprop 1 - 0.020mol% Er³⁺ mostraram que a T_g diminui em função do aumento do teor de Er₂S₃ presente nas amostras. As temperaturas encontradas foram -37°C e -42°C, para as amostras Geprop 1 - 0.016mol% e Geprop 1 - 0.020mol%, (Figura 65b e 65c) respectivamente.

Figura 65: Curvas DSC das amostras (a) Geprop 1, (b) Geprop 1 - 0.016 mol% Er³⁺ e (c) Geprop 1 - 0.020 mol% Er³⁺.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5 - CONCLUSÃO

Em síntese, matrizes poliméricas Geprop à base de Germânio e Enxofre obtidas a partir de solução (1,3-propanoditiol e GeCl_4) foram preparadas com sucesso. A caracterização desses materiais poliméricos foi apresentada e medidas espectroscópicas confirmaram a formação de ligações Ge-S. Estes polímeros exibiram elevada transparência (~73%), mostrada através de medidas de UV-Vis. Experimentos de RMN de ^1H permitiram estudar a formação do produto. Através dos experimentos de correlação heteronuclear (^1H - ^{13}C) foi possível identificar os sinais de ^{13}C dos produtos intermediário e final.

Os dados de RMN de ^1H e ^{13}C do precursor e da solução na fase intermediária e final da reação permitiram confirmar o consumo do 1,3-propanoditiol e a formação do produto principal, além de identificar a presença de compostos intermediários no decorrer da reação. Os experimentos de difusão (DOSY) permitiram identificar os sinais de ^1H dos principais compostos do meio reacional. Os experimentos de correlação heteronuclear ^1H - ^{13}C (HSQC e HMBC) permitiram identificar os sinais de ^{13}C destes compostos. Ainda não foi possível obter a atribuição inequívoca de todos os sinais e determinar a estrutura dos compostos. Entretanto, a partir dos experimentos efetuados, já foi possível sugerir representações esquemáticas para os produtos intermediários e final.

As curvas TG apontaram que as amostras apresentam uma razoavelmente elevada estabilidade térmica até 200°C e as curvas DSC apresentaram a T_g localizada em temperaturas baixas (-37°C , -56°C e -59°C). Os resultados de luminescência sugerem futuras aplicações das amostras Geprop como matrizes para obtenção de materiais luminescentes.

Com base nos dados apresentados, sugere-se que os materiais obtidos são bons candidatos para aplicações óticas, além da possível utilização destes em baixas temperaturas.

Perspectivas futuras

Como perspectivas futuras, tem-se a possibilidade de aprofundamento do estudo estrutural destas amostras (iniciado principalmente pelas medidas de RMN realizadas durante o trabalho, mas que podem ser aprofundadas através de estudos relacionados à determinação de massa molar, por exemplo), do estudo das propriedades luminescentes (relacionado principalmente à solubilidade dos terras raras na matriz polimérica e de aumento da luminescência nestas amostras).

REFERÊNCIAS

- 1 CURRY, R. J. et al. Chalcogenide glass thin films and planar waveguides. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 9, p. 2451-2455, 2005.
- 2 NOVAK, J. et al. Evolution of the structure and properties of solution-based $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ thin films during heat treatment. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 3, p. 1250-1255, 2013.
- 3 WALDMANN, M. et al. Structural properties of solution processed $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ glass materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 34, p. 17848-17852, 2012.
- 4 MacLACHLAN, M. J. et al. Synthesis and crystal structure of delta- GeS_2 , the first germanium sulfide with an expanded framework structure. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 37, n. 15, p. 2076-2079, 1998.
- 5 MESSADDEQ, S. H. et al. Study of the photosensitivity of GeS binary glasses to 800nm femtosecond pulses. **Optics Express**, v. 20, n. 3, p. 2824-2831, 2012.
- 6 LISBOA FILHO, P. N. et al. Photo-induced effects in $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65}$ glasses studied by XPS and XAS. **Solid State Ionics**, v. 176, n. 15/16, p. 1403-1409, 2005.
- 7 GRILLANDA, S. et al. Exploiting photosensitive As_2S_3 chalcogenide glass in photonic integrated circuits. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON TRANSPARENT OPTICAL NETWORKS (ICTON), 14th, 2012, Coventry. **Proceedings...** Warsaw: National Institute of Telecommunications, 2012. Disponível em: <
<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=6254471>>. Acesso em: 28 jun. 2015.
- 8 SHTUTINA, S. et al. Photoinduced phenomena in spin-coated vitreous As_2S_3 and AsSe films. **Thin Solid Films**, v. 261, n. 1/2, p. 263-265, 1995.
- 9 MESSADDEQ, S. H. et al. Photoinduced effect in Ga-Ge-S based thin films. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 24, p. 8738-8744, 2006.
- 10 VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. Boston: Academic Press, 1994. 570 p.
- 11 STANIC, V. et al. Metal sulfide preparation from a sol-gel product and sulfur. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 105-107, 1997.
- 12 FERRARI, J. L. et al. Sol-gel preparation of near-infrared broadband emitting Er^{3+} -doped SiO_2 - Ta_2O_5 nanocomposite films. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 4, p. 1319-1324, 2010.
- 13 PISSETTI, F. L. et al. Phosphoric acid adsorbed on silica-ceria matrix obtained by sol-gel method: studies of local structure, texture and acid property. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 5, p. 976-983, 2007.

- 14 XU, J.; ALMEIDA, R. M. Preparation and characterization of germanium sulfide based sol-gel planar waveguides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 19, n. 1/3, p. 243-248, 2000.
- 15 SANGHERA, J. S. et al. Catalyzed gelation of amorphous sulphides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 256/257, n. 2, p. 31-35, 1999.
- 16 SEDDON, A. B.; HODGSON, S. N. B.; SCOTT, M. G. Sol-gel approach to preparing germanium disulfide. **Journal of Materials Science**, v. 26, n. 10, p. 2599-2602, 1991.
- 17 KALEBAILA, K. K.; GEORGIEV, D. G.; BROCK, S. L. Synthesis and characterization of germanium sulfide aerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 3, p. 232-240, 2006.
- 18 NAMNABAT, S. et al. Sulfur copolymers for IR optics. **SPIE Newsroom**, 2014. doi:10.1117/2.1201407.005508.
- 19 CARROLL, G. Polysulfides - nature's organic soluble sulfur. **Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements**, v. 95, n. 1/4, p. 517-518, 1994.
- 20 MUNCHBERG, U. et al. Polysulfides as biologically active ingredients of garlic. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 5, n. 10, p. 1505-1518, 2007.
- 21 LEE, T. C. P. **Properties and applications of elastomeric polysulfides**. 2nd ed. Shawbury: Rapra Technology, 1999. 104 p.
- 22 TORAY INDUSTRIES. **Thiokol**. Tokyo, 2014. Disponível em: <http://www.toray.jp/chemical/en/polymer/pol_002d.html>. Acesso em: 18 jan. 2015.
- 23 TORAY INDUSTRIES. **Thiokol® LP Liquid polysulfide polymer**. Prai, 2015. Disponível em: <http://www.toray.com.my/business/products/plastics/chemicals/che_013.html>. Acesso em: 18 jan. 2015.
- 24 NAIM, A.; USMANI, A. M. Polysulfide sealants and adhesives. In: PIZZI, A.; MITTAL, K. L. (Ed.). **Handbook of adhesive technology**. New York: Marcel Dekker, 2003. 1036 p.
- 25 TOBOLSKY, A. V. Polymeric sulfur and other polysulfide polymers. **American Scientist**, v. 52, n. 3, p. 358-364, 1964.
- 26 CADDY, M.; KEMP, T. J. Photoactive liquid polysulfides: preparation, characterisation, photocuring and potential applications. **European Polymer Journal**, v. 39, n. 3, p. 461-487, 2003.
- 27 AVIÕES BRASIL. **Selantes de alto desempenho: aplicações**. 2015. Disponível em: <<http://www.avioesbrasil.com.br/selante-aeronautico-PRC-3M-ac-240-selagem-taque-de-combustivel-de-aeronave.html>>. Acesso em: 18 jan. 2015.

- 28 USMANI, A. M. Chemistry and technology of polysulfide sealants. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 19, n. 2, p. 165-199, 1982.
- 29 MONTAUDO, G. et al. Thermal degradation processes in poly(xylylene sulfides) investigated by comparative direct pyrolysis MS and flash pyrolysis GC/MS experiments. **Macromolecules**, v. 29, n. 20, p. 6466-6474, 1996.
- 30 CATSIFF, E. H.; GILLIS, M. N.; GOBRAN, R. H. Poly(ethylene sulfide). II. Thermal degradation and stabilization. **Journal of Polymer Science. Part A-1: Polymer Chemistry**, v. 9, n. 5, p. 1271-1292, 1971.
- 31 KONG, Y. et al. The influence of processing aids on the properties of poly (arylene sulfide sulfone). **High Performance Polymers**, v. 26, n. 8, p. 914-921, 2014.
- 32 LAGE, L. G.; KAWANO, Y. Estudos sobre a cinética de decomposição térmica do poli(sulfeto de fenileno). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 4, p. 82-85, 1999.
- 33 MACALLUM, A. D. A dry synthesis of aromatic sulfides: phenylene sulfide resins. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 154-159, 1948.
- 34 KRICHELDORF, H. R.; NUYKEN, O.; SWIFT, G. **Handbook of polymer synthesis**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2005. 984 p.
- 35 TORAY INDUSTRIES. **Torelina® polyphenylene sulfide (PPS) resin**. Prai, 2015. Disponível em: <http://www.toray.com.my/business/products/plastics/plastics/pla_005.html>. Acesso em: 25 jun. 2015.
- 36 TORAY INDUSTRIES. **Torelina® PPS resin**. Tokyo, 2015. Disponível em: <<http://www.toray.jp/plastics/en/torelina/index.html>>. Acesso em: 18 jan. 2015.
- 37 SHODA, S. I. et al. Poly(germanium thiolate): a new class of organometallic polymers having a germanium-sulfur bond in the main chain. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 197, n. 8, p. 2437-2445, 1996.
- 38 KOBAYASHI, S. et al. New germanium-containing polymers via alternating copolymerization of a germylene with para-benzoquinone derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 4, p. 1625-1626, 1990.
- 39 KOBAYASHI, S.; IWATA, S.; HIRAISHI, M. Novel 2:1 periodic copolymers from cyclic germylens and p-benzoquinone derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, n. 13, p. 6047-6048, 1994.
- 40 KOBAYASHI, S. et al. Poly(germanium enolate) - a new class of polymer having a germanium enolate structure in the main chain. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 12, p. 4929-4931, 1992.
- 41 NELLIS, D. M. et al. A one-dimensional germanium sulfide polymer akin to the ionosilicates - synthesis and structural characterization of DPA-GS-8, $\text{Ge}_4\text{S}_9(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$. **Journal of the Chemical Society. Chemical Communications**, n. 5, p. 541-542, 1995

- 42 NAMNABAT, S. et al. Optical properties of sulfur copolymers for infrared applications. In: TABOR, C. E. (Ed.). **Organic photonic materials and devices XVI**. Bellingham: SPIE, 2014. (SPIE proceedings, v. 8983). doi:10.1117/12.2040771.
- 43 CHUNG, W. J. et al. The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials. **Nature Chemistry**, v. 5, n. 6, p. 518-524, 2013.
- 44 GRIEBEL, J. J. et al. New infrared transmitting material via inverse vulcanization of elemental sulfur to prepare high refractive index polymers. **Advanced Materials**, v. 26, n. 19, p. 3014-3018, 2014.
- 45 BINNEMANS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4283-4374, 2009.
- 46 CAIUT, J. M. A. et al. Luminescent multifunctional biocellulose membranes. In: MARTÍN-PALMA, R. J.; JEN, Y.-J.; MACKAY, T. G. (Ed.). **Nanostructured thin films IV**. Bellingham: SPIE, 2011. (SPIE proceedings, v. 8104). doi:10.1117/12.895418.
- 47 QUIRINO, W. G. et al. Electroluminescence of a device based on europium beta-diketonate with phosphine oxide complex. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 3, p. 927-931, 2006.
- 48 PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R.; STUCCHI, E. B. Eu^{3+} as a spectroscopic probe in phosphors based on spherical fine particle gadolinium compounds. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, n. 7, p. 785-790, 2001.
- 49 FELDMANN, C. et al. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application. **Advanced Functional Materials**, v. 13, n. 7, p. 511-516, 2003.
- 50 SERRA, O. A.; LIMA, J. F.; SOUSA FILHO, P. C. de. A luz e as terras raras. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p. 242-266, 2015.
- 51 COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. Chichester: Wiley, 2006. 253 p.
- 52 MORAIS, E. A. et al. Photoluminescence of Eu^{3+} ion in SnO_2 obtained by sol-gel. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 1, p. 345-349, 2008.
- 53 MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4^f-4^f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 889-895, 2003.
- 54 KASAP, S.; CAPPER, P. (Ed.). **Springer handbook of electronic and photonic materials**. Wurzburg: Springer, 2006. 1407 p.
- 55 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 232 p.
- 56 BUNZLI, J. C. G.; ELISEEVA, S. V. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 6, p. 824-842, 2010.

- 57 GOUVEIA-NETO, A. S. et al. Energy-transfer frequency upconversion in neodymium-sensitized praseodymium-doped $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ glass excited at 810 nm. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 394, n. 1/2, p. 24-27, 2005.
- 58 GONÇALVES, R. R. **Preparação e caracterização de filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos**. 2001. 303 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.
- 59 BECKER, P. C.; OLSSON, N. A.; SIMPSON, J. R. **Erbium-doped fiber amplifiers: fundamentals and technology**. San Diego: Academic Press, 1999. 460 p.
- 60 GUTIERREZ-HEREDIA, G. et al. Fully patterned and low temperature transparent ZnO-based inverters. **Thin Solid Films**, v. 545, n. 31, p. 458-461, 2013.
- 61 CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. 448 p.
- 62 GOBRAN, R. H.; LARSEN, R. Poly(ethylene sulfide). I. Unique seed polymerization technique-growth of "immortal" polymer. **Journal of Polymer Science. Part C: Polymer Symposia**, v. 31, n. 1, p. 77-86, 1970.
- 63 SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts**. 3rd ed. New York: Wiley, 2001. 347 p.
- 64 PACIFIC NORTHWEST NATIONAL LABORATORY. **Northwest-Infrared: vapor phase infrared spectral library**. Richland, 2014. Disponível em: <<https://secure2.pnl.gov/nsd/nsd.nsf/Welcome>>. Acesso em: 25 nov. 2014.
- 65 BEYLER, C. L.; HIRSCHLER, M. M. Thermal decomposition of polymers. In: DINENNO, P. J. **SFPE handbook of Fire Protection Engineering**. 4th ed. Quincy: National Fire Protection Association, 2008. Chap. 7, p. 1-110/1-131.
- 66 WRAGG, R. T. Thermal degradation of polyalkylene sulphides. **Journal of the Chemical Society B: Physical Organic**, v. 2, p. 404-408, 1970.
- 67 FITCH, R. M.; HELGESON, D. C. Preparation and thermal properties of organic polysulfide polymers with uniform repeating units. **Journal of Polymer Science. Part C: Polymer Symposia**, v. 22, n. 2, p. 1101-1115, 1969.
- 68 IBRAHIM, A. R. et al. Conversion of waste eggshells to mesoporous hydroxyapatite nanoparticles with high surface area. **Materials Letters**, v. 110, n. 1, p. 195-197, 2013.
- 69 SMALDONE, R. A. et al. Metal-organic frameworks from edible natural products. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 46, p. 8630-8634, 2010.
- 70 JIN, B. K. et al. Solution-based fabrication of germanium sulphide doped with or without Li ions for solid electrolyte applications. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 13, n. 1, p. S110-S113, 2012.

- 71 CATAURO, M.; LUCIANI, G.; LAUDISIO, G. Bulk and surface crystallization in SrO-doped germanium oxide glass. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, n. 14, p. 1199-1201, 1998.
- 72 CHEN, J. M.; YAN, N. Crystallization behavior of organo-nanoclay treated and untreated kraft fiber-HDPE composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 54, p. 180-187, 2013.
- 73 FOUAD, H.; ELLEITHY, R. High density polyethylene/graphite nano-composites for total hip joint replacements: processing and in vitro characterization. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 4, n. 7, p. 1376-1383, 2011.
- 74 SUNDARRAJAN, S.; GANESH, K.; SRINIVASAN, K. S. V. Synthesis, characterization, and reactivity ratio studies on new sulfide copolymers containing ethylbenzene units. **Polymer**, v. 44, n. 1, p. 61-71, 2003.
- 75 IKRAM, M.; POWELL, D. B. Infrared spectra of ethanedithiol and dimercaptodiethyl sulphide and their metal complexes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 28, n. 1, p. 59-64, 1972.
- 76 LAKARD, B.; HERLEM, G.; FAHYS, B. Electrochemical polymerization of 1,2-ethanedithiol as a new way to synthesize polyethylenedisulfide. **Polymer**, v. 49, n. 7, p. 1743-1747, 2008.
- 77 MICOULAUT, M.; CORMIER, L.; HENDERSON, G. S. The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, n. 45, p. R753-R784, 2006.
- 78 HEO, J.; YOON, J. M.; RYOU, S. Y. Raman spectroscopic analysis on the solubility mechanism of La³⁺ in GeS₂-Ca₂S₃ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 238, n. 1/2, p. 115-123, 1998.
- 79 WARD, A. T. Raman spectroscopy of sulfur-sulfur-selenium and sulfur-arsenic mixtures. **Journal of Physical Chemistry**, v. 72, n. 12, p. 4133-4139, 1968.
- 80 AGGARWAL, R. L.; FARRAR, L. W.; POLLA, D. L. Measurement of the absolute Raman scattering cross sections of sulfur and the standoff Raman detection of a 6-mm-thick sulfur specimen at 1500 m. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n. 3, p. 461-464, 2011.
- 81 REPARAZ, J. S. et al. Probing local strain and composition in Ge nanowires by means of tip-enhanced Raman scattering. **Nanotechnology**, v. 24, n. 18, p. 185704-185710, 2013.
- 82 LIU, J. L. et al. Raman scattering from a self-organized Ge dot superlattice. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 13, p. 1863-1865, 1999.
- 83 HUANG, C. C.; HEWAK, D. W.; BADDING, J. V. Deposition and characterization of germanium sulphide glass planar waveguides. **Optics Express**, v. 12, n. 11, p. 2501-2506, 2004.

- 84 MATELESHKO, N.; MITSA, V.; HOLOMB, R. Structural studies of technologically modified GeS₂ glasses and film. **Physica B: Condensed Matter**, v. 349, n. 1/4, p. 30-34, 2004.
- 85 Mendes, A.C. et al. Raman spectroscopy analysis of structural photoinduced changes in GeS²⁺ Ga₂O₃ thin films. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 6, p. 1411-1415, 2010.
- 86 LEDEMI, Y. et al. Influence of Ga incorporation on photoinduced phenomena in Ge-S based glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 37/42, p. 1884-1889, 2009.
- 87 MUSGRAVES, J. D. et al. Comparison of the optical, thermal and structural properties of Ge-Sb-S thin films deposited using thermal evaporation and pulsed laser deposition techniques. **Acta Materialia**, v. 59, n. 12, p. 5032-5039, 2011.
- 88 LUCOVSKY, G. et al. Structural interpretation of the infrared and Raman spectra of glasses in the alloy system Ge_{1-x}S_x. **Physical Review B**, v. 10, n. 12, p. 5134-5146, 1974.
- 89 PAVIA, D. L. et al. **Introduction to spectroscopy**. 4th ed. Belmont: Cengage Learning, 2009. 745 p.
- 90 SIGMA ALDRICH. [NMR data for 1,3-propanedithiol]. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR011270.PDF>>. Acesso em: 18 fev. 2015.
- 91 PRETSCH, E.; BUHLMANN, P.; BADERTSCHER, M. **Structure determination of organic compounds**: tables of spectral data. 4th ed. Berlin: Springer, 2009. 433 p.
- 92 MORINAGA, H. et al. Anionic grafting polymerization of propylene sulfide onto human hair in water. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 44, n. 12, p. 3778-3786, 2006.
- 93 RAMAKRISHNAN, L.; SIVAPRAKASAM, K. Synthesis, characterization, thermal degradation, and comparative chain dynamics studies of weak-link polysulfide polymers. **Journal of Polymer Research**, v. 16, n. 6, p. 623-635, 2009.
- 94 TEODORESCU, M. et al. Free radical polymerization of vinyl acetate in the presence of liquid polysulfides. **Reactive and Functional Polymers**, v. 70, n. 7, p. 419-425, 2010.
- 95 JEANMAIRE, D. et al. Chemical specificity in REDOX-responsive materials: the diverse effects of different Reactive Oxygen Species (ROS) on polysulfide nanoparticles. **Polymer Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 1393-1404, 2014.
- 96 CHAUHAN, N. P. S. Structural and thermal characterization of macro-branched functional terpolymer containing 8-hydroxyquinoline moieties with enhancing biocidal properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 1014-1023, 2013.
- 97 VIZZOTTO, L. **Estudo e aplicações das técnicas de RMN HR-MAS e DOSY em plantas e extratos de plantas da ordem rutales**. 2004. 107 f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

- 98 HOLYCROSS, D. R.; CHAI, M. H. Comprehensive NMR studies of the structures and properties of PEI polymers. **Macromolecules**, v. 46, n. 17, p. 6891-6897, 2013.
- 99 NOVOA-CARBALLAL, R. et al. NMR methods for unravelling the spectra of complex mixtures. **Natural Product Reports**, v. 28, n. 1, p. 78-98, 2011.
- 100 AKBEY, Ü.; ROSSUM, B.-J. V.; OSCHKINAT, H. Practical aspects of high-sensitivity multidimensional ^{13}C MAS NMR spectroscopy of perdeuterated proteins. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 217, p. 77-85, 2012.
- 101 IVANOVA, I. I. et al. ^{13}C MAS NMR mechanistic study of the initial stages of propane activation over H-ZSM-5 zeolite. **Topics in Catalysis**, v. 6, n. 1/4, p. 49-59, 1998.
- 102 LIAN, L.-Y. NMR studies of weak protein–protein interactions. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 71, p. 59-72, 2013.
- 103 SASTRI, V. S. et al. **Modern aspects of rare earths and their complexes**. Amsterdam: Elsevier, 2003. 1006 p.
- 104 CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . **The Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 10, p. 4424-4442, 1968.
- 105 CHAI, G. et al. Phase transformation and intense 2.7 μm emission from Er^{3+} doped YF_3/YOF submicron-crystals. **Scientific Reports**, v. 3, 2013. doi:10.1038/srep01598.
- 106 TRONTO, J. et al. Visible and near-infrared luminescent Eu^{3+} or Er^{3+} doped laponite-derived xerogels and thick films: structural and spectroscopic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 1, p. 71-77, 2009.
- 107 GUIMOND, Y. et al. Optical properties of antimony-stabilised sulphide glasses doped with Dy^{3+} and Er^{3+} ions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 256/257, n. 2, p. 378-382, 1999.
- 108 SONG, L. et al. Synthesis and optical properties a new fluorinated erbium complex/polymer composite material. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 473, n. 1/2, p. 201-205, 2009.
- 109 VILA, L. D. et al. Spectroscopic properties of Er^{3+} in oxysulfide glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, n. 1/2, p. 226-230, 2002.
- 110 POLMAN, A. Exciting erbium-doped planar optical amplifier materials. In: JIANG, S. (Ed.). **Rare-earth-doped materials and devices IV**. Bellingham: SPIE, 2000. (SPIE proceedings, v. 3942). doi:10.1117/12.382844.
- 111 SLOOFF, L. H. et al. Rare-earth doped polymers for planar optical amplifiers. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 7, p. 3955-3980, 2002.