

Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro



**Síntese e Caracterização
de Materiais Nanohíbridos Orgânicos/Inorgânicos
Multifuncionais Obtidos pelo Processo Sol-gel**

Sílvia Cristina Cláudio Nunes

2008

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, de acordo com o disposto no Decreto-lei 291/92, de 13 de Outubro.

Ao Luís

Pelo seu amor e apoio

ÍNDICE GERAL

Índice Geral	i
Agradecimentos :	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Siglas e Abreviaturas	xi

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO	1
1.1 Híbridos Orgânicos - Inorgânicos	2
1.1.1 Classificação dos Híbridos O-I	3
1.1.2 Monómeros O-I	6
1.1.3 Estratégias gerais para o design de híbridos funcionais	7
1.2 Processo Sol-Gel	10
1.2.1 Introdução	10
1.2.2 Etapas de hidrólise e de condensação de precursores oxo-metálicos	11
1.2.2.1 Factores que influenciam a hidrólise e a condensação	13
1.2.2.1.1 pH	13
1.2.2.1.2 Natureza e Concentração do Catalisador	15
1.2.2.1.3 Razão molar H ₂ O/Si	17
1.2.2.1.4 Solvente	18
1.3 Auto-organização e nanomateriais	19
1.3.1 Introdução	19
1.3.2 Genealogia dos materiais auto-organizados	19
1.3.3 Área da Nanoquímica	20
1.3.4 Interações intermoleculares e reconhecimento molecular	21
1.4 Aplicações dos híbridos O-I	23
1.4.1 Materiais híbridos para revestimentos de protecção e decorativos	23
1.4.2 Biomateriais	26
1.4.3 Aplicações dentárias	26

1.4.4 Baterias do estado sólido	27
1.4.5 Aplicações ópticas.....	28
1.5 Organização da Tese	30
1.6 Referências	31

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	37
2.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	38
2.1.1 RMN de estado líquido.....	39
2.1.2 RMN de estado sólido	41
2.2 Análise Térmica	42
2.2.1 Calorimetria Diferencial de Varrimento	43
2.2.2 Análise Termogravimétrica	45
2.3 Difracção de Raios-X	46
2.4 Microscopia Electrónica	49
2.4.1 Microscopia electrónica de varrimento (SEM)	49
2.4.2 Microscopia electrónica de transmissão (TEM)	50
2.5 Espectroscopia de Infravermelho	51
2.6 Espectroscopia de Raman	53
2.7 Espectroscopia de Impedância Complexa	56
2.8 Fotoluminescência e Absorção	58
2.9 Referências	63

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL	65
3.1 Materiais.....	65
3.2 Descrição das Sínteses	67
3.2.1 Síntese da Matriz Híbrida di-Ureasil	67
3.2.2 Síntese dos Materiais Híbridos Amidosils.....	72

3.2.2.1	Processo Sol-Gel Convencional.....	72
3.2.2.2	Síntese dos Materiais Híbridos Amidosils Dopados.....	76
3.2.2.3	Processo Sol-Gel com Catálise Ácida Hidrolítica.....	76
3.2.3	Síntese da Rede Híbrida d-PCL(530)/siloxano.....	78
3.3	Descrição das técnicas experimentais	82
3.4	Referências.....	91

CAPÍTULO 4

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....		93
4.1	Híbridos di-Ureasils	93
4.1.1	Matriz híbrida d-U(2000)	93
4.1.2	Matriz híbrida d-U(900).....	96
4.1.3	Matriz híbrida d-U(2000) dopada com sais de triflato	97
4.1.3.1	Propriedades estruturais, morfológicas e térmicas	97
4.1.3.2	Propriedades electroquímicas	109
4.1.3.3	Estudo das propriedades luminescentes	122
4.1.3.4	Estudo espectroscópico dos ambientes catiónico e aniónico	123
4.1.3.4.1	Estudo da coordenação do catião às cadeias poliméricas de POE	124
4.1.3.4.2	Interação dos nós de ligação ureia/catião	132
4.1.3.4.3	Interação catião/anião	143
4.1.4	Matriz Híbrida di-ureasil dopada com outros sais de lítio	161
4.1.4.1	Perclorato de lítio	161
4.1.4.1.1	Análise Estrutural	161
4.1.4.1.2	Análise do ambiente catiónico/aniónico	165
4.1.4.1.2.1	Interação catião/anião	166
4.1.4.1.2.2	Interação catião/amida	181
4.1.4.2	Trifluorosulfonimida de lítio	184
4.1.4.2.1	Interação catião/polímero	185
4.1.4.2.2	Interações catião/nó de ligação ureia.....	188
4.1.4.2.3	Interações catião/anião.....	191
4.2	Híbridos amidosils	195
4.2.1	Híbridos di-amidosils e mono-amidosils não dopados.....	195
4.2.1.1	Estrutura, morfologia e propriedades térmicas.....	197
4.2.1.2	Análise das conformações das cadeias	209
4.2.1.2.1	Efeito do comprimento de cadeia	209

4.2.1.2.2 Ligações de hidrogénio	217
4.2.1.3 Estudo das propriedades luminescentes	225
4.2.2 Materiais híbridos di-amidosils dopados	230
4.2.2.1 Propriedades estruturais e térmicas	230
4.2.2.2 Análise do ambiente catiónico/aniónico	232
4.2.2.2.1 Conformações das cadeias poliméricas e o grau de ordem	233
4.2.2.2.2 Interações Y^{x+} /amida e ligações de hidrogénio	235
4.2.2.2.3 Interações $Y^{x+}/CF_3SO_3^-$	239
4.2.2.3 Estudo das propriedades luminescentes do d-A(8) _n Eu(CF ₃ SO ₃) ₃	243
4.2.3 Materiais híbridos mono-amidosils dopados	244
4.2.3.1 Propriedades estruturais e térmicas	244
4.2.3.2 Estudo da coordenação	253
4.2.3.2.1 Conformações das cadeias poliméricas e estado de desordem	253
4.2.3.2.2 Interações catião/nó de ligação amida e ligações de hidrogénio	255
4.2.3.2.3 Interações catião/anião	259
4.2.3.2.4 Propriedades fotoluminescentes do m-A(14) _n Eu(CF ₃ SO ₃) ₃	263
4.3 Híbridos di-(ε-Policaprolactona)(PCL)(530)/siloxano	264
4.3.1 Rede híbrida d-PCL(530)/siloxano	264
4.3.2 PCL(530)/siloxano dopado com triflato de lítio	268
4.3.2.1 Estrutura e morfologia	268
4.3.2.2 Condutividade iónica	271
4.3.2.3 Análise da microestrutura	273
4.3.2.4 Análise espectroscópica dos ambientes aniónico e catiónico	274
4.3.2.4.1 Interações catião/nó de ligação uretano e catião/polímero	274
4.3.2.4.2 Interações catião/anião	278
4.3.3 PCL(530)/siloxano dopado com triflato de európio	281
4.3.3.1 Estrutura e Morfologia	281
4.3.3.2 Análise espectroscópica dos ambientes aniónico e catiónico	283
4.3.3.2.1 Interações catião/ nó de ligação uretano	283
4.3.3.2.2 Interações catião/anião	284
4.3.3.2.3 Propriedades fotoluminescentes do sistema híbrido	285
4.3 Referências	286
CAPÍTULO 5	
CONCLUSÃO	295
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	301

AGRADECIMENTOS

Este espaço é dedicado àqueles que deram a sua contribuição para que esta dissertação fosse realizada. A todos eles deixo aqui o meu agradecimento sincero.

Em primeiro lugar agradeço à Prof. Doutora Verónica de Zea Bermudez a forma como orientou o meu trabalho. As notas dominantes da sua orientação, das suas recomendações e a cordialidade e disponibilidade com que sempre me recebeu. Estou grato pela liberdade de acção que me permitiu, que foi decisiva para que este trabalho contribuisse para o meu desenvolvimento pessoal, e por último pelo entusiasmo, apoio, exemplo e optimismo transmitidos durante o trabalho de investigação.

Agradeço aos Professores Michael Smith e Maria Manuela Silva e à Dra. Paula Barbosa, do Departamento de Química da Universidade do Minho, pela sua disponibilidade na realização das medidas de condutividade iónica e análises térmicas, bem como a simpatia, uma colaboração positiva e apoio nas discussões e interpretações dos resultados de condutividade e ao modo como me receberam aquando da visita em Braga.

Ao Doutor Enrique Morales do Instituto de Ciencia y Tecnologia de Polímeros (CSIC), 28006 Madrid, Espanha, pelas medidas de voltametria cíclica e análises térmicas, bem como a simpatia e disponibilidade na interpretação dos respectivos resultados.

Estou profundamente agradecida aos Professores Rute Sá Ferreira e Luís Dias Carlos, ao Dr. Nuno João Silva e à Dra Sónia Nobre, do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, pelas medidas de difractogramas de raios-X, microscopia electrónica de varrimento e as medidas de espectroscopia de fotoluminescência e a sua interpretação, bem como o apoio, a colaboração construtiva, os conselhos, a simpatia, entusiasmo e discussões assíduas durante o trabalho de investigação

Gostaria também agradecer ao Professor João Rocha, do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, a disponibilidade da realização dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear do estado sólido.

Gostaria ainda de agradecer ao Doutor Denis Ostrovskii, do Department of Applied Physics da Chalmers University of Technology em Gotemburgo, Suécia, pela realização de muitos espectros de Infravermelho e de Raman, bem como a sua disponibilidade, simpatia e apoio nas discussões. Agradeço igualmente ao Professor Per Jacobson, Director deste departamento, o acolhimento e a disponibilidade dos recursos existentes e o apoio financeiro durante a minha estadia.

Deixo também uma palavra de agradecimento ao Professor Pedro Tavares, do Departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, pelos dados de difracção de Raios-X e Microscopia electrónica de Transmissão, bem como a sua simpatia e a sua disponibilidade na interpretação dos respectivos resultados.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia agradeço a atribuição da bolsa de doutoramento e os subsídios para deslocação e conferências. Também quero agradecer à Fundação Calouste Gulbenkian a atribuição da bolsa para a deslocação à Suécia que me permitiu estagiar no Department of Applied Physics da Chalmers University of Technology (Gotemburgo).

Agradeço, aos meus colegas de laboratório e de grupo, nomeadamente à D. Paula Passos de Almeida, Sr. Alfredo Duarte, Prof. Cristina Gonçalves, Dra. Mariana Fernandes, Dra. Adelaide Salvador e Dr. Artur Bento, pelo apoio, pelos bons momentos, simpatia e colaboração durante o trabalho de investigação.

Gostaria também deixar um agradecimento especial aos professores e funcionários do Departamento de Química, pelo acolhimento, simpatia e apoio prestados durante a minha estadia na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

Finalmente, gostaria de agradecer à minha família, em especial ao Luís, pelo apoio e compreensão que têm tido durante a investigação e aquando da elaboração desta tese.

Um muito obrigado a todos.

RESUMO

O trabalho de doutoramento envolveu a síntese e caracterização de sistemas híbridos orgânico-inorgânicos de classe II inovadores, pelo processo sol-gel convencional a baixa temperatura, e em condições ácidas hidrolíticas e a temperaturas elevadas. Os materiais híbridos analisados foram englobados em três sub-classes. Na primeira sub-classe encontra-se a rede híbrida di-ureasils, a qual é composta por cadeias de polioxietileno de diferentes comprimentos ligadas covalentemente a uma rede siliciosa através de grupos ureia. Os materiais híbridos di-amidosils e mono-amidosils constituem outra sub-classe, sendo baseados numa rede siliciosa e em cadeias de polietileno de diferentes comprimentos, sendo a ligação entre os dois componentes através de nós de ligação de tipo amida. Por último, investigou-se a rede híbrida di-poli(ϵ -caprolactona)(530)/siloxano, baseado numa rede siliciosa e em cadeias de poli(ϵ -caprolactona), sendo a ligação entre os componentes inorgânico e orgânico efectuada através de nós de ligação de tipo uretano.

Foi possível observar que os materiais di-ureasils dopados apresentam condutividades moderadas a elevadas. O comportamento mais interessante de referir foi detectado no sistema di-ureasil d-U(2000)_nKCF₃SO₃. Este material foi testado com sucesso num dispositivo electrocrómico, apresentando uma boa estabilidade electroquímica e efeito memória, sendo deste modo um candidato promissor para aplicação em “janelas inteligentes”. Para os presentes materiais híbridos dopados foi realizada uma análise espectroscópica profunda com o objectivo de determinar as espécies iónicas responsáveis pelo máximo de condutividade iónica, tendo-se concluído que aniões “livres” e iões fracamente coordenados são os principais responsáveis pela condução. Esta análise permitiu também descrever em detalhe as interações catião/polímero e catião/ureia.

Relativamente aos materiais híbridos amidosils, constatou-se que o comprimento das cadeias metilénicas e as condições experimentais de síntese utilizadas representam factores importantes na organização estrutural dos híbridos. O material híbrido mono-amidosil m-A(14) apresenta uma supraestrutura lamelar bicamada de elevada organização, cuja luminescência exhibe um efeito memória termicamente activado, além de apresentar uma natureza nanoscópica totalmente invulgar. Foi possível constatar a possibilidade de funcionalizar esta rede híbrida através da dopagem com catiões, observando-se que a presença de iões K⁺, Mg²⁺ e Eu³⁺ conduz, para além da formação da fase cristalina lamelar formada no m-A(14), ao crescimento de uma nova fase cristalina, também lamelar, de maior grau de ordem e com menor distância interlamelar que esta. Concluiu-se igualmente que, através de alteração das condições experimentais do processo sol-gel, foi possível transformar um material amorfo (m-A(8)) num material hierarquicamente organizado, tal como o híbrido m-A(14).

A síntese do sistema híbrido di-poli(ϵ -caprolactona)(530)/siloxano permitiu desenvolver um material biodegradável com potencial para as áreas de electroquímica do estado sólido.

ABSTRACT

The present work involved the characterization of innovative class II organic-inorganic hybrid systems, synthesized by the conventional sol-gel process at low temperature, in hydrolytic acid conditions and high temperatures. The hybrid materials investigated belong to three sub-classes. The first sub-class includes the di-ureasils, which are composed of poly(oxyethylene) chains with variable length bonded covalently to a siliceous framework by means of urea cross-links. The di-amidosil and mono-amidosil hybrids which represent another sub-class, are composed of a siliceous framework and polyethylene chains with different length bonded by means of amide cross-links. The last sub-class of hybrids investigated was the d-poly(ϵ -caprolactone)(530)/siloxano hybrid, based on a siliceous framework and poly(ϵ -caprolactone) (PCL) chains linked by means of urethane cross-links.

The doped-di-ureasils hybrids exhibit moderate to high levels of ionic conductivity. The most interesting behaviour worth referring was detected in the d-U(2000)_nKCF₃SO₃ di-ureasil hybrid. This material was tested with success as electrolyte in an electrochromic device, which exhibits good electrochemical stability, memory effect and may therefore be of interest for application in "smart windows". For these doped-di-ureasils hybrid materials a FT-IR and FT-Raman spectroscopic study was carried out with the aim of determining the main charge carriers of the sample that corresponds to conductivity maximum. Through this analysis we concluded that "free" anions and weakly coordinated anions, detected in all the samples examined, were the main species responsible for the ionic conductivity. This analysis also allowed us to analyse in-depth the following interactions: cation/polymer and cation/urea.

In the case of the amidosil hybrid materials, we conclude that the length of the methylene chains and the experimental conditions used in the synthetic procedure represent important factors in the structural organization of the hybrids. The highly organized bilayer mono-amidosil hybrid m-A(14) suprastructure exhibits a thermally-actuated photoluminescence memory effect and presents unique nanoscopic photoluminescence sensitivity. It was possible to functionalize this hybrid network through the incorporation of cations. The presence of K⁺, Mg²⁺ and Eu³⁺ ions in the m-A(14) hybrid material induced the growth of a new crystalline phase, also lamellar, of larger order degree and with smaller interlamellar distance than that of the m-A(14) mono-amidosil. Another conclusion worth reporting is the possibility of transforming an amorphous material (m-A(8)) into a hierarchically-structured organized bilayer as in the case of the hybrid m-A(14), through the alterations of the experimental conditions.

The synthesis of the d-poly(ϵ -caprolactone)(530)/siloxane hybrid material allowed us to develop a biodegradable material with foreseen applications in the domain of solid-state electrochemistry.

SIGLAS E ABREVIATURAS

Sigla	Significado
ATG	análise termogravimétrica
ATM	análise térmica mecânica
CE	carbonato de etileno
c	grau de policondensação
CH ₂	grupo metileno
CH ₃	metilo
c.d.o.	comprimento de onda
CF ₃ SO ₃	trifluorometanosulfato ou triflato
CP	cross polarization
CP	carbonato de propileno
D-A	dador-aceitador
DMF	dimetilformamida
DSC	calorimetria diferencial de varrimento
f	fraca
F	forte
H	hidrónio
lma	largura a meia altura
MAS	magic-angle spinning
Mg(ClO ₄) ₂	perclorato de magnésio
MgCl ₂	cloreto de magnésio
m	média
o	ombro
O-I	orgânico-inorgânico
OH-	hidroxilo
ONL	óptica não-linear
PCL	Poli(ε-caprolactona)
PMMA	poli(metilmetacrilato)
PAN	poliacrilonitrilo
PEGDME	poli(etileno glicol)dimetil eter
PEG	polietilenoglicol
pHEMA	poli(2-hidroxiethylmetacrilato)
POE	polioxi-etileno
ppm	partes por milhão

Sigla	Significado
PV	fotovoltaicas
PVDF	fluoreto de polivinilideno
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAXS	Espalhamento de raios-X a baixos ângulos
SEM	microscopia electrónica de varrimento
TiO ₂	dióxido de titânio
TEOS	tetraetilortosilicato
THF	tetrahidrofurano
TFSI	trifluorometanosulfonimida
TMS	tetrametilsilano
TEM	microscopia Electrónica de Transmissão
u.a.	unidades arbitrárias
XRD	difracção de raios-X
WAXS	espalhamento de raios-X de elevados ângulos
δ	deslocamento químico
ϕ	rendimento quântico

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos recentes e o desejo de novas funcionalidades originaram uma enorme procura de novos materiais. Muitos dos materiais conhecidos, tais como os metais, os cerâmicos ou os plásticos, não satisfazem todos os objectivos tecnológicos para as novas aplicações.

A combinação à escala nanométrica de componentes inorgânicos e orgânicos ou bioactivos num único material levou ao desenvolvimento de uma nova área na ciência dos materiais. Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos tornaram-se uma ampla classe de materiais multifuncionais nanoestruturados inovadores com determinadas propriedades, devido à sua grande versatilidade e potencialidade, associada ao seu carácter multidisciplinar, que requer a associação de investigadores de diferentes domínios. A expectativa de expansão desta área do conhecimento é ilimitada, devido às infinitas possibilidades de combinação dos componentes e às novas aplicações que surgiram desses estudos. O principal procedimento de síntese de tais materiais é o método sol-gel.

1.1 Híbridos Orgânicos - Inorgânicos

Apesar de não se conhecer ao certo quando teve lugar o nascimento dos materiais híbridos, é claro que a mistura de componentes orgânicos e inorgânicos foi levada a cabo por acidente. Um dos mais antigos materiais constituído de componentes orgânicos e inorgânicos é a tinta, obtida por adição de pigmentos inorgânicos ou corantes a misturas orgânicas. Embora produzidas há milhares de anos, nunca o termo "*híbrido orgânico-inorgânico*" foi mencionado [1]. Deste modo, os materiais híbridos não foram inventados na última década, mas sim desenvolvidos há muito tempo. No entanto, foi só no final do séc. XX e início do séc. XXI que os investigadores científicos se dedicaram à sua produção, provavelmente devido à disponibilidade de novas técnicas físico-químicas.

Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos (O-I) [2] são definidos como nanocompósitos com componentes orgânicos e inorgânicos intimamente ligados.

As propriedades de um material híbrido não são apenas a soma das contribuições individuais dos seus constituintes; existe uma sinergia que depende também da natureza química e do tamanho dos segmentos orgânicos e inorgânicos e da morfologia dos correspondentes domínios (Tabela 1.1). As combinações possíveis de componentes neste campo permite desenvolver um número ilimitado de materiais com um largo espectro de propriedades.

Tabela 1.1 - Comparação das principais propriedades dos materiais inorgânicos e orgânicos ³

Propriedades	Polímeros orgânicos	Inorgânicos (SiO ₂ , metais de transição óxidos)
Natureza de ligações	Covalentes (C-C, van der Waals, ligações de hidrogénio)	Iónicas ou ionocovalentes
Temperatura de transição vítrea (T _v)	Baixa (-120°C a 200°C)	Elevada (>>200°C)
Estabilidade térmica	Baixa (<350°C a 450°C)	Elevada >>100°C
Propriedades mecânicas	Elasticidade Maleabilidade Carácter elastómero	Rigidez Robustez Fragilidade
Processabilidade	Elevada (moldagem, formação de filmes, controlo da viscosidade)	Baixa para pós Elevada para revestimentos sol-gel (similar aos polímeros)
Densidade	0.9-1.2	2.0-4.0
Índice de refração	1.2-1.6	1.15-2.7
Propriedades electrónicas	Isoladores Propriedades redox	Isoladores a semicondutores
Permeabilidade a gases	± Permeável	Baixa
Hidrofobicidade	Hidrofóbica	Hidrofílica

Os materiais híbridos O-I apresentam inúmeras vantagens: são flexíveis, apresentam uma pureza controlada, uma vez que são obtidos a partir de precursores puros; facilmente moldados, apresentam boas propriedades mecânicas, excelentes qualidades ópticas e permitem encapsular quantidades consideráveis de centros emissores (corantes orgânicos ou cromóforos inorgânicos), os quais são protegidos pela matriz hospedeira O-I.

1.1.1 Classificação dos Híbridos O-I

A estrutura, o grau de ordem e as propriedades gerais dos nanosistemas híbridos O-I dependem, não só das características químicas dos componentes orgânico e inorgânico, mas também da interacção que se estabelece entre ambos. De facto, os factores mais importantes que regem a arquitectura dos materiais híbridos são a natureza, a extensão e a acessibilidade das interfaces interiores. Com base no tipo de ligações formadas entre os componentes é possível dividir a grande classe dos materiais híbridos O-I em duas subclasses distintas, usualmente designadas por *Classe I* e *Classe II* [1,2].

A **Classe I** inclui todos os sistemas híbridos nos quais os dois componentes se ligam unicamente através de interacções fracas, tais como as ligações de tipo van der Waals, as ligações de hidrogénio ou ainda forças electrostáticas. Os materiais híbridos O-I da *classe I* podem ser preparados por diferentes processos sintéticos:

A) Os componentes orgânicos (corantes, catalisadores, etc.) podem ser imobilizados numa rede inorgânica, basicamente pela mistura homogénea de soluções destas moléculas, com precursores inorgânicos da rede, num solvente comum. Durante o processo de policondensação do precursor inorgânico, as moléculas orgânicas ficam aleatoriamente dispersas, e no ponto de gelificação, ficam aprisionadas nos interstícios da rede inorgânica, permanecendo neles após a remoção do solvente, conforme ilustrado na Fig. 1.1. Outra alternativa para se obterem híbridos aplicando o mesmo conceito, é imergir um xerogel inorgânico numa solução de moléculas orgânicas [1]. Após a remoção do solvente, estas moléculas também ficam confinadas na rede inorgânica.

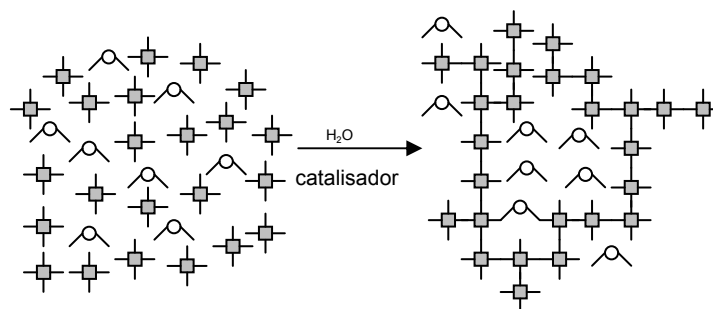


Fig. 1.1- Moléculas orgânicas (\sim) imobilizadas numa rede inorgânica (\square) preparadas via sol-gel a partir de precursores inorgânicos (\square)

B) Monómeros orgânicos podem ser embebidos nos poros de uma matriz inorgânica e então sofrer polimerização iniciada por radiação UV, por aquecimento ou por iniciadores de polimerização [4,5]. O polímero resultante fica entrelaçado à rede inorgânica, gerando uma rede polimérica semi-interpenetrada O-I conforme apresentado na Fig. 1.2.

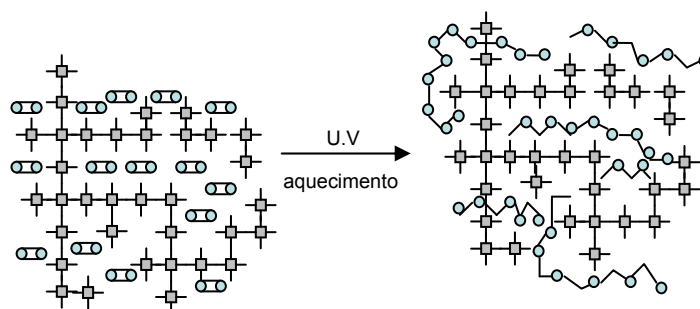


Fig. 1.2 – Monómeros orgânicos (\circ) embebidos numa matriz inorgânica (\square) polimerizam, gerando o correspondente polímero (\circ)

C) Formação simultânea de duas redes independentes, a partir de precursores orgânicos e inorgânicos, adequadamente funcionalizados, sem ligação química entre as fases, conforme mostra a Fig. 1.3. Neste caso, o produto pode ser descrito como uma verdadeira rede polimérica interpenetrada [6].

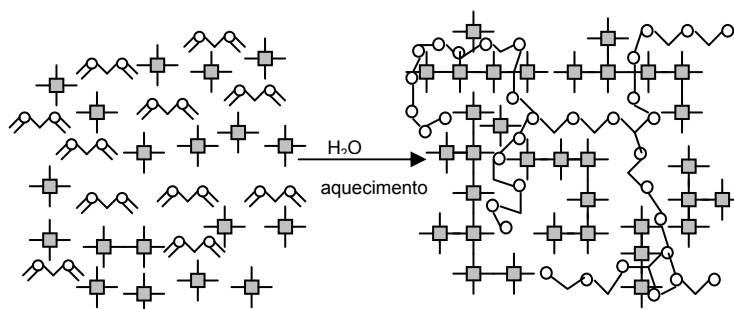


Fig. 1.3 - Formação simultânea de duas redes a partir de monómeros orgânicos (\sim) e precursores inorgânicos (\square).

O Azul Maia é considerado como o primeiro híbrido O-I da *classe I* produzido pelo Homem (sec. VIII) (Fig. 1.4) [2,7], caracterizado por cores azuis luminosas que tinham sido preservadas milagrosamente ao longo de séculos. O Azul Maia é composto por moléculas de índigo natural encapsuladas em canais de um mineral de argila conhecidos por *palygorskite*. Este material combina a cor do pigmento orgânico com a resistência do esqueleto inorgânico, exibindo propriedades e desempenho que excedem largamente os resultantes da mistura simples de seus componentes.



Fig. 1.4 – Fresco de Guerreiro Maia de Bonampak (o México) ampliado por computador [7].

Trata-se de um pigmento muito robusto, tendo resistido mais de doze séculos a um ambiente agreste. Para além de resistir também à biodegradação, possui uma estabilidade sem precedente quando exposto a ácidos, a bases e a solventes orgânicos.

b) **Classe II** A classe II reúne todos os híbridos em que os componentes orgânico e inorgânico se ligam entre si por intermédio de ligações químicas fortes (covalentes, iono-covalentes ou ligações ácido-base), conforme esquematizado na

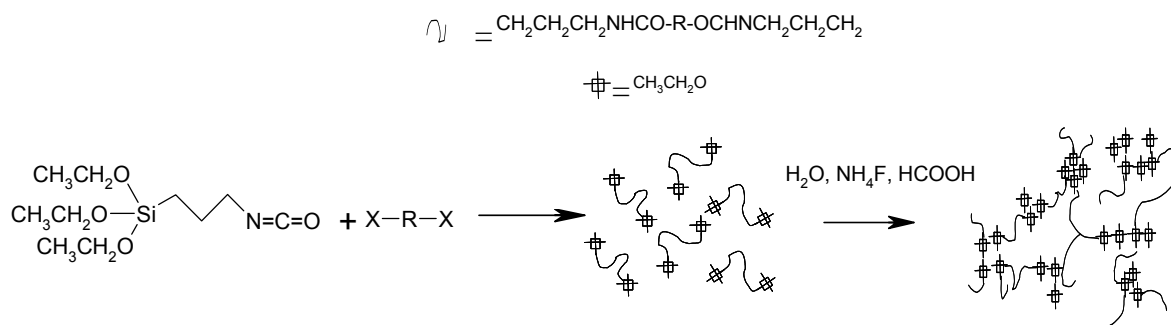


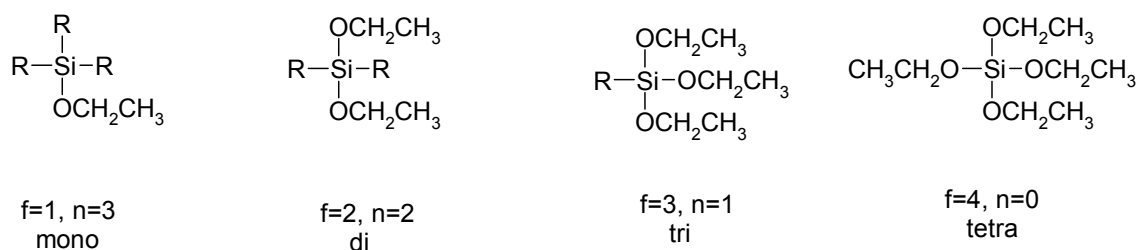
Fig. 1.5 - Material híbrido O-I com ligações covalentes entre as fases.

Como já foi referido, o tipo de interacções entre os dois componentes influencia as propriedades finais dos materiais. Fracas interacções são, por exemplo, preferenciais quando a mobilização de um componente noutro é requerida para uma propriedade desejada. É o caso dos polímeros condutores, onde o ião inorgânico (normalmente o Li^+) tem que migrar pela matriz polimérica. No entanto, neste caso podem ocorrer mudanças no material (fenómenos dinâmicos), tais como, agregação, separação de fases ou lixiviação de um dos componentes. Este tipo de fenómeno pode ser evitado, se as ligações fortes, tais como ligações covalentes, estiverem presentes.

1.1.2 Monómeros O-I

Os monómeros O-I são moléculas que contêm um metal como, por exemplo o silício que está ligado a grupos alcóxilo reactivos e/ou outros grupos orgânicos. Existem dois tipos de monómeros: *Silicatos Organicamente Modificados* (e.g., tetraetilortosilicato, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ou TEOS) e *Silsesquioxanos* $\text{X}_3\text{Si}-\text{R}'-\text{SiX}_3$ (em que R' é um componente orgânico, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OR}$ sendo R um grupo alquilo). Estes dois tipos de monómeros são tipicamente usados na síntese de materiais com porosidade controlada. No primeiro tipo de monómeros, as modificações orgânicas podem ocorrer em qualquer dos grupos alcóxilos reactivos, tal como mostrado no Esquema 1.1. O n representa o número de grupos orgânicos ligados ao átomo de silício e f representa o número de grupos alcóxilo reactivos ligados ao silício. Além disso, estes monómeros podem também ser utilizados na formação de esqueletos a três dimensões (3-D). Geralmente, as redes 3-D podem ser obtidas se três ou mais ligações hidrolisáveis estão presentes na molécula. A presença de duas ligações hidrolisáveis conduz geralmente a produtos lineares. Finalmente a existência de uma única ligação hidrolisável origina apenas dímeros ou permite a modificação do esqueleto pela ligação de grupos reactivos à superfície do esqueleto inorgânico.

A variação do número e do tipo de grupos orgânicos incluídos no monómero de silício, resulta numa variedade de tamanho de poros. O tamanho do poro corresponde ao tamanho físico do substituinte orgânico. Estes poros, dependendo da natureza da molécula orgânica, podem atrair ou repelir várias moléculas orgânicas ou gases.



Esquema 1.1 - Funcionalidade dos silicatos organicamente modificados

No caso dos monómeros silsesquioxanos, o componente orgânico comporta-se como separador dos grupos di ou tri-alcoxissilano.

1.1.3 Estratégias gerais para o “design” de híbridos funcionais

As estratégias gerais para a síntese de materiais através do processo sol-gel encontram-se discutidas na literatura [2,8,9,10,11,12,13,14].

As principais vias químicas de preparação de materiais híbridos são apresentadas na Fig. 1.6.

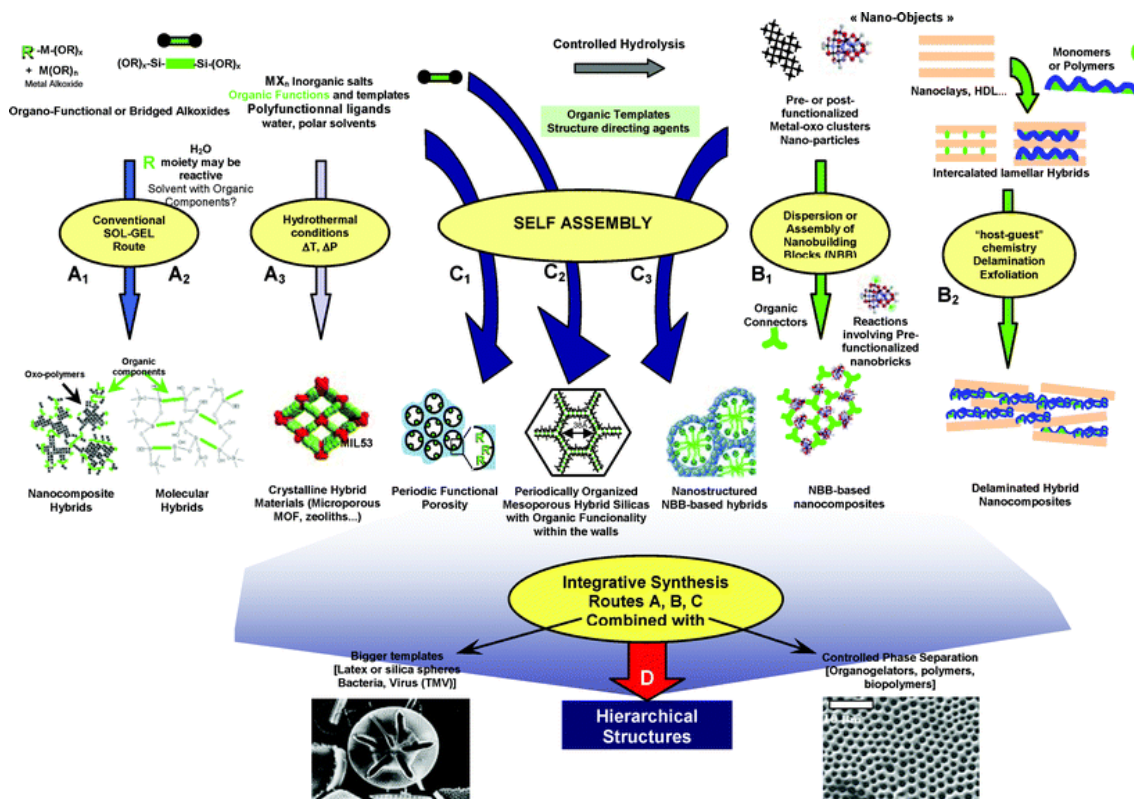


Fig. 1.6 - Esquema das principais sínteses químicas dos híbridos orgânicos-inorgânicos [Reproduzido da Ref. 15].

A **estratégia A** corresponde ao processo sol-gel convencional (descrição detalhada mais à frente), envolvendo precursores organofuncionais (A_1 , $RM(OR)_x$) ou precursores em ponte (silsesquioxanos) (A_2 , $(OR)_3-Si-R'-Si-(OR)_3$). Também inclui a síntese hidrotérmica (A_3). Os materiais obtidos pelo procedimento A_1 são geralmente polidispersos em termos de tamanho e heterogéneos em termos de composição química. No entanto, são baratos, muito versáteis, e apresentam propriedades interessantes, dando origem a vários produtos comerciais sob a forma de filmes, pós ou monólitos.

O processo sol-gel irá ser descrito em pormenor mais à frente. O uso de precursores em ponte, tais como os silsesquioxanos, permite a formação de materiais híbridos O-I homogéneos, os quais apresentam uma boa organização local [10,12,16]. A combinação dos componentes orgânicos em ponte com grupos aromáticos ou alquílicos e grupos ureia permite um melhor empacotamento, devido à capacidade que os componentes orgânicos possuem para estabelecer ligações de hidrogénio fortes, interacções $\pi-\pi$ ou interacções hidrofóbicas [16,17].

A síntese hidrotérmica (A_3) consiste no uso de solventes polares (água, formamida, etc.) e de moldes orgânicos, dando origem a numerosos zeólitos com um número significativo de aplicações nos domínios dos adsorventes e dos catalisadores [18,19,20]. Estes materiais híbridos representam uma nova geração de sólidos híbridos cristalinos microporosos de tipo canal, apresentando áreas superficiais elevadas.

O **método B** corresponde à organização (via B_1) ou dispersão (química do hospéde-hospedeiro) (via B_2) (Fig. 1.6) de nano-objectos de forma pré-definida (em inglês, “*nanobuilding blocks*” (NBB)) [8], perfeitamente calibrados, que mantêm a integridade no material final. Este método permite obter uma melhor definição do componente inorgânico. Os materiais finais apresentam as propriedades dos nano-objectos. Estes podem ser nanopartículas pré- ou pós-funcionalizadas organicamente, compostos lamelares (e.g. argilas, hidróxidos de tipo bicamada, fosfatos lamelares, óxidos) [21,22,23]. Estes nano-objectos podem ser ligados a ligandos polimerizáveis ou conectados através de espaçadores (Fig. 1.6).

A diversidade encontrada nos nano-objectos (natureza, estrutura, funcionalidade e ligações) permite a construção de um vasto número de arquitecturas e interfaces O-I associadas com diferentes estratégias de organização. Além disso, a preparação passo-passo desses materiais permite controlar usualmente a estrutura semi-local, não se observando mudanças estruturais significativas durante a formação da matriz. Considera-se que este tipo de auto-organização é diferente da auto-organização directa/espontânea, sendo uma organização assistida (co-organização).

A **estratégia C** (Fig. 1.6) corresponde à auto-organização (em inglês “*self-assembly*”). A construção química e a moldagem constituem um desafio na ciência da química da matéria organizada. Os métodos C1, C2 e C3 provam que a organização de um esqueleto híbrido em crescimento pode ser alcançada através do uso de moldes orgânicos moleculares ou supramoleculares (dimensões de 1-100 nm), podendo tomar a forma de micelas, mesofases cristalinas líquidas. [8]. Estes materiais podem ser auto-organizados antes ou co-organizados durante a síntese, actuando em ambos os casos como estruturas organizadas para a deposição inorgânica. A **estratégia C1** (*Síntese de Transcrição*) [24,25,26,27,28] (Fig. 1.6) corresponde ao crescimento inorgânico, na presença de um molde (em inglês “*template*”), o qual é em geral um surfactante orgânico. O sucesso desta estratégia está relacionado com a capacidade de se poder controlar e ajustar a interface híbrida. A **estratégia C2** consiste no crescimento assistido por molde de híbridos mesoporosos através do uso de precursores silsesquioxanos (Fig. 1.6). Este método permite a obtenção de uma nova classe de híbridos periodicamente organizados mesoporosos com grupos orgânicos funcionalizados no interior das paredes dos poros. Estes materiais nanoporosos apresentam elevado grau de ordem e a sua mesoporosidade está disponível para posterior funcionalização orgânica através de reacções de ligação à superfície [29]. A **estratégia C3** corresponde à combinação de abordagem de *auto-organização* na presença de molde (em inglês “*templated self-assembly*”) com a abordagem dos NBBs [8]. (Fig. 1.6). Este tipo de método permite a “síntese com construção” de materiais hierarquicamente organizados. Na realidade, eles apresentam uma grande variedade de interfaces entre os componentes orgânicos e os inorgânicos (ligações covalentes, complexação, interacções electrostáticas, etc.). Estes NBBs funcionalizados possibilitam, através de processos de reconhecimento molecular, o desenvolvimento de novos vectores na química [30,31].

A **estratégia de síntese D** refere-se à Síntese de Integração (parte inferior da Fig. 1.6). As estratégias descritas anteriormente apenas permitem controlar a organização de materiais híbridos na gama de 1 a 500 Å. Recentemente, foram desenvolvidos métodos de micro-moldagem, nos quais o uso de fenómenos de separação controlada de fases, gotas de emulsão, esferas de látex, bactérias, moldes coloidais ou agentes de gelificação orgânica permitem controlar as formas de objectos complexos ao nível micrométrico [24]. A combinação deste método e dos métodos descritos em A, B e C permite a construção de materiais hierarquicamente organizados em termos estruturais e funcionais [24].

Estes procedimentos de síntese foram baseados em procedimentos observados à alguns milhões de anos em sistemas naturais. Aprendendo o “*savoir faire*” dos

sistemas híbridos vivos e dos organismos, através do conhecimento das suas regras e dos modos de transcrição, foi possível obter novos materiais híbridos mais sofisticados [24,32,33,34].

Uma descrição mais detalhada do processo de auto-organização será feita mais à frente.

1.2 Processo Sol-Gel

1.2.1 Introdução

A propriedade mais intrigante dos materiais híbridos que torna esta classe de materiais interessante para muitas aplicações é o seu processamento. O método sol-gel (estratégia A da Fig. 1.6) constitui uma via de síntese a baixa temperatura de materiais que não são totalmente inorgânicos ou orgânicos. Este método, que é particularmente vantajoso para a fabricação de revestimentos, permite um excelente controlo da estequiometria dos precursores, facilidade de modificação de composições e de introdução de grupos funcionais ou elementos de encapsulamento, possibilidade de deposição de revestimento em substratos de grande superfície, para além de envolver equipamento simples e barato.

O processo sol-gel está quimicamente relacionado com reacções inorgânicas de policondensação, nas quais moléculas pequenas formam estruturas poliméricas pela perda de substituintes. Este método envolve a formação de uma suspensão coloidal (*sol*), seguida da polimerização desta, processo este que conduz à produção de materiais inorgânicos dispersos num solvente, através do crescimento de polímeros oxo-metálicos (Fig. 1.7) [35]. O *gel* pode ser modificado com um grande número de dopantes de modo a produzir propriedades únicas.

Quando a *secagem* ocorre em condições normais resulta geralmente uma contracção da rede gelificada. O gel seco resultante, normalmente designado por *xerogel* (Fig. 1.7), pode sofrer uma redução de volume entre cinco a dez vezes relativamente ao gel húmido de partida. Este fenómeno da contracção envolve processos de deformação da rede e o transporte do líquido através dos poros da estrutura. Devido à sua baixa porosidade e grande área de superficial, o xerogel é adequado para substrato de catálise, filtros, etc. Se o gel húmido for seco em condições supercríticas, a contracção será mínima, sendo o produto resultante denominado *aerogel* (Fig. 1.7). Quando a mais pequena dimensão do gel for superior

a alguns milímetros, o material será classificado de *monólito*. Se a gelificação tiver lugar por rápida evaporação do solvente, produzir-se-ão filmes e fibras.

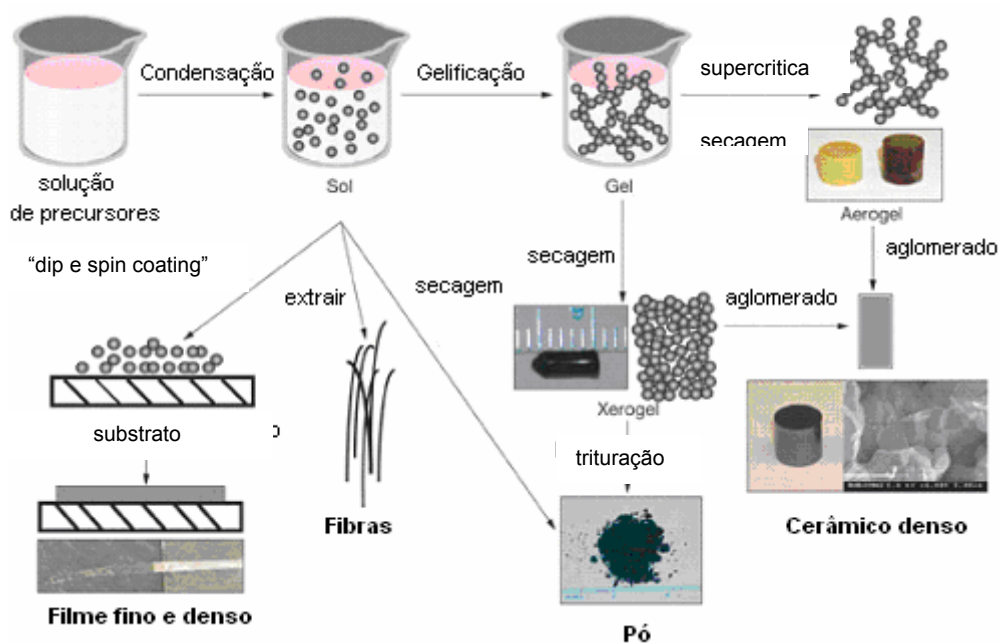


Fig. 1.7 - Esquema do processo Sol-Gel.

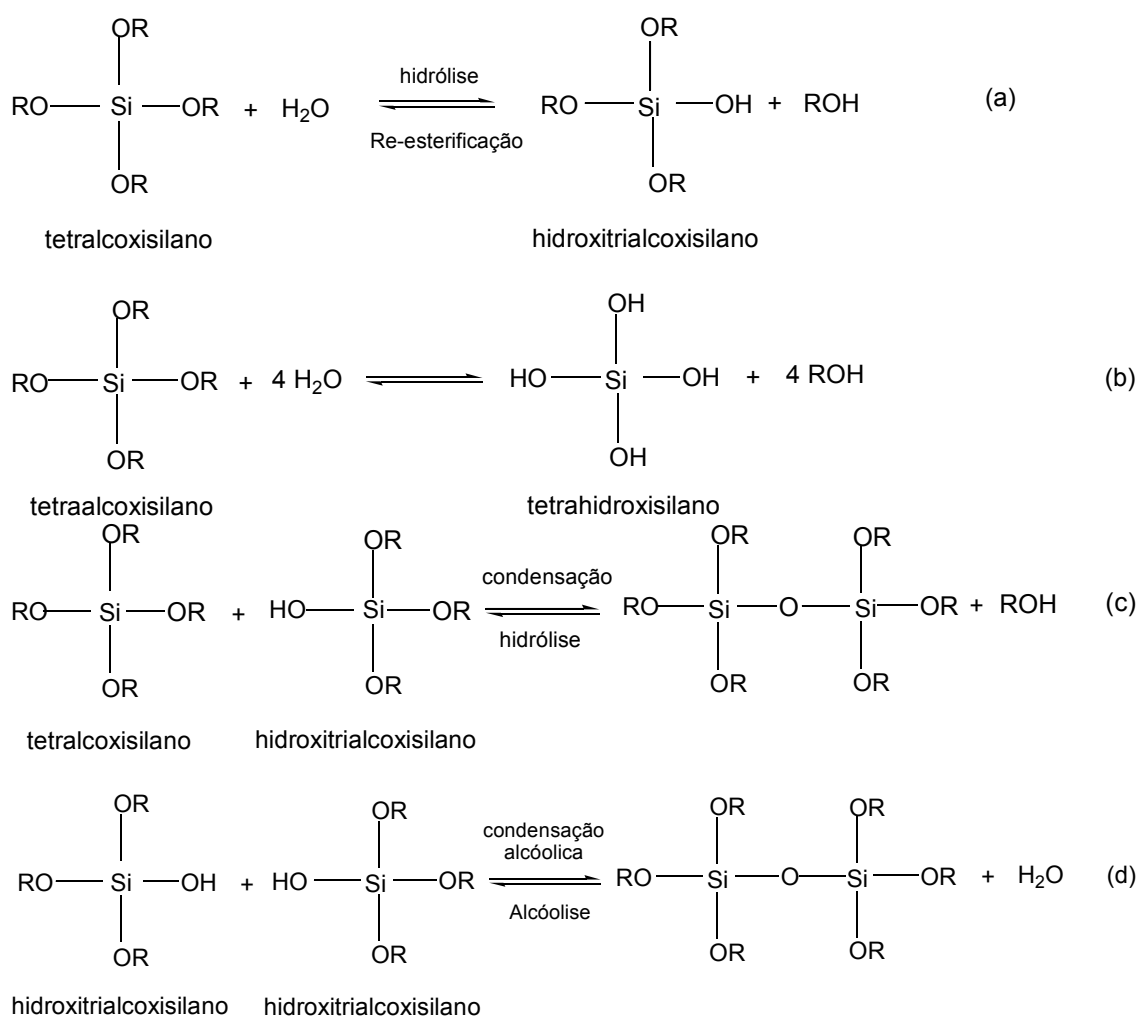
1.2.2 Etapas de hidrólise e de condensação de precursores oxo-metálicos

Como o processo sol-gel envolvendo o silício é provavelmente o mais investigado, as reacções do processo sol-gel que irão ser discutidas a seguir basear-se-ão na química do silício.

Devido à sua elevada reactividade com a água (instabilidade hidrolítica), os alcoólicos metálicos, em particular os tetraetoxisilanos, são os precursores mais utilizados na técnica sol-gel. Cada grupo alcóxido (OR) do precursor é substituído por um grupo silanol instável (Si-OH), formando-se um álcool em paralelo, devido ao ataque nucleofílico do átomo de oxigénio do grupo hidroxilo da água, por *hidrólise* (equações (a) e (b) do Esquema 1.2) [35,36]. Dependendo da quantidade de água e de catalisador adicionados, a hidrólise pode conduzir a espécies parcialmente hidrolisadas, $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_n$ (onde R representa o grupo alquilo), de acordo com a equação (a) do Esquema 1.2, ou totalmente hidrolisadas, equação (b) do Esquema 1.2. É de referir que, como a água e os alcóxidos são imiscíveis, um solvente alcoólico

(geralmente etanol, metanol ou N,N-dimetilformamida (DMF)) (agente homogeneizante), deve ser adicionado, de modo a favorecer a hidrólise.

Através de reacções de *condensação* (equações (c) e (d) do Esquema 1.2) formam-se dímeros, trímeros lineares, tetramónómeros cíclicos e espécies poliméricas com ligações siloxano (Si-O-Si). Quando a molécula é formada com produção simultânea de água, a reacção é designada por condensação aquosa (equação (c) do Esquema 1.2). Se o subproduto for um álcool, a reacção toma o nome de condensação alcoólica (reacção (d) do Esquema 1.2).



Esquema 1.2 - Reacções de hidrólise e condensação.

As reacções correspondentes às equações (a) a (d) do Esquema 1.2 prosseguem, dando lugar à formação de moléculas metalo-orgânicas de grandes dimensões. O *ponto de gelificação* é o tempo ao fim do qual se forma a última ligação que completa esta molécula gigante. A *gelificação* pode ocorrer depois do sol ser vazado para um molde, permitindo a obtenção de objectos com a forma pretendida. Contudo, a formação de ligações não cessa no ponto de gelificação. O *envelhecimento* é o

processo que se segue à gelificação e que é acompanhado por variações na estrutura e nas propriedades do material. O envelhecimento pode envolver etapas de condensação, dissolução e reprecipitação dos monómeros e oligómeros, ou ainda transformações de fase no seio das fases líquidas e sólidas.

1.2.2.1 Factores que influenciam a hidrólise e a condensação

São vários os factores que influenciam as velocidades de hidrólise e de condensação do processo sol-gel, tais como: pH, temperatura, tempo de reacção, concentração dos reagentes, natureza e concentração do catalisador, tipo de solvente, razão molar H_2O/Si (R), tempo e temperaturas de envelhecimento e de secagem. Irá ser feita em seguida uma breve descrição de alguns destes factores.

A análise das etapas das reacções do processo sol-gel (hidrólise e condensação) (Esquema 1.2) permite prever que na maioria dos casos a *condensação* ocorre antes da hidrólise estar completa. No entanto, variando determinadas condições, tais como, pH, razão molar R e tipo de catalisador pode-se forçar a que a *hidrólise* seja completa antes da *condensação* ter início.

1.2.2.1.1 PH

O pH afecta a cinética das reacções de hidrólise e de condensação, manifestando-se este efeito no ponto de gel da reacção sol-gel. A reacção de gelificação é lenta no ponto isoeléctrico da sílica (entre 2.5-4.5, dependendo de diferentes parâmetros), mas a sua velocidade aumenta rapidamente com a mudança do pH. O pH não influencia apenas o mecanismo, mas também a microestrutura do material final.

Iler [37] dividiu o processo de polimerização em três domínios de pH: $pH < 2$, $pH 2-7$ e $pH > 7$. Na Fig. 1.8(a) podemos observar como o pH influencia a velocidade de hidrólise.

Em polimerizações ocorrendo a $pH \leq 2$, a velocidade de condensação é proporcional à concentração de iões H^+ . Devido à baixa solubilidade da sílica (Fig. 1.8(b)) para valores baixos de pH (≈ 2), observa-se simultaneamente a formação e a agregação de partículas de sílica. O crescimento do esqueleto neste caso contribui relativamente pouco para o posterior crescimento de partículas com um diâmetro superior a 2 nm, i.e., é composto por partículas primárias pequenas.

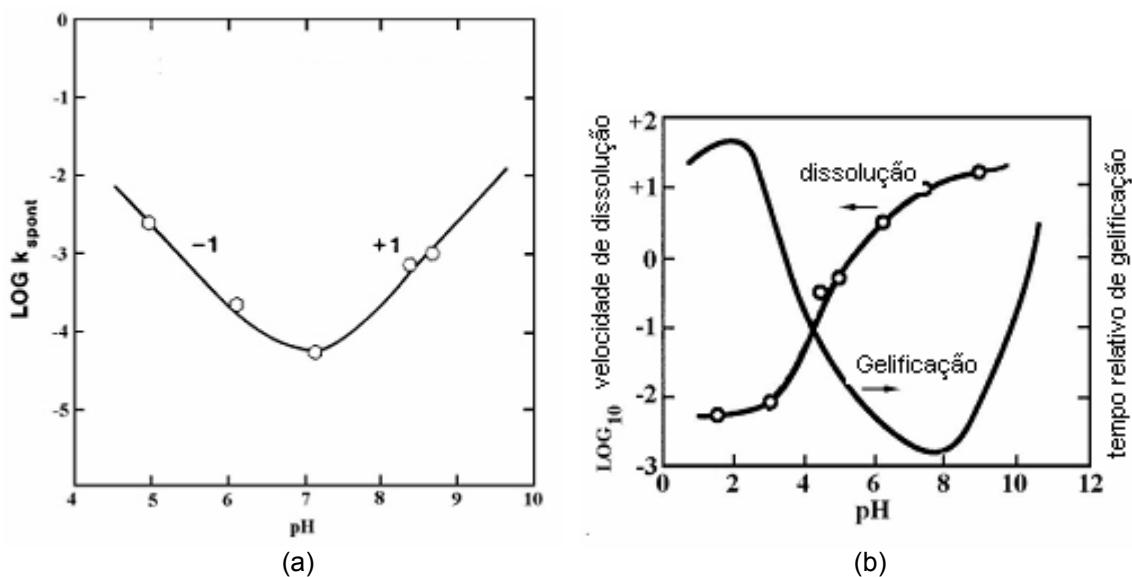


Fig. 1.8 – Velocidade de hidrólise em solução aquosa (a) e razão de dissolução e tempo relativo de gelificação (b) em função do pH.

Geralmente, para pHs entre 2 e 6, a velocidade de condensação é proporcional à concentração de íons -OH . A condensação ocorre preferencialmente entre espécies muito condensadas e espécies menos condensadas. Isto sugere que a velocidade de dimerização é bastante baixa; no entanto, uma vez formado os dímeros, eles reagem preferencialmente com monómeros formando trímeros, que por sua vez reagem com monómeros para formar tetramonómeros. O crescimento da macromolécula ocorre posteriormente pela adição de espécies de baixo peso molecular a espécies muito condensadas e à agregação de espécies condensadas de modo a formar cadeias e a rede. A solubilidade da sílica neste intervalo de pH é também relativamente baixo e deste modo o crescimento das partículas termina quando as partículas atingem um diâmetro de 2-4 nm [38].

Acima de $\text{pH} = 7$, a polimerização ocorre da mesma forma que no intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 6$. No entanto, neste intervalo de pH, as espécies condensadas são ionizadas e repelem-se. O crescimento ocorre inicialmente através da adição de monómeros a partículas de elevado grau de condensação. Devido à elevada solubilidade da sílica e à elevada dependência do tamanho acima de $\text{pH} = 7$, as partículas crescem em tamanho e diminuem em número à medida que pequenas partículas são dissolvidas e reprecipitam em grande número partículas de tamanho maior. O crescimento termina quando a diferença de solubilidade entre as partículas mais pequenas e maiores se torna imperceptível. O tamanho da partícula é influenciado principalmente pela temperatura, observando-se a formação de grandes partículas para elevados valores de temperatura.

1.2.2.1.2 Natureza e Concentração do Catalisador

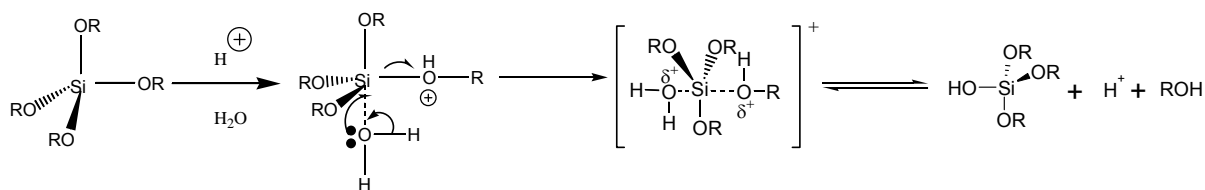
O processo sol-gel pode ser catalizado por ácidos ou bases, originando-se diferentes mecanismos, consoante a velocidade da reacção de condensação. Apesar das reacções de hidrólise e de condensação poderem ocorrer na ausência de um catalisador externo, estas são mais rápidas e completas na sua presença. Ácidos minerais (HCl) e amónia são os mais utilizados. Outros catalisadores conhecidos são o ácido acético, KOH, aminas, KF e HF [35]. O conhecimento do efeito do catalisador é relativamente complicado devido ao aumento da acidificação dos grupos silanol com a extensão da polimerização e a influência das reacções inversas que se tornam bastante importantes com o aumento da concentração da água e da base [35,36].

A velocidade e a extensão da reacção de hidrólise são mais influenciadas pela força e concentração do catalisador [39]. Pelo traçado do gráfico log da velocidade de hidrólise vs concentração do ácido (Fig. 1.8(a)), observando-se que a reacção é de primeira ordem relativamente à concentração de ácido e à concentração da base. No entanto, quando a concentração do tetraetilortosilano (TEOS) aumenta é observado um desvio, observando-se uma reacção de 2º ordem.

A velocidade de condensação é maximizada a pHs intermédios e minimizada a pH = 2.5. O valor mínimo de pH (≈ 2.5) corresponde ao ponto isoeléctrico da sílica: grupos silanol da superfície são protonados e desprotonados a baixos e elevados pH, respectivamente [35,36].

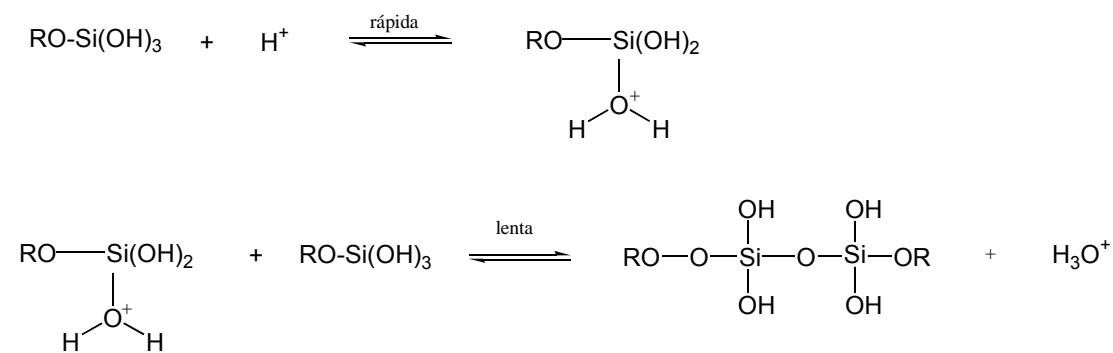
Mecanismo observado utilizando catalisadores ácidos

Em condições ácidas, o grupo alcóxido é protonado mais rapidamente no primeiro passo. A densidade electrónica é afastada do átomo de silício, tornando-o mais electrofílico e deste modo mais susceptível ao ataque pela água. Este ataque, com um carácter significativo do tipo S_N2 resulta na formação de um estado de transição penta-coordenado [35,36], que, por remoção de um álcool, resulta na inversão do tetraedro de silício, como pode ser visto no Esquema 1.3.



Esquema 1.3- Hidrólise catalisada por ácidos

O mecanismo de condensação catalizado é semelhante ao mecanismo de hidrólise.

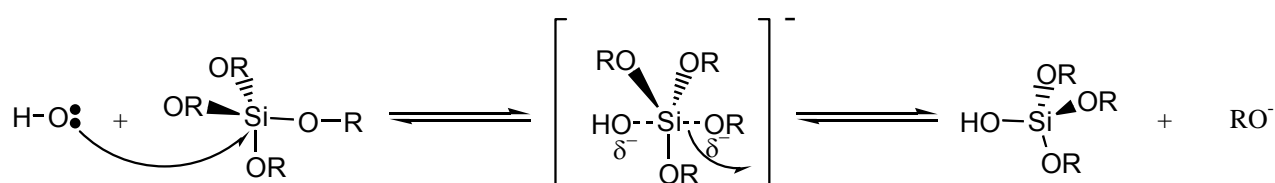


Esquema 1.4 -. Condensação catalisada por ácidos

Mecanismo de uma catálise básica

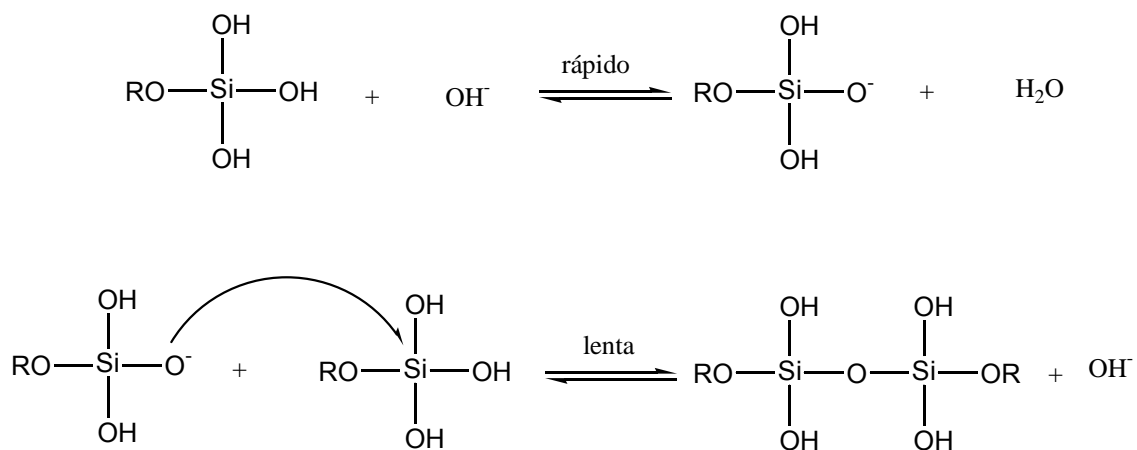
Os oxigénios alcoxilos básicos tendem a repelir os grupos nucleófilos, -OH. No entanto, uma vez inicializada a hidrólise, cada subsequente grupo alcoxilo, das reacções dos passos seguintes, é mais facilmente removido do monómero que o seu anterior [40]. É de referir que a hidrólise do polímero formado é mais dificultada que a do respectivo monómero. Apesar da hidrólise em ambientes alcalinos ser bastante lenta, ela tende a ser completa e irreversível.

Em condições básicas, é mais provável que a água se dissocie e produza aniões nucleofílicos hidroxilo num primeiro passo, e posteriormente os aniões hidroxilo nucleofílicos tendem a atacar o átomo de silício. No presente caso, é também observado o mecanismo S_N2, no qual o grupo OR é substituído pelo grupo OH com uma inversão do tetraedro do silício (Esquema 1.5).



Esquema 1.5 - Hidrólise catalisada por catalisadores básicos.

As reacções de condensação mais aceitáveis para este tipo de mecanismo envolvem o ataque de um silanol nucleofílico desprotonado em consequência de um ácido silício neutro [39]



Esquema 1.6 - Ataque nucleofílico na formação de ligação.

Os mecanismos atrás descritos referem-se apenas ao primeiro passo do processo complexo sol-gel.

1.2.2.1.3 Razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ (R)

A razão R é um parâmetro muito importante do processo sol-gel. [35]. Se se utilizar TEOS como precursor, são necessárias duas moléculas de água por componente de partida de modo a formar completamente espécies SiO_2 .

A hidrólise de precursores alcóxidos ocorre para valores de R entre 1 e 25. Aelion et al. [39] observaram que a hidrólise de TEOS, na presença de catalisadores ácidos é de primeira ordem relativamente à concentração de água; no entanto, observou uma dependência de ordem zero relativamente à concentração da água em condições básicas [39]. O efeito do aumento de R provoca a aceleração da reacção de hidrólise (equação (a) do Esquema 1.2). Das equações (b) e (c) do Esquema 1.2 deduz-se que para valores de $R \ll 2$, o mecanismo de condensação em que é produzido um álcool é favorecido, enquanto a reacção de condensação, na qual é formada água é favorecida para valores de $R \geq 2$ [41]. No entanto, um excesso de água promove a despolimerização de acordo com a equação inversa (b) do Esquema 1.2. Este efeito é posto em evidência na Fig. 1.9, a qual apresenta o tempo de gelificação para um sistema com catalisadores ácidos em função do R e da razão molar álcool inicial:TEOS [42].

Como a água é um produto da reacção de condensação (equação (b) do Esquema 1.2) valores elevados de R promovem a hidrólise.

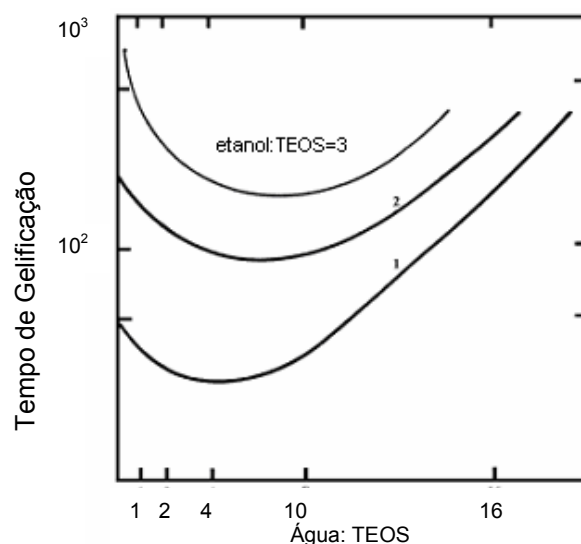


Fig. 1.9 - Tempo de gelificação em função da H_2O : razão TEOS, R.

1.2.2.1.4 Solvente

Duas importantes características dos solventes são: (1) a polaridade, que determina a capacidade de solvatar espécies polares ou não-polares; (2) a presença de prótons “lábeis” [35]. A última característica determina se os cátions ou aniões são solvatados mais fortemente e se o solvente participa ou não nas reacções dissociativas, tais como a hidrólise ou a alcóolise (inverso das equações b e c do Esquema 1.2). Como a hidrólise é catalisada por iões hidroxilo (OH^-) e prótons H^+ as moléculas que se ligam aos iões OH^- ou H^+ reduzem a actividade catalítica em condições básicas ou ácida, respectivamente. Deste modo, solventes apróticos, os quais não estabelecem ligações de hidrogénio a iões OH^- , tornam os iões hidróxido mais nucleofílicos, enquanto solventes próticos (ligam-se por pontes de hidrogénio) tornam os prótons H^+ mais electrofílicos [35].

Como os solventes próticos participam em ligações por ligações de hidrogénio com os grupos silanois desprotonados nucleofílicos e os solventes apróticos formam ligações de hidrogénio com silanois protonados electrofílicos, é esperado que os solventes próticos retardem a condensação catalisada por base e promovam a condensação catalisada por ácido. Outros estudos realizados permitiram verificar que a pH neutro, os solventes apróticos aumentam a velocidade de crescimento das partículas.

As macromoléculas orgânicas e oligómeros inorgânicos devem ser solúveis e compatíveis no solvente utilizado. O tetrahidrafurado (THF) é bastante utilizado, uma vez que muitos polímeros orgânicos são solúveis nele e que é compatível com muitas reacções do processo sol-gel.

1.3 Auto-organização e nanomateriais

1.3.1 Introdução

Durante 100 anos, a Química esteve preocupada em compreender o comportamento de moléculas e a sua construção a partir dos átomos. Actualmente, a compreensão que possuímos das moléculas e das técnicas de construção químicas dão-nos um suporte sólido para nos dedicarmos virtualmente à construção de qualquer molécula, seja ela de origem biológica, orgânica ou inorgânica.

A auto-organização refere-se à organização espontânea de sistemas não organizados em estruturas complexas organizadas em todas as escalas de tamanho.

O processo de organização é hierárquico quando estruturas primárias se associam em estruturas secundárias mais complexas, que são integradas por sua vez num nível superior da hierarquia. Este esquema de organização continua até o nível mais elevado de hierarquia ser alcançado. Estas construções hierárquicas podem exhibir propriedades únicas que não são observadas nas componentes individuais.

1.3.2 Genealogia dos materiais auto-organizados

Podemos argumentar que os materiais auto-organizados têm o seu começo com a observação de Pieter Harting, de que compostos orgânicos estão de certa maneira envolvidos na organização de compostos inorgânicos na formação dos biominerais. Harting descobriu que a mistura de iões cálcio com carbonato e fosfato em condições de repouso e em meios orgânicos, tais como sangue, muco e bÍlis, produzia formações calcárias com formas iguais às produzidas pela Natureza. Harting tropeçou no processo de mineralização sem ter muito conhecimento em química orgânica-inorgânica, nucleação de cristais, arquitectura ou crescimento. Os conhecimentos na altura não foram favoráveis para a constituição da química inorgânica biomimética como um campo, foi necessário esperar os conhecimentos sobre reconhecimento molecular, auto-organização, modelagem, bioquímica, química do estado sólido e biomineralização. Harting esperava que a síntese morfológica se tornasse uma área tão importante como a Química Orgânica de Wöhler. No entanto, as aspirações de Harting ficaram adormecidas durante um século, até ao descobrimento de cristais líquidos inorgânicos e da sua mineralização.

As morfologias sintéticas de Harting foram publicadas em 1873 por Ernst Haeckel e o processo de síntese foi considerado durante mais de um século como obter materiais inorgânicos biomiméticos.

Haeckel descobriu milhares de diferentes tipos de micro-esqueletos de sílica esculpidos mineralizados por um organismo marinho de uma única célula conhecido como fitozoário. Reproduções das imagens raras de Haeckel dos esqueletos de sílica continuam a adornar paredes de museus e de casas (Fig. 1.10)



Fig. 1.10 - Reproduções das imagens raras de Haeckel dos esqueletos de sílica.

1.3.3 Área da Nanoquímica

O principal objectivo dos estudos levados a cabo na área nanoquímica é a obtenção de novos materiais robustos, funcionais, e de importância tecnológica através do mimetismo da Natureza. Na Natureza, a organização na escala nanométrica é crucial para a observação de propriedades invulgares e de capacidades funcionais de sistemas biológicos. Os materiais nano-estruturados representam uma classe fascinante de materiais cujos elementos estruturais, tais como agregados, cristalites ou moléculas, têm dimensões no intervalo de 1 a 100 nm, escala de comprimento esta que define as propriedades físicas dos materiais, na qual são observados fenómenos intrigantes devido a processos quânticos. Estes materiais exibem propriedades eléctricas, ópticas e magnéticas únicas que são facilmente modeladas através do controlo do tamanho.

Duas técnicas são identificadas para um controlo estrutural ao nível da escala nanométrica: **abordagem de “baixo para cima”** (em inglês, **top-down**) e **fabrico de “cima para baixo”** (em inglês, **bottom-up**). A abordagem **top-down** dá lugar à formação de nanoestruturas a partir de grandes objectos através de métodos físicos e químicos, i.e., consiste em utilizar objectos homogéneos de grandes dimensões e, por remoção de material dos mesmos, criar estruturas de pequenas dimensões. Pelo contrário, a abordagem **bottom-up** está relacionada com a auto-organização (“*self-assembly*”) de moléculas ou compostos de tamanho nanométrico, de maior complexidade, que se formam naturalmente por processos químicos, físicos e biológicos. O último processo é considerado por muitos cientistas como a forma mais elegante de formar estruturas hierarquicamente complexas. No entanto, este processo, apesar de bastante promissor, é apenas válido para pequenas moléculas, podendo apenas algumas técnicas ser aplicadas para aplicações tecnológicas de larga escala.

1.3.4 Interacções intermoleculares e reconhecimento molecular

As diferentes forças que são usadas para formar arquitecturas hierarquicamente organizadas são tipicamente definidas por ligações não-covalentes: interacções electrostáticas (ião-ião, dipolo iónico, e dipolo-dipolo), ligações de hidrogénio, interacções π - π , forças de van der Waals, e interacções hidrofóbicas-hidrofílicas. Na Tabela 1.2 é apresentado um resumo de cada uma destas interacções.

Estes tipos de ligações são do mesmo tipo de forças que a Natureza usa para ligar as suas estruturas moleculares. Além disso, como este tipo de ligações é reversível o produto final encontra-se em equilíbrio termodinâmico com os seus componentes.

A criatividade e os desafios são, necessariamente, os ingredientes para obter sistemas moleculares com funções similares aos dos sistemas biológicos.

Tabela 1.2 - Tipos de interações presentes nos sistemas hierarquicamente organizados

Interação	Força de interação (kJ mol ⁻¹)	Descrição	Exemplos
Electrostática	> 190 (ião-ião) 40-120 (ião-dipolo) 5-40 (dipolo-dipolo)	Interações de Coulomb entre cargas opostas	
Ligações de hidrogénio	15-30 (forte) 5-15 (moderado) < 5 (fraco)	Interações dador-aceitador especialmente envolvendo hidrogénio como espécie dadora e a base como espécie aceitadora	
Interações π-π	10-15 (face a face) 15-20 (borda para face)	Forças activas	
Forças de dispersão	<5	Interações dipolo-dipolo espontâneo (ou forças de London)	
Efeitos hidrofóbicos	5-40	Associação de ligações não-polares num meio aquoso ou vice-versa	
Ligações dativas	20-380	Coordenação de um metal através de um ligando dador de electrões	

1.4 Aplicações dos híbridos O-I

Os materiais híbridos O-I apresentam um grande potencial em diferentes aplicações.

1.4.1 Materiais híbridos para revestimentos de protecção e decorativos

Os requisitos exigidos a um material para ser utilizado como revestimento de protecção incluem uma efectiva protecção contra a corrosão e a abrasão, uma boa adesão entre o revestimento e a superfície e, no caso de superfícies porosas, uma boa penetração nos poros do material [43]. Os polímeros híbridos O-I têm tido uma grande aplicação em revestimento, estando protegidos por patentes. O Generation 4® introduzido pela Dupont é essencialmente constituído por uma mistura complexa de dois polímeros híbridos reticulados em simultâneo durante a cura do polímero parcialmente ramificado e interpenetrado. Este tipo de revestimento não dá apenas cor ao automóvel mas também protege este dos raios UV e do ataque químico. Este tipo de revestimento consiste num núcleo polimérico de acrilato de elevada densidade de reticulação, modificado com grupos alcóxilo e insaturações residuais, que conferem uma função anti-abrasiva. Este revestimento apresenta uma elevada resistência à abrasão e a factores ambientais, tendo sido utilizado por oito das dez marcas de automóveis com maior volume mundial de vendas em 1997, incluindo a Ford Taurus, Toyota Camry e Honda Civic/Del Sol [44].

Existem muitos materiais que reproduzem estruturas existentes na natureza. Um exemplo muito conhecido é o revestimento superhidrofóbico inspirado na microestrutura da folha de lótus. Na realidade, a combinação da rugosidade controlada à escala micrométrica da superfície de um componente inorgânico (por exemplo, o vidro) ou de um substrato orgânico com a deposição sobre esta de camadas híbridas obtidas por policondensação de organosilanos hidrofóbicos origina revestimentos transparentes com elevado comportamento hidrofóbico capaz de sustentar gotículas de água possuindo ângulos de contacto superiores a 120° (Fig. 1.11).

Outra das aplicações dos híbridos encontra-se na área dos **revestimentos decorativos**, tais como vidro para embalagem, placas de vidro para mobiliário e aplicações sanitárias, vidro para arquitectura e construção civil e vidro para indústria automóvel. Um exemplo de sucesso é o revestimento híbrido ORMOCER® (marca registada do Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V, Alemanha) sobre o vidro DEKOSIL® (Fig. 1.12(a)). Este revestimento apresenta as seguintes vantagens: resistência à lavagem em máquinas de lavar, elevada

reprodutibilidade da cor e acabamento segundo os procedimentos convencionais de pintura húmidos (temperaturas de cura baixas $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Outro exemplo é o dos vários materiais O-I desenvolvidos no Japão e na Europa na indústria da embalagem de vidro que permitem a utilização de um número ilimitado de cores, a possibilidade de efeitos decorativos adicionais, tais como gradientes de cor ou parcial coloração e a melhoria das propriedades mecânicas de garrafas de vidro (Fig. 1.12(b)). Além disso, as garrafas dopadas com corantes orgânicos são facilmente recicladas, tais como em garrafas sem cor porque, em contraste com as garrafas de vidro convencional, a sua coloração não deriva da adição de metais de transição, os quais são difíceis de remover após re-aquecimento [45,46] (Fig. 1.12(b)).

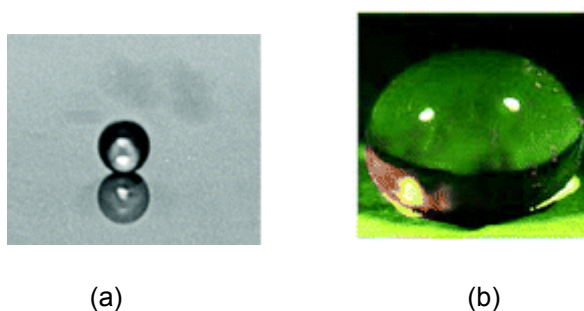


Fig. 1.11– Revestimento artificial super hidrofóbico (a) inspirado na folhas de lótus (b).

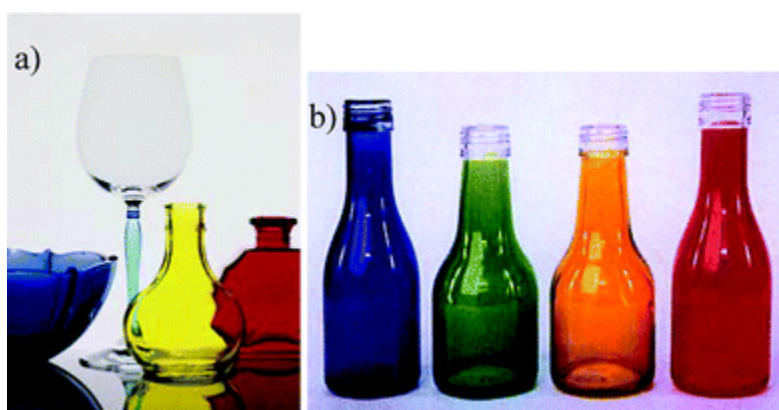


Fig. 1.12 - Exemplos de revestimentos híbridos de interesse decorativo: (a) objectos de vidro exibindo elevada qualidade óptica e (b) garrafas de vidro facilmente recicladas (imagem adaptada de [47]).

Pigmentos orgânicos superfinos podem ser usados na **preservação de monumentos** e em **arte**, como por exemplo no revestimento de vidro laminado. Um dos exemplos mais interessantes deste tipo é a protecção do mosaico “O Juízo Final” da Catedral St. Vitus, em Praga, datado do século XIV (Fig. 1.13). Este vidro de

potássio é quimicamente instável e como é exposto a condições climáticas severas (elevados níveis de SO_2 , temperaturas de chuva que variam entre $-30\text{ }^\circ\text{C}$ a $+65\text{ }^\circ\text{C}$) os grupos alcalinos reagem com a atmosfera, observando-se a corrosão da obra-prima. Todos os polímeros orgânicos usados nas anteriores protecções, devido à fraca durabilidade, fraca adesão do vidro e grande coeficiente de difusão para o SO_2 e a água não representaram um bom revestimento [48]. O revestimento híbrido O-I empregue no tratamento do mosaico, cujas dimensões são $13\text{ m} \times 10\text{ m}$, é um sistema multicamada composto por um híbrido nanocompósito funcional O-I feito a partir de organoalcóxidos e partículas de óxidos, colocado entre um substrato de vidro multicolorido e um revestimento de um fluoropolímero, constitui uma barreira transparente eficiente contra a corrosão (Fig. 1.13) [49], de desempenho superior ao dos polímeros orgânicos testados previamente.



Fig. 1.13 – O Mosaico “Juízo Final” em Praga é um painel grande no exterior constituído por um milhão de mosaicos de vidros multicoloridos.

Revestimentos híbridos transparentes dopados com corantes obtidos a partir do processo sol-gel, têm sido também utilizados nos ecrãs da Toshiba cujas vendas anuais se elevam a mais de um milhão de televisores. Estes ecrãs estão revestidos por um material híbrido constituído por uma matriz de sílica/zircónia incorporando o corante índigo [50], que curiosamente é o mesmo composto utilizado pelos Maias.

Alguns exemplos de revestimentos ORMOCER[®] produzidos por T_O_P GmbH, são lacas desenvolvidas pelo Instituto Silicatforschung Silicatforschung Fraunhofer [51]. Todas as lacas são incolores e de elevada transparência, tornando possível o seu uso na **área de lentes oftálmicas**. A firma Essilor (Silor[®]) produziu também revestimentos resistentes à abrasão através da deposição nas lentes poliméricas de resinas híbridas baseadas em compostos siloxano.

1.4.2 Biomateriais

Materiais que podem substituir tecidos vivos, de forma apropriada, são denominados de biomateriais e devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com esses tecidos hospedeiros, de modo a estimular uma resposta adequada dos mesmos [52]. Recentemente foi apresentada a síntese e caracterização de materiais biocompatíveis e biodegradáveis à base de TEOS e poli(ϵ -caprolactona) (PCL) com potencial aplicação em implantes ósseos [53]. Chang et al. [54] testaram implantes de córneas artificiais em coelhos, preparadas por enxertia do poli(2-hidroxietilmetacrilato), pHEMA, em membranas de silicone, confirmando a biocompatibilidade do material.

1.4.3 Aplicações dentárias

Os Híbridos O-I têm vindo a ser utilizados em aplicações odontológicas, na confecção de próteses e em restaurações [55,56]. Os componentes dos compósitos têm propriedades similares às dos dentes (resistência apropriada, elasticidade, expansão térmica), são de uso fácil pelos dentistas, são facilmente colocados na cavidade e endurecem rapidamente através da aplicação de luz azul. Além disso, estes materiais apresentam uma contração mínima, não são tóxicos e são transparentes aos raios-X. Os compósitos de plástico tradicionais de enchimento apresentam problemas de adesão a longo prazo e elevado grau de redução na polimerização resultando em fissuras marginais. Os monómeros orgânicos reactivos são ligados no processo sol-gel pela formação do esqueleto inorgânico. Deste modo, no processo de tratamento consequente, a polimerização ocorre com menos redução. Além disso, a resistência à abrasão é aumentada significativamente pela existência da ligação inorgânica Si–O–Si.

Exemplos de compósitos comerciais disponíveis são os ORMOCER[®]s dentários produzidos pelo Instituto Fraunhofer ISC, como é o caso do produto Admira[®], (designado por “dentine-enamel bonding”), um ORMOCER[®] adesivo desenvolvido em cooperação com a empresa VOCO GmbH.

1.4.4 Baterias do estado sólido

Os materiais híbridos O-I podem também ser aplicados na área de baterias do estado sólido.

A escolha específica de alcoxisilanos e a adição de plasticizantes permitem obter condutividades iônicas acima de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ [57] e uma elevada estabilidade mecânica. Actualmente, têm sido obtidos electrólitos sem plasticizantes líquidos, cuja estabilidade é melhor, mas que exibem condutividades iônicas inferiores. Géis O-I têm sido sintetizados através do intercâmbio de alguns grupos alcóxido dos precursores Si(OR)_4 com cadeias de polietilenoglicol (PEG) que solvatam pequenos cátions tais como o lítio, originando elevada condutividade [58]. No entanto, a lenta hidrólise das ligações Si-O-PEG conduz à degradação de tais materiais. Este problema de estabilidade pode ser resolvido através do uso de AMINOSILS [58]. Estes compostos foram sintetizados via hidrólise e condensação de precursores $\text{Si(OR)}_3\text{R}'$ ($\text{R}' = -(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2$). O grupo alquilamino não hidrolisável pode solvatar, através do grupo amino, aniões tais como o triflato CF_3SO_3^- o que facilita a condução dos iões em sentido oposto (protões). Os géis resultantes exibem muito boa condutividade protónica à temperatura ambiente ($\sigma = 1.4 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ em sistemas $\text{Si(OR)}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2, (\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_{0.1}$) [59]. Outra alternativa de resolver estes problemas é a síntese de novos condutores iónicos baseados em três componentes: polímero (*u,u*-di-(3-ureapropiltriatoxisilano)poli(oxietileno-co-oxipropileno)), fonte de protões (3-metanosulfonamidopropiltrimetatoxisilano) e um agente de desprotonação ou indutor de lacunas protónicas (cátions imidazólio introduzido pelo 3-(2-imidazolina-1-il)propiltriatoxisilano, onde a imidazolina é usado com uma base forte) [60]. Todos os grupos orgânicos são ligados aos grupos triatoxisilanos, através das reacções de hidrólise e condensação, originando um esqueleto baseado em sílica. Na presença de um agente de desprotonação, a condutividade é aumentada, devido ao movimento dos protões nas lacunas. Neste caso, foi obtida uma condutividade de 10^{-5} Scm^{-1} a 80°C .

Componentes inorgânicos podem ser combinados com polímeros com características condutoras, como aplicações em diferentes dispositivos, como por exemplo, baterias de lítio recarregáveis, componentes electrocrómicos e fotocrómicos, dispositivos de “display”. O primeiro polímero conductor reporta ao ano 1992 [61], o qual é baseado na polianilina dopada com um surfactante aniónico (ácido dodecilbenzenosulfónico), sendo na actualidade, patenteado e comercializado pela UNIAX Corporation, Neste Oy (Finlândia). Desde então tem sido desenvolvidos numerosos produtos poliméricos com capacidades condutoras, para aplicações nas áreas de dispositivos fotovoltaicos e células solares [62,63,64], LEDs [65], baterias de lítio [66].

1.4.5 Aplicações ópticas

Devido a apresentarem uma boa constante dielétrica, elevada transmissão óptica e boas propriedades de processamento, os materiais híbridos O-I têm sido utilizados em aplicações opto-elétricas (ou/e) optoelectrónicas. De entre os materiais híbridos O-I com interesse para o domínio da óptica podemos referir os materiais para aplicações fotocromáticas [67,68,69], sensores químicos [70,71,72], células electroquímicas e revestimento para conservação da energia solar [73], fibras ópticas [74] e guias de ondas para óptica integrada [75].

O uso de materiais híbridos O-I na fabricação de sensores químicos é devido, principalmente, à transparência óptica, estabilidade fotoquímica e electroquímica destes materiais. Os sensores químicos tradicionais são produzidos através da incorporação de reagentes nos poros da matriz, por dopagem física, durante a gelificação [76]. Embora esse método seja bastante simples, pode ocorrer a lixiviação do dopante [77]. Os sensores podem ser preparados via polimerização de precursores organosilanos, contendo o reagente desejado, o qual é ligado covalentemente à estrutura do siloxano, impedindo assim a sua saída da matriz.

Um exemplo de uma aplicação fotocromática dos híbridos é o caso das células fotovoltaicas (PV). Até presente, as principais PVs têm-se baseado em junções de sólidos, usualmente produzidos a partir do silício. Estes vidros fotocromáticos podem ser sintetizados através da adição de uma molécula fotocromática, como um corante, a uma solução de monómeros alcóxissilanos, obtendo-se sistemas com respostas ópticas rápidas dependendo da interacção corante - matriz.

As células solares de materiais híbridos O-I sensibilizados com corantes, preparados através da técnica hidrotérmica (ver estratégias de síntese) (Fig. 1.6) [78], permitem eliminar os problemas práticos dos electrólitos líquidos. Recentemente, foram sintetizados novos materiais mesoestruturados com morfologias desejadas, tais como canais mesoporosos ou nanotubos alinhados perpendicularmente ao vidro de óxido condutor transparente [79].

As primeiras tentativas na preparação de materiais para a óptica não-linear (ONL) de segunda ordem concentraram-se na imobilização, por dopagem física, dos grupos cromóforos por sol-gel [74]. A ONL de segunda ordem só é observada após ligação destes materiais com o objectivo de induzir orientações anisotrópicas dos corantes orgânicos. A ligação dos corantes permite a incorporação de elevadas concentrações de cromóforos e inibe a possibilidade do movimento do corante após a ligação. Além disso, a componente de sílica produz uma melhor qualidade óptica e aumenta a

rigidez da matriz aumentando a anisotropia. No entanto, as desvantagens referentes aos cromóforos são a fraca estabilidade térmica e química, a baixa T_v e a elevada perda óptica que impossibilita o seu uso em dispositivos ópticos. Além disso, os cromóforos adquirem orientações aleatórias, quando o campo eléctrico é removido. A fim de superar esta limitação, foram preparados silicatos ormosils, $R-Si(OR')_3$ (onde R = grupos cromóforos, em que grupos cromóforos foram covalentemente ancorados, restringindo, desse modo, sua mobilidade molecular.

Propriedades ONL de terceira ordem têm sido observadas na presença de corantes orgânicos contendo electrões conjugados π , devido à sua elevada polarizabilidade. De modo a aperfeiçoar as propriedades estruturais limitantes dos corantes (por exemplo: estabilidade química e térmica baixas) para dispositivos comerciais, adoptou-se a incorporação desses corantes em híbridos O-I. A matriz hospedeira contribui também para o aumento da magnitude dos acontecimentos ONL de terceira ordem. Noutra classe importante de materiais híbridos O-I com propriedades ONL de terceira ordem combinam-se segmentos inorgânicos com partículas de tamanho nanométrico, devido ao efeito de impedimento quântico e de impedimento dieléctrico, havendo a possibilidade de incorporar grandes quantidade de nanopartículas.

O aumento explosivo no tráfego de comunicações ópticas levou ao intenso interesse no desenvolvimento de amplificadores de fibra óptica (óptica integrada) altamente eficiente trabalhando em janelas de baixa perda em fibras de transmissão baseadas em compostos de sílica localizadas na região de infravermelho próximo à volta de 800, 1310 e 1550 nm, para janelas de transmissão de telecomunicações I, II e III, respectivamente. Os fenómenos ópticos de híbridos O-I com potencial tecnológico para óptica integrada devem incluir coeficientes de atenuação fracos e centros ópticos activos com riscas de emissão eficientes ao redor de tais regiões de comprimento de onda (c.d.o.). As linhas de emissão no infravermelho próximo dos iões Nd^{3+} e Er^{3+} permanecem dentro do intervalo do c.d.o. das três janelas de transmissão das telecomunicações acima mencionadas. O desempenho da emissão dos lantanídeos para amplificação tem sido demonstrado devido a níveis de dopagem elevados. No entanto, o “quenching” devido a efeitos de concentração (transferência de energia entre iões seguida de desactivação não-radiativa em alguns centros de recombinação) é normalmente observado. Deste modo, a quantidade de iões lantanídeos na matriz polimérica deve ser optimizada de modo a evitar esses efeitos.

Os materiais O-I também têm sido investigados para o uso em dispositivos de óptica integrada, como guias de ondas [75]. As guias de ondas activas podem ser

usadas como componentes básicos, tais como lasers e amplificadores, no campo da tecnologia de telecomunicações ópticas. Os circuitos de óptica integrada apresentam várias vantagens, quando comparados com circuitos eléctricos integrados típicos, em particular largura larga, baixa perda devida a interacção, tamanho reduzido, baixo peso sendo imunes às vibrações. A principal desvantagem está relacionada com o custo elevado no desenvolvimento e na implementação da nova tecnologia. A solução para reduzir o custo destes materiais é utilizar materiais híbridos O-I obtidos pelo processo sol-gel.

1.5 Organização da Tese

A tese está dividida em cinco capítulos: Introdução, Caracterização dos Materiais, Parte Experimental, Apresentação e Discussão de Resultados e Conclusões.

No primeiro capítulo fez-se uma breve descrição do conceito de híbrido O-I, ao processo de síntese (Sol-Gel), ao processo de “auto-organização” e a aplicações dos híbridos.

No segundo capítulo são apresentadas as técnicas utilizadas na análise dos materiais híbridos O-I, enquanto no terceiro capítulo descrevem-se as sínteses destes materiais O-I.

Os resultados das análises morfológica, estrutural e térmica de redes híbridas não dopadas e dopadas de Classe II através do método sol-gel clássico são discutidas no Capítulo 4. As redes híbridas baseiam-se numa rede siliciosa e: (a) cadeias de poli(etileno) de comprimento variável, sendo a ligação entre os dois tipos de componentes efectuada através de nós de ligação de tipo amida; (b) uma biomolécula (poli(ϵ -caprolactona) sendo a ligação entre os dois tipos de componentes efectuada através de nós de ligação de tipo uretano e (c) cadeias de poli(óxido de etileno) de comprimento variável, sendo a ligação entre os dois tipos de componentes efectuada através de nós de ligação de tipo ureia.

As redes híbridas descritas foram dopadas com vários sais de triflato contendo catiões monovalentes (Li^+ e K^+), divalentes (Mg^{2+} e Zn^{2+}) e trivalentes (Eu^{3+} e Er^{3+}), perclorato e trifluorosulfonimida de lítio. As técnicas utilizadas neste estudo foram a Difracção de Raios-x, a Calorimetria Diferencial de Varrimento, a Análise Termogravimétrica, a Ressonância Magnética Nuclear de estado sólido de ^{29}Si e ^{13}C e o Espalhamento de Raios-X a Pequenos Ângulos). No capítulo 4 também foi realizado o estudo do ambiente local do catião e/ou do anião e das conformações das cadeias através das Espectroscopias de infravermelho e Raman com Transformada de Fourier,

a temperatura variável e da Espectroscopia de Fotoluminescência. Além disso, estudou-se o comportamento electroquímico das redes híbridas por Espectroscopia de Impedância Complexa, para medição da condutividade iónica, e por Voltametria Cíclica de Varrimento, para determinação do domínio de estabilidade redox.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões finais do trabalho reportado nesta tese e são delineadas perspectivas de trabalho futuro.

É de referir que a investigação e análise dos materiais sintetizados foi efectuada no quadro de uma colaboração estreita entre vários departamentos: Departamento de Química da Universidade do Minho (Professor Michael Smith, Professora Maria Manuela Silva e Doutora Paula Barbosa e), Departamentos de Física (Professora Rute A. Sá Ferreira, Professor Luís Dias Carlos e Doutor Nuno João Silva) e Química (Professor João Rocha) da Universidade de Aveiro, o Department of Applied Physics da Chalmers University of Technology, Suécia (Doutores Per Jacobson e Denis Ostrovskii) e o Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista de Araraquara, São Paulo, Brasil (Professores Sidney Ribeiro e Celso V. Santilli e Doutor Karim Dahmouche).

1.6 Referências

-
- [1] P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **6** (1996) 511.
 - [2] Functional Hybrid Materials, P. Gomez-Romero, C. Sanchez, Editors, Wiley Interscience, New York, (2003).
 - [3] Hybrid Materials Synthesis, Characterization, and Applications, Guido Kickelbick Editors, Wiley, John & Sons, Weinheim (2006).
 - [4] D. Levy, S. Einhorn, D. Avnir, *J. Non-Cryst. Solids* **113** (1989) 137.
 - [5] E. J. A. Pope, A. Asami, J. D. Mackenzie, *J. Mater. Res.* **4** (1989) 1018.
 - [6] L. Matejka, K. Dušek, J. Pleštil, J. Kríž, F. Lednický, *Polymer* **40** (1998) 171.
 - [7] P. Gómez-Romero, C. Sanchez, *New J. Chem.* **1** (2005) 57.
 - [8] C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.* **13** (2001) 3061.
 - [9] B. M. Novak, *Adv. Mater.* **5** (1993) 422.
 - [10] P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **6** (1996) 511.
 - [11] U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* **7** (1995) 2010.
 - [12] D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.* **95** (1995) 1431.
 - [13] F. Ribot, C. Sanchez, *Comments Inorg. Chem.*, **20** (1999) 327.
 - [14] C. Sanchez, F. Ribot, B. Lebeau, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 35.

-
- [15] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 3559.
- [16] B. Boury, R. J. P. Corriu *Chem. Commun.* (2002) 795.
- [17] J. J. E. Moreau, L. Vellutini, C. Bied, M. Man, W. C. Michel, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* **32(1–3)** (2004) 63; (b) J. J. E. Moreau, L. Vellutini, C. Bied, M. Man, C. Wong, *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, **31(1–3)** (2004) 151; (c) J. Moreau, L. Vellutini, M. Man, C. Wong, C. Bied, P. Dieudonne, J.-L. Bantignies, J. L. Sauvajol, *Chem. Eur. J.* **11(5)** (2005) 1527; (d) J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Man, C. Wong, C. Bied, J.-L. Bantignies, P. Dieudonne, J.-L. Sauvajol, *J. Am. Chem. Soc.* **123(32)** (2001) 7957; (e) J. J. E. Moreau, B. P. Pichon, G. Arrachart, C. Wong, M. Man, C. Bied, *New J. Chem.* **29(5)** (2005) 653.
- [18] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **423** (2003), 705.
- [19] (a) F. Millange, C. Serre, J. Marrot, N. Gardant, F. Pelle, G. Ferey, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 642; (b) G. Ferey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surble, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **43** (2004) 6291; (c) C. Serre, F. Millange, S. Surble, G. Ferey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 6286.
- [20] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, *MRS Bull.* **30(2)** (2005) 93.
- [21] E. Ruiz-Hitchky, *Adv. Mater.* **5** (1993) 334.
- [22] R. A. Vaia, E. P. Gianellis, *MRS Bull.* **26(5)** (2001) 394.
- [23] F. Leroux, J. P. Besse, *Chem. Mater.* **13** (2001) 3507.
- [24] S. Mann, S. L. Burkett, S. A. Davis, C. E. Fowler, N. H. Mendelson, S. D. Sims, D. Walsh, N. T. Whilton, *Chem. Mater.* **9** (1997) 2300.
- [25] G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **102** (2002) 4093.
- [26] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **359** (1992) 710.
- [27] A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, *Adv. Mater.* **12** (2000) 1403.
- [28] K. J. C. Van Bommel, A. Friggeri, S. Shinkai, *Angew. Chem., Int. Ed.* **42** (2003) 980.
- [29] R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, C. Thieuleux, *New J. Chem.* **27** (2003) 905.
- [30] G. Fornasieri, L. Rozes, S. Le Calvé, B. Alonso, D. Massiot, M. N. Rager, M. Evain, K. Boubekur, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 4869.
- [31] N. Steunou, S. Förster, P. Florian, C. Sanchez, M. Antonietti, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 3426.
- [32] C. Sanchez, H. Arribart, M. M. Giraud-Guille, *Nature Mater.* **4** (2005) 277.

-
- [33] (a) A. Bouchara, G. Mosser, G. J. de A. A. Soler-Illia, J. Y. Chane-Ching, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 2347.
- [34] G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **419** (2000).
- [35] C. J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press, Inc. New York (1990).
- [36] C. J. Brinker, *J. Non-Crystalline Solids* **100** (1988) 31.
- [37] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica* (Wiley: New York, 1979).
- [38] K. C. Chen, K. J. Thorne, A. Chemseddine, F. Babonneau, J. D. Mackenzie, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **121** (1988) 571.
- [39] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 5705.
- [40] L. W. Kelts, N. J. Effinger, S. M. Melpolder, *J. Non-Crystalline Solids* **83** (1986) 353.
- [41] R. A. Assink, B. D. Kay, *J. Non-Crystalline Solids* **99** (1988) 359.
- [42] L. C. Klein, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **15** (1985) 227.
- [43] R. Kasemann, H. Schmidt, *New J. Chem.* **18** (1994) 1117.
- [44] I. Hazan, M. Rummel, U.S. Patent, N° 5, 162, 426 (1992).
- [45] T. Minami, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **18** (2000) 290.
- [46] A. Shirakura, Research Laboratory for Packaging, presented at the 10th International Workshop on Glass and Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels, Kirin, Yokohama, 20–24 September, 1999
- [47] G. Schottner, *Chem. Mater* **13** (2001) 3422.
- [48] [www.rsc.org/delivery/_ArticleLinking/ArticleLinking.cfm?JournalCode=JM&Year=2005&ManuscriptID=b509097k&Iss=35-36 -cit104](http://www.rsc.org/delivery/_ArticleLinking/ArticleLinking.cfm?JournalCode=JM&Year=2005&ManuscriptID=b509097k&Iss=35-36-cit104).
- [49] E. Bescher, F. Piqué, D. Stulik, J. D. Mackenzie Long-Term Protection of the Last Judgment Mosaic in Prague, *J. Sol-gel Sci Techn* **19** (2000) 215.
- [50] T. Itou, S. Matsura, K. Shimizu, *Toshiba Rev.* **45** (1990) 831.
- [51] (a) G. Schottner, J. Kron, K. J. Deichmann, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13** (1998) 183; (b) G. Schottner, J. Kron, K. J. Deichmann, *Glas-Ingenieur* **8** (1998) 39; (c) J. Kron, G. Schottner, K. J. Deichmann, *Thin Solid Films* **392** (2001) 236.
- [52] E. Y. Kawachi, C. A. Bertran, R. R. Reis, O. L. Alves, *Quim. Nova* **23** (2000) 518.
- [53] (a) D. Tian, S. Blacher, Ph. Dubois, R. Jérôme, *Polymer* **39** (1998) 855; (b) D. Tian, S. Blacher, R. Jerome, *Polymer* **40** (1999) 951.
- [54] S. D. Lee, G. H. Hsiue, C. Y. Kao, P. C. T. Chang, *Biomaterials* **17** (1996) 587.
- [55] (a) D. C. Jagger, A. Harrison, K. D. Jandt, *J. Oral Rehabilitation* **26** (1999) 185; (b) D. Skrtic, J. M. Antonucci, E. D. Eanes, N. Eldelman, *Biomaterials* **25** (2004) 1141.

-
- [56] (a) H. Wolter, W. Storch, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* **2** (1994) 93; (b) H. Wolter, W. Storch, H. Ott, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **346** (1994) 143; (c) H. Wolter, W. Glaubitt, K. Rose, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **271** (1992) 719; (d) M. T. Firla, *Dental Spiegel* **8** (1999) 48; (e) H. Wolter, W. Storch, C. Gellermann, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **435** (1996) 67; (f) H. Wolter, W. Storch, S. Schmitzer, W. Geurtzen, G. Leuhausen, R. Maletz, in *Werkstoffe für die Medizintechnik*, vol. 4, ed. H. Plack and H. Stallforth, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, p.245
- [57] M. Popall, R. Buestrich, G. Semrau, G. Eichinger, M. Andrei, W. O. Parker, S. Skaarup, K. West, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 1499.
- [58] Y. Charbouillot, D. Ravaine, M. Armand, C. Poinsignon, *J. Non-Cryst. Solids* **103** (1988) 325.
- [59] F. Rousseau, C. Poinsignon, J. Garcia, M. Popall, *Chem. Mater.* **7** (1995) 828.
- [60] V. Zea Bermudez, D. Baril, J. Y. Sanchez, M. Armand, C. Poinsignon, *Proc. Meeting on “Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XI”*, ed. A. H. L. Goff, C.-G. Granqvist and C. M. Lampert, *Proceedings SPIE*, **1728**, Bellingham, Washington, 1992, 180.
- [61] Y. Cao, P. Smith, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **48** (1992), 91.
- [62] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik and R. Reynolds, *Adv. Mater.* **12** (2000), 481.
- [63] L. S. Roman, O. Inganäs, T. Granlund, T. Nyberg, M. Sevensson, M. R. Anderson, J. C. Hummelen, *Adv. Mater.* **12** (2000) 189.
- [64] A. C. Arango, L. R. Johnson, V. N. Bliznyuk, Z. Schlesinger, A. A. Carter, H. H. Hörhold, *Adv. Mater.* **12** (2000) 1689.
- [65] M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W. Wu, *Adv. Mater.* **12** (2000) 1737.
- [66] (a) K. Naoi, *J. Electrochem. Soc.* **144**. (1997) L173; (b) P. Novak, K. Mueller, K. S. V. Santhanam, O. Haas, *Chem. Rev.* **97** (1997) 207.
- [67] B. Schaudel, G. Guermeur, C. Snchez, K. Nakatani, J. Delaire, *J. Mater Chem* **7** (1997) 61.
- [68] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **335** (1991) 737.
- [69] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 269.
- [70] D. Avnir, *Acc. Chem. Res.* **28** (1995) 328.
- [71] O. Lev, M. Tsionsky, L. Rabinovich, L. Glezer, V. Sampath, S. Pankratov, I. Gun, *J. Anal. Chem.* **67** (1995) 22A.
- [72] C. Rottman, G. Grader, Y. DeHazan, S. Melchior, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 8533.

-
- [73] (a) T. Jin, S. Inoue, K. Machida, G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 4054;
(b) H. Li, S. Inoue, D. Ueda, K. Machida, G. Adachi, *Electrochem Solid State Lett.* **2** (1999) 354.
- [74] B. Lebeau, C. Sanchez, S. Brasselet, J. Zyss, *Chem. Mater.* **9** (1997) 1012.
- [75] D. M. Burland, R. D. Miller, C.A. Walsh, *Chem. Rev.* **94** (1994) 31.
- [76] D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 5956.
- [77] M. M. E. Severin-Vantilt, E. W. J. L. Oomen, *J. Non-Cryst. Solids* **6** (1993) 38.
- [78] S. D. Burnside, V. Shklover, Ch. Barbé, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks, M. Grätzel, *Chem. Mater.* **10** (1998) 2419.
- [79] (a) M. Adachi, Y. Murata, I. Okada, S. Yoshikawa, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) G488; (b) W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* **295** (2002) 242.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O número de técnicas de caracterização usadas na análise da composição, da estrutura, bem como das propriedades físicas dos materiais híbridos O-I desenvolvidos no quadro desta tese de doutoramento foi elevado. Os métodos utilizados na caracterização dependeram da composição do material. Na presente secção é feita uma descrição do conjunto global de técnicas utilizadas, sendo de referir que foram manipuladas experimentalmente por mim as seguintes técnicas: Espectroscopia de infravermelho e Espectroscopia de Raman, Calorimetria Diferencial de Varrimento e Análise Termogravimétrica. Os resultados obtidos pelas outras técnicas enquadram-se no âmbito da colaboração existente com outras instituições.

2.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear [1,2,3,4]

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica bastante eficiente e sensível na investigação do ambiente químico de um núcleo específico. Esta técnica é o método mais efectivo para observar a estrutura de cadeias poliméricas em solução ou no estado sólido. Esta técnica é uma forma de espectroscopia de absorção que envolve colocar uma amostra sob a acção de um campo magnético forte e irradiá-la com uma radiação de radiofrequências. A absorção desta energia permite transições entre estados de energia rotacionais quantificados do núcleo que foram orientados pelo campo magnético.

Os níveis de energia dependem da magnitude do momento magnético angular, μ , e a força do campo externo aplicado, B_0 . A diferença de energia entre o nível de maior energia e o de menor energia é da ordem da radiofrequências. É de referir que o núcleo em diferentes partes da molécula apresenta diferentes ambientes electrónicos dependendo da natureza da ligação e dos restantes grupos vizinhos. Este facto conduz a diferenças no campo necessário para alinhar o spin do núcleo, e consequentemente, a diferentes frequências de absorção, fenómeno referido como deslocamento químico (δ) relativamente a uma referência padrão. Materiais de referência são materiais que são quimicamente inertes, isotropicamente magnéticos e que se dissolvem no mesmo solvente que o composto a analisar. O tetrametilsilano (TMS) (Esquema 2.1) é usado como material de referência para o ^1H , o ^{13}C e o ^{29}Si em solventes orgânicos e tem como posição de δ zero, pois não seria prático medir o valor real do campo magnético no qual ocorre a absorção de energia. A diferença de absorção ou o δ relativamente a TMS é expresso em dimensões de partes por milhão (ppm) (devido a estes deslocamentos serem muito pequenos em comparação com a intensidade do campo magnético externo), e corresponde ao deslocamento em ciclos (Hz) relativamente ao TMS dividido pela frequência aplicada do instrumento e multiplicado pelo factor 10^6 , isto é,

$$\delta = \frac{\text{frequência de absorção}}{\text{frequência aplicada}} 10^6 \quad (2.1)$$

2.1.1 RMN de estado líquido

A técnica de RMN do estado líquido é uma técnica bastante utilizada na caracterização de soluções. O espectro de RMN consiste numa série de riscas finas correspondente a uma média de todas as interações anisotrópicas devido ao movimento molecular na solução. No RMN de estado líquido os núcleos mais estudados são o ^1H e ^{13}C . Na presente secção vamos fazer uma descrição do estudo destes núcleos.

Na ausência de campo magnético externo, os momentos magnéticos dos protões do **núcleo de hidrogénio** estão orientados ao acaso. Quando um composto contendo átomos de hidrogénio (portanto, protões) é colocado sob a acção de um campo magnético externo, os protões só podem assumir uma de duas orientações possíveis em relação ao campo magnético externo: o momento magnético do protão pode estar alinhado "paralelamente" ou "anti-paralelamente" ao campo externo. Estes dois alinhamentos correspondem aos dois estados de spin, sendo as suas energias diferentes uma da outra. Quando o protão está alinhado com o campo (paralelo) a sua energia é mais baixa do que quando está alinhado contra o campo magnético (anti-paralelo).

A primeira característica a realçar no espectro de RMN de ^1H é a relação entre o número de sinais no espectro e o número de tipos diferentes de átomos de hidrogénio no composto. O que é importante na análise de um sinal no espectro não é a sua altura, mas a área desse pico. Estas áreas, quando medidas com exactidão, estão entre si na mesma razão que o número de átomos de hidrogénio que provocam cada sinal. Os espectrómetros medem automaticamente estas áreas e no espectro aparecem *curvas integrais* correspondentes a cada sinal. A resolução e a nitidez dos espectros de RMN dependem da intensidade do campo magnético utilizado.

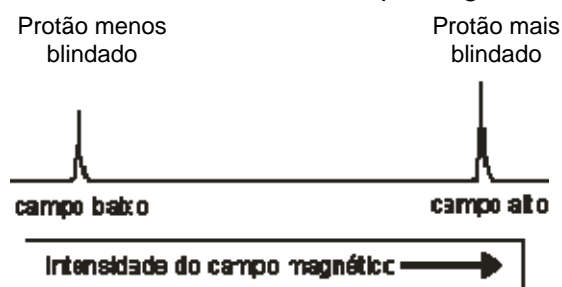


Fig. 2.1

O grau de blindagem do protão pelos electrões circulantes depende da densidade electrónica relativa em torno desse protão. A densidade electrónica em torno do

protão, por sua vez, depende, em grande parte, da presença de grupos electronegativos. Quanto mais próximo destes grupos "electroatractores", menos blindado estará o protão. A deslocalização de electrões (ressonância) também contribui para a desblindagem do protão. Um protão blindado absorverá energia num campo externo de maior intensidade (ou em frequências mais elevadas). O campo externo deve ser mais intenso para compensar o efeito do pequeno campo induzido (Fig. 2.1).

O desdobramento do sinal no espectro de RMN de ^1H é um fenómeno que ocorre graças às influências magnéticas sobre os átomos de hidrogénio responsáveis pelo sinal por parte de outros átomos de hidrogénio adjacentes. Este efeito é conhecido como **acoplamento spin-spin**. O acoplamento de um hidrogénio com outro gera um pico duplo (duplete), o acoplamento entre três hidrogénios gera um pico triplo (triplete) e assim por diante. Sinais com múltiplos picos (mais de 7 ou 8) podem ser chamados *multipletos* (Fig. 2.2).

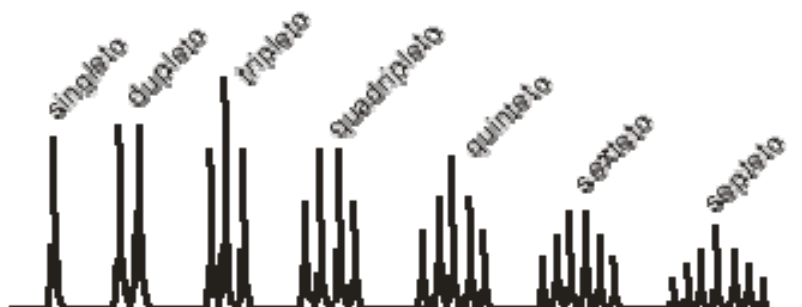


Fig. 2.2 – Tipos de acoplamento no RMN de ^1H

O **núcleo ^{13}C** tem uma grande importância na análise de compostos orgânicos. Os espectros de RMN de ^{13}C são, usualmente, menos complicados que os espectros de RMN de ^1H e mais fáceis de interpretar. Como o ^{13}C existe na natureza em percentagem muito baixa, os sinais de RMN gerados pelos seus núcleos não poderiam ser visualizados no espectro. No entanto, a técnica utilizada nos aparelhos de RMN de ^{13}C consiste em irradiar com um pulso curto e potente de radiofrequência, para excitar todos os núcleos de ^{13}C existentes na amostra. Os dados são digitalizados automaticamente e guardados em computador e posteriormente ocorre uma série de pulsos repetidos, que acumula os pulsos, construindo os sinais.

Ao contrário do espectro de RMN de ^1H , que necessita apenas uma pequena quantidade (mg) de amostra, na RMN de ^{13}C é preciso de 10 a 200 mg em 0,4 ml de solvente deuterado, de modo a compensar a baixa percentagem e permitir a acumulação dos sinais. É importante referir que, enquanto no espectro de RMN de ^1H

a faixa de absorção magnética dos prótons varia de 0 a 14 ppm, no espectro de RMN de ^{13}C a faixa varia de 0 a 240 ppm.

A fácil interpretação do espectro de RMN de ^{13}C está relacionada com o facto de cada carbono presente na molécula produzir apenas um pico, uma vez que não se observam acoplamentos carbono-carbono que provoquem o desdobramento do sinal em picos múltiplos. Por isso podem-se utilizar aparelhos de RMN mais simples, de 30 ou 60 MHz, já que não é necessária grande precisão para distinguir sinais desdobrados.

Densidades electrónicas relativamente altas em torno de um átomo blindam o núcleo contra o campo magnético, provocando o aparecimento de sinais em campos altos (ppm menores) no espectro de RMN. Assim, carbonos que estão ligados exclusivamente a outros átomos de carbono e de hidrogénio têm blindagem elevada diante do campo magnético. Por outro lado, carbonos ligados a grupos electronegativos estão relativamente desblindados. Existem tabelas dos intervalos aproximados do deslocamento químico de carbonos com diferentes substituintes.

2.1.2 RMN de estado sólido

Em princípio, a RMN de estado sólido de elevada resolução pode permitir obter o mesmo tipo de informação que a RMN de estado líquido, mas necessita de equipamento especial, incluindo rotação segundo ângulo mágico (em inglês, *magic-angle spinning (MAS)*) e polarização cruzada (em inglês, *cross polarization (CP)*), sequências especiais de pulsos, uma sonda electrónica melhorada, etc.

O espectro de RMN de estado sólido consiste em picos largos devido à anisotropia das interacções dependentes da orientação.

A espectroscopia de RMN do estado sólido apresenta várias vantagens: permite a analisar as amostras no seu estado natural, é uma técnica não destrutiva e permite obter informação sobre a cristalinidade.

No campo dos materiais híbridos os núcleos mais investigados são o ^{13}C e o ^{29}Si .

O espectro de RMN de ^{13}C CP/MAS permite observar que o componente orgânico permanece intacto no gel, além de permitir estudar a estrutura e a dinâmica das cadeias poliméricas do material.

O espectro de RMN de ^{29}Si permite determinar as proporções relativas das diferentes espécies de silícios presentes nos materiais híbridos obtidos pelo processo sol-gel. Deste modo, permite compreender a cinética do processo e os parâmetros de síntese, tais como a estrutura do precursor e as condições de síntese. O núcleo é sensível aos primeiros e segundos vizinhos mais próximos e deste modo podem-se

distinguir diferentes átomos de silício no material final. Para os materiais híbridos é usada a nomenclatura de letras e números. Estas unidades são designadas de acordo com a funcionalidade do precursor (R'_3SiOR (M), $R'_2Si(OR)_2$ [D], $R'Si(OR)_3$ [T] e $Si(OR)_4$ [Q] em que R' é um grupo orgânico e R corresponde a um grupo orgânico como por exemplo o etilo) e no número de ligações Si-O-Si (T^2 = duas ligações), o números de átomos de Si que estão ligados aos átomos de oxigénio (4 a 1), respectivamente é adicionado à abreviatura. Estas espécies de silício tem diferentes δ o que ajuda a distingui-los. Por outro lado, o grau de condensação de uma rede de siloxano pode ser quantificado através dos dados de RMN de ^{29}Si .

2.2 Análise Térmica [5,6]

A análise térmica inclui um grupo de técnicas que permite determinar propriedades físicas e químicas da amostra enquanto é sujeita a um programa de temperatura controlada. A análise térmica engloba técnicas tais como: (1) medição de curvas de aquecimento; (2) calorimetria dinâmica adiabática; (3) análise diferencial térmica; (4) calorimetria diferencial de varrimento (em inglês *Differential Scanning Calorimetric*, DSC); (5) análise termogravimétrica (ATG); (6) análise termomecânica e (7) análise dinâmica termomecânica.

Estas técnicas são caracterizadas por várias vantagens: (1) a amostra pode ser estudada num intervalo considerável de temperaturas utilizando programas de aquecimento/arrefecimento variados; (2) praticamente qualquer estado físico da amostra (sólido, líquido, em solução, ou gel) pode ser estudado; (3) apenas é necessária uma pequena quantidade de amostra (0.1 μg - 10 mg); a atmosfera envolvente da amostra pode ser seleccionada em função da análise pretendida; (4) o tempo requerido para completar um ensaio pode variar entre apenas alguns minutos até algumas horas. Paralelamente a estas vantagens, em qualquer um dos casos citados, o equipamento é de fácil operação, possibilitando uma elevada eficiência e produtividade.

No presente trabalho utilizaram-se duas técnicas de análise térmica em particular DSC e ATG.

2.2.1 Calorimetria Diferencial de Varrimento

A DSC é uma técnica termo-analítica de elevada sensibilidade que envolve a medida de propriedades físicas e/ou químicas em função da temperatura [7]: (a) temperaturas características (temperatura de transição vítrea (T_v), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_f), e temperatura de degradação ou decomposição (T_D)); (b) grau de cristalinidade; (c) diagramas de fase; (d) entalpias de transição de fase e de reacção; (e) estabilidades térmica e oxidativa; (f) grau de pureza; (g) cinética de reacção.

Esta técnica é um processo de variação de entalpia, no qual a diferença na energia calorífica fornecida ao cadinho da substância e ao cadinho de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância em estudo e a referência são submetidas a um mesmo programa de aquecimento ou arrefecimento, rigorosamente controlado.

As curvas (ou termogramas) de DSC apresentam em ordenadas o fluxo de calor fornecido à amostra (expresso como uma velocidade de aquecimento) dH/dt (mJs^{-1} ou mcal s^{-1}) e em abcissas o tempo ou temperatura (Fig. 2.3).

Num termograma de DSC a área do pico entre a linha de base e a curva é proporcional aos efeitos térmicos sofridos pela amostra durante um processo controlado de temperatura. A área é dada pela seguinte expressão

$$A = \pm \Delta H \times m \times K \quad (2.2)$$

onde ΔH é a variação de entalpia da amostra, m é a massa da amostra e K é o coeficiente de calibração que depende do aparelho utilizado.

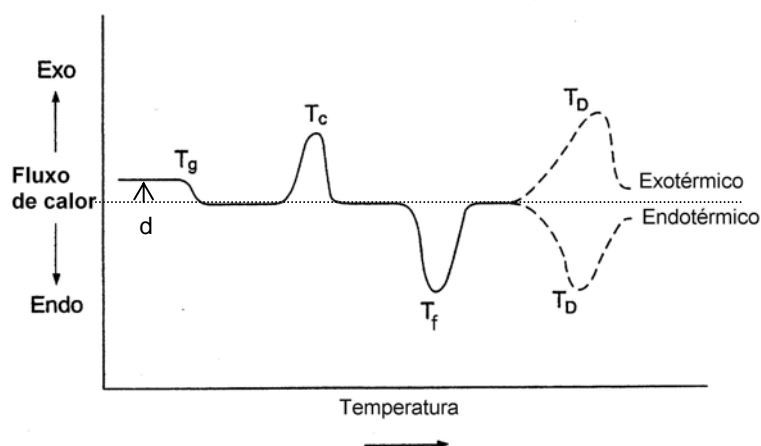


Fig. 2.3 - Curva genérica de DSC

Em geral, nos termogramas de DSC os fenómenos exotérmicos aparecem acima da linha de base e os processos endotérmicos abaixo da linha de base (Fig. 2.3). A variação de entalpia de uma reacção num processo endotérmico resulta no aquecimento da resistência da amostra. No caso de um processo exotérmico, a resistência da referência aquece de modo a poder reestabelecer o equilíbrio de temperatura ΔT para zero.

Quando uma amostra é sujeita a um programa de temperatura controlado, o fluxo de calor fornecido à amostra é proporcional à capacidade calorífica (C_p). O valor de C_p pode ser determinado a uma temperatura determinada medindo o deslocamento d (Fig. 2.3).

$$C_p = \frac{d}{\text{velocidade de aquecimento} \times m} \quad \text{ou} \quad C_p = \frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)}{\left(\frac{dT}{dt}\right) \times m} \quad (\text{mJg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}) \quad (2.3)$$

As transições térmicas que ocorrem são divididas em dois tipos. As *Transições de primeira ordem* consistem em transições térmicas que envolvem mudanças no calor latente e na capacidade calorífica do material (e.g., T_c e T_f). As *Transições de segunda ordem* envolvem mudança na capacidade calorífica, mas não no calor latente (e.g., T_v).

Existem várias variáveis que influenciam a natureza dos termogramas de DSC (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Parâmetros que influenciam os termogramas de DSC final.

Parâmetro	Consequência	Recomendação
Tamanho da partícula	Curvas irreprodutíveis	usar um tamanho de partícula pequeno e uniforme
Localização do Termopar	Curvas irreprodutíveis	Optimizar a localização do termopar
Empacotamento da amostra	Curvas irreprodutíveis	Optimizar a técnica de empacotamento
Velocidade de aquecimento	Variações nos picos	Usar uma velocidade de aquecimento baixa
Quantidade de amostra	Variações nos picos	Optimizar a massa da amostra
Cadinho	Variações nos picos	Optimizar o cadinho
Atmosfera em torno da amostra	Variações no termograma	Usar um gás inerte

Como todos os instrumentos de medida, os aparelhos de DSC apresentam um certo tempo de resposta devido a alguma resistência térmica, o que se traduz pelo aparecimento de desvios de linha de base. A calibração para a entalpia pode ser feita por efeito de Joule através de uma sonda de propriedades térmicas conhecidas.

No caso dos calorímetros DSC da SETARAM, tanto para a calibração da entalpia como para a calibração da temperatura, usam-se materiais de referência (metais, cerâmicos ou líquidos) com propriedades bem definidas na região de temperaturas em que se pretende trabalhar e utilizando diferentes velocidades de aquecimento/arrefecimento, visto que a temperatura a que ocorre uma dada transformação depende da velocidade de varrimento.

As temperaturas de fusão de padrões como o índio, estanho, chumbo, etc., são utilizadas para calibrar a temperatura indicada pelo equipamento, enquanto que a entalpia de fusão destes metais é utilizada na calibração do sinal calorimétrico (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 - Alguns materiais de referência para DSC [5].

Pontos de fusão			Transições sólido-sólido		
Material	Temperatura (°C)	Entalpia (J/g)	Material	Temperatura (°C)	Entalpia (J/g)
Hg	-38.8344	11.5	Ciclohexano	-83.1	Não disponível
In	156.59	28.42	KNO ₃	127.7	50.48
Sn	231.928	59.2	KClO ₄	299.5	99.32
Pb	327.502	23.16	Ag ₂ SO ₄	412	59.85
Zn	419.527	112.0	SiO ₂	573	12.1
Al	660.323	400.1	K ₂ SO ₄	583	48.49
Ag	961.78	104.7	K ₂ CrO ₄	665	51.71
Au	1064.18	63.7	BaCO ₃	810	89.00
Cu	1084.62	205.4	SrCO ₃	925	133.23

2.2.2 Análise Termogravimétrica

O princípio da ATG é bastante simples. É uma técnica que permite a análise quantitativa de qualquer perda de massa associada a um processo de transição ou de degradação térmica enquanto a substância é sujeita a um programa de temperatura controlado [8,9]. As alterações de massa de um material resultam da ruptura e/ou formação de várias ligações físicas ou químicas a elevadas temperaturas que levam à formação de produtos voláteis ou à formação de produtos de reacção mais pesados.

A ATG é afectada por várias condições experimentais e depende das características da amostra (estrutura molecular): atmosfera do forno, velocidade de aquecimento, tamanho da partícula, quantidade de amostra, condutividade térmica da amostra, capacidade de aquecimento e natureza da atmosfera em torno da amostra, entre outras.

2.3 Difracção de Raios-X [6,10]

Os raios-X são ondas electromagnéticas caracterizadas por elevadas energias, com c.d.o. muito mais pequenos (0.01-10 nm) que o da luz visível, mas comparáveis à distância interatômica nos cristais (0.5-2.5 Å). Possuem uma energia muito superior à da luz visível. No espectro electromagnético, os raios-X encontram-se situados entre os raios ultravioleta e os raios γ .

Um difractograma de raios-X (XRD) é como uma impressão digital. Misturas de diferentes fases cristalográficas podem ser facilmente distinguidas por comparação com difractogramas de referência. A informação mais importante retirada a partir deste método é a composição cristalina e a pureza da fase. Além disso, a técnica de XRD é relativamente rápida e não-destrutiva.

Quando uma substância cristalina é irradiada por um feixe de raios-X incidindo segundo um determinado ângulo, os diferentes planos ou camadas de átomos dos cristais reflectem parte da radiação, sendo o ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência. Para que as ondas reflectidas pelos diferentes planos cristalinos estejam em fase, isto é, para que seja máxima a intensidade da radiação reflectida, é necessário que se verifique uma certa relação entre o c.d.o. da radiação incidente, a distância entre os planos dos cristais (*distância interplanar*) e o ângulo de incidência, isto é, deve obedecer à lei de Bragg, que é definida pela seguinte equação:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.5)$$

em que n é um número inteiro, dito ordem de difracção, λ o c.d.o. da radiação incidente e d a distância entre planos dos cristais (Fig. 2.4). Assim, submetendo uma amostra cristalina a raios-X de um determinado c.d.o. e traçando um diagrama com a intensidade da radiação difractada em função do ângulo de incidência, obtém-se, através dos máximos de difracção, um conjunto de distâncias entre planos cristalinos, as quais são características das substâncias. A ordem deste parâmetro n resulta do

facto da difracção construtiva dar origem a um número possível de difractogramas. Aquele que se move imediatamente à frente na mesma direcção relativamente à radiação incidente é considerado o feixe difractado de ordem zero, enquanto os outros que se encontram no lado oposto são considerados os feixes de 1ª ordem, 2ª ordem e em diante.

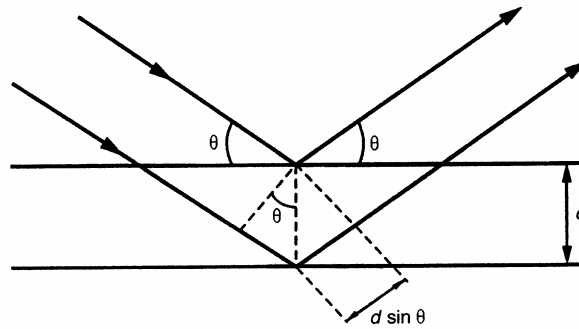


Fig. 2.4 – Princípio de XRD (Equação de Bragg)

Para materiais orientados, as cristalites são alinhadas e o diagrama de XRD é melhorado, como podemos observar na Fig. 2.5. No entanto, para determinar as dimensões da célula unitária é necessário atribuir os índices de Miller aos planos cristalográficos aos sinais do XRD, e isto é particularmente difícil em materiais semi-cristalinos.

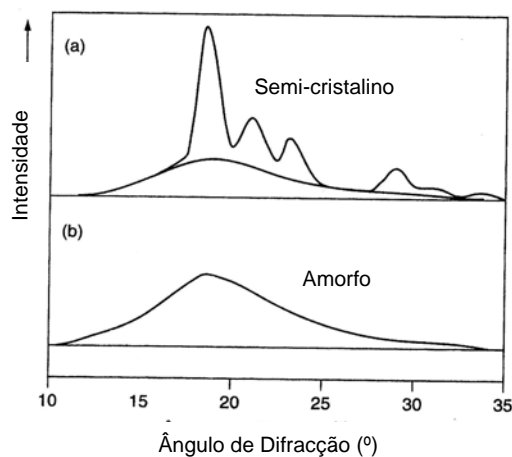


Fig. 2.5 - Difractogramas de XRD característicos de materiais semi-cristalinos (a) amorfos (a).

Os difractogramas dos materiais cristalinos apresentam picos finos. No caso de materiais semi-cristalinos e cristalinos é possível determinar o tamanho médio da cristalite a partir do pico, através do uso da equação de Debye-Scherrer,

$$d = \frac{0.9\lambda}{lma \cos \theta} \quad (2.6)$$

onde λ é c.d.o. da radiação de raios-X, lma é a largura a meia altura do máximo do pico de difracção (em radianos) e θ é o ângulo de Bragg.

Relativamente aos materiais amorfos os difractogramas exibem curvas largas arredondadas ou arcos se as regiões amorfas são parcialmente orientadas (Fig. 2.5). A posição do máximo no difractograma característico de materiais amorfos permite a medida da distância média intermolecular. O comprimento de coerência no qual a unidade estrutural sobrevive neste tipo de materiais é calculada através da equação de Scherrer modificada,

$$L = \frac{l\lambda}{A \cos \theta} \quad (2.7)$$

onde A , em radianos, é a área integrada do pico e I é a sua intensidade.

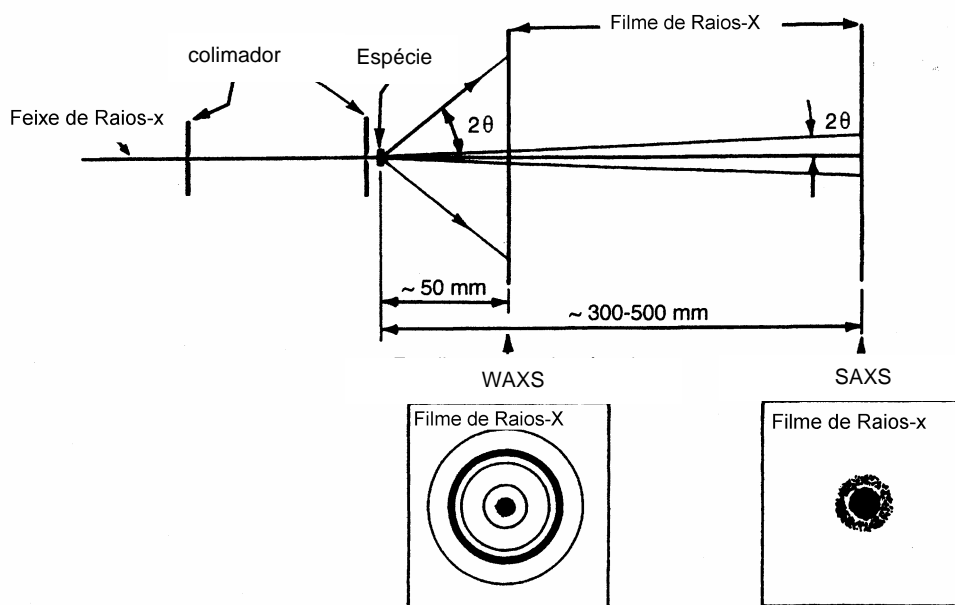


Fig. 2. 6 – Representação esquemática das difracções WAXS e SAXS.

Dois métodos de difracção de raios-X são usados: **Espalhamento de raios-X a elevados ângulos** (em inglês, *wide-angle X-ray scattering* - WAXS) e **Espalhamento de raios-X a baixos ângulos** (em inglês, *small-angle X-ray scattering* - SAXS) [11]. WAXS emprega valores de ângulos entre 5 a 120 °, permitindo obter informação sobre materiais semi-cristalinos com distâncias interatómicas de 1 a 50 Å. O SAXS abrange ângulos entre de 1 a 5°, podendo ser usado para obter informação das estruturas de materiais com grandes distâncias interatómicas, i.e., no intervalo de 50-700 Å. Consequentemente, o SAXS é útil na detecção de elevada periodicidade na estrutura, tal como a investigação de estruturas lamelares. A representação esquemática das difracções WAXS e SAXS é apresentada na Fig. 2. 6.

2.4 Microscopia Electrónica [6,12]

A microscopia electrónica tornou-se a técnica mais importante na caracterização da morfologia de materiais a nível nanométrico (nm) e actualmente até ao nível atómico. Este método fornece uma imagem directa da amostra e através do acoplamento ao microscópico de técnicas analíticas é possível obter a distribuição elementar nestas dimensões. Observando uma micrografia electrónica há que ter sempre consciência de alguns pontos limitantes: (a) todas as espécies encontram-se a alto vácuo e provavelmente tem outra forma num líquido ou num ambiente gel; (b) as imagens revelam apenas um pequeno fragmento de toda a amostra, o que pode resultar numa má análise, uma vez que a região analisada pode não ser característica de toda a amostra; (c) a amostra é tratada com uma fonte de elevada energia electrónica e provavelmente pode ser alterada pela fonte. Os pontos (a) e (c) podem ser evitados usando uma técnica especial, por exemplo o TEM criogénico onde a amostra é medida a baixas temperaturas no estado gelado. Em geral, os resultados de microscopia electrónica devem ser sempre confirmados por outras técnicas.

2.4.1 Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

A microscopia electrónica de varrimento (em inglês, *scanning electronic microscopy*- SEM) produz imagens de elevada resolução da superfície de uma amostra. As imagens de SEM têm uma aparência tridimensional e deste modo são bastante úteis para o exame da estrutura da superfície da amostra. A aparência tridimensional das imagens é devida à profundidade de campo do microscópico electrónico de varrimento. Os electrões primários que saem da fonte embatem na superfície da amostra e são espalhados inelasticamente pelos átomos desta. A

interacção dos electrões com a amostra produz electrões emitidos (secundários), raios-X característicos, electrões retrodispersados e electrões Auger. Os sinais mais importantes para a formação da imagem em SEM são dados pelos electrões secundários e pelos electrões retrodispersados, porque interagem na zona superficial da amostra. Os electrões secundários estão confinados a uma pequena zona perto da zona de impacto do feixe de electrões, permitindo uma melhor resolução da imagem de SEM. Os raios-X característicos emitidos pelas amostras permitem obter informação qualitativa e quantitativa, fornecendo, por exemplo, a composição química da amostra em causa.

Diferentes modos de detecção podem ser aplicados, tais como a detecção de electrões retrodispersados ou difracção de electrões retrodispersados que dá informação cristalográfica da amostra.

A resolução espacial das técnicas de SEM depende de vários parâmetros, muitos deles de índole instrumental. Geralmente a resolução é baixa (de 20 nm a 1 nm), relativamente à microscopia electrónica de transmissão (em inglês, *transmission electronic microscopy*, TEM). No entanto, a SEM tem algumas vantagens comparativamente à TEM. Por exemplo, uma área bem maior da amostra pode ser analisada, os materiais podem ser usados “em bulk”, e, como já foi mencionado, uma variedade de modos estão disponíveis para medir a composição e a natureza da amostra.

2.4.2 Microscopia electrónica de transmissão (TEM)

Similarmente à técnica de SEM, informação qualitativa pode ser obtida pela TEM analítica, por exemplo a composição elementar da amostra através da realização do espectro de baixa energia dos electrões transmitidos. Adicionalmente, se o material em estudo for cristalino, esta técnica permite obter informação sobre a orientação do cristal e a sua estrutura cristalina.

As imagens de TEM são produzidas através da focagem da fonte de electrões numa camada da amostra bastante fina, sendo a imagem parcialmente transmitida por estes electrões que são portadores de informação da estrutura interna da amostra. A imagem é gravada pela incidência num ecrã fluorescente, lamela/placa fotográfica, ou sensor sensível à luz, tal como uma câmara CCD.

Normalmente, a técnica de TEM recebe detalhes da amostra devido a um baixo contraste que é baseado em interacções fracas com os electrões. No caso de amostras com elevado conteúdo de componentes orgânicos é necessário o uso de corantes (por exemplo, compostos metálicos pesados) de modo a detectar a imagem

de TEM. No entanto, alguns compostos orgânicos da amostra não são detectados porque se decompõem na presença de uma fonte electrónica. Esta situação pode ser evitada pelo uso de microscópio criogénico, que mantém a espécie às temperaturas do azoto e do hélio líquidos (crio-TEM).

Esta técnica tem a vantagem de que a imagem pode ser observada em tempo real no monitor do computador. No entanto, apresenta algumas desvantagens, como por exemplo, o tempo de preparação da amostra e a obtenção de imagens ser elevado, o que torna a análise de TEM um processo de elevado consumo de tempo.

2.5 Espectroscopia de Infravermelho [4,13,14]

A Espectroscopia de Infravermelho (IR) é baseada na vibração dos átomos das moléculas. Um espectro de IR é obtido por passagem de radiação de IR através duma amostra e pela medida da fracção da radiação incidente que é absorvida a uma energia particular.

A absorção de radiação infravermelha depende do momento dipolar (μ) permanente da molécula. A relação de μ com o tempo pode ser descrita em série de Taylor em relação à coordenada normal de vibração:

$$\mu(t) = \mu_o + \left(\frac{\delta\mu}{\delta Q} \right)_0 Q + \dots \quad (2.8)$$

onde Q é a coordenada normal de vibração, derivada das massas dos átomos envolvidos e dos seus movimentos relativos.

A absorção de infravermelho só é possível se a frequência da radiação incidente corresponder à frequência de uma vibração molecular em que haja alteração do μ da molécula $\left(\frac{\delta\mu}{\delta Q} \neq 0 \right)$. Se não se observar alteração do μ não é absorvida radiação e o modo de vibração diz-se inactivo.

A uma dada frequência, a absorvância está relacionada com a concentração da espécie que absorve a radiação através da lei empírica de Beer-Lambert-Bouguer

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon bc \quad (2.9)$$

em que T é a transmitância, I é a intensidade da radiação transmitida, I_0 é a intensidade de radiação incidente, ε é o coeficiente de absorção molar, b é o percurso

percorrido pela radiação através da amostra (ou percurso óptico) e c é a concentração da substância que absorve a radiação.

A absorção de infravermelho depende das direcções do momento de transição e do vector campo eléctrico, e é proporcional ao quadrado da componente do dipolo de transição cuja direcção é a mesma que a do vector campo eléctrico. A orientação do dipolo que absorve relativamente aos eixos moleculares é expressa pela razão de dicroísmo (D):

$$D = \frac{A_{||}}{A_{\perp}} \quad (2.10)$$

Se $D > 1$ o modo é denominado modo paralelo (π -); no caso contrário está-se em presença de um modo perpendicular (σ -).

As ligações podem vibrar segundo 6 maneiras diferentes, vulgarmente designados por *stretching* assimétrico e *stretching* simétrico, *scissoring*, *rocking*, *wagging*, *bending* e *twisting*.

Geralmente, a espectroscopia de IR é realizada através da utilização de transformada de Fourier (FT). Este método é baseado na interferência da radiação entre dois feixes, o qual origina o interferograma.

Os componentes básicos de um espectrofotómetro de FT-IR são apresentados na Fig. 2.7.

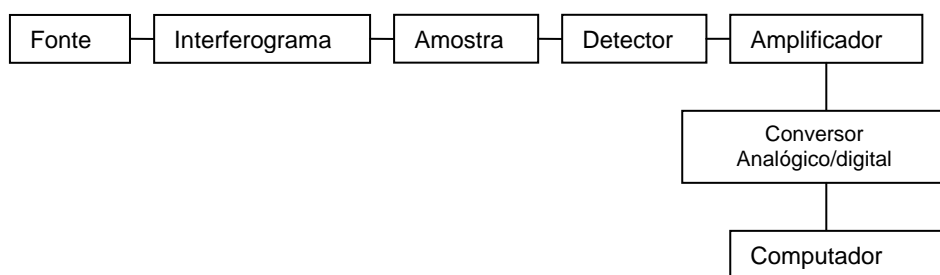


Fig. 2.7 - Componentes básicos de um espectrofotómetro de FT-IR.

2.6 Espectroscopia de Raman

As espectroscopias de Raman e IR são baseadas no mesmo processo físico, i.e., nas vibrações dos átomos da molécula. Contudo, as interações entre a radiação electromagnética de excitação e as amostras diferem nas duas espectroscopias. No caso da espectroscopia FT-Raman a radiação electromagnética interage com a molécula por difusão. As diferentes possibilidades de difusão de luz no presente caso são difusão de Rayleigh (não tem efeito no Raman), difusão de Stokes e difusão anti-Stokes.

Oscilações estáticas originam o espalhamento de luz elástica (difusão de Rayleigh) [15]. Pelo contrário, as oscilações inelásticas provocam o espalhamento de luz com o tempo, sendo acompanhadas por um desvio na frequência (difusão de Stokes e difusão anti-Stokes) [16]. A difusão de anti-Stokes (molécula perde energia) tem lugar quando a molécula se encontra inicialmente num estado excitado, passa em seguida a um estado virtual mais energético e depois relaxa para o estado fundamental. Neste caso, o fotão emitido possui maior frequência do que a radiação incidente (Fig. 2.8). No caso, da difusão de Stokes, em que a molécula passa do estado fundamental para um estado virtual mais energético e depois relaxa para um estado excitado, o fotão emitido tem menor energia (c.d.o. mais longos) que o fotão incidente (Fig. 2.8).

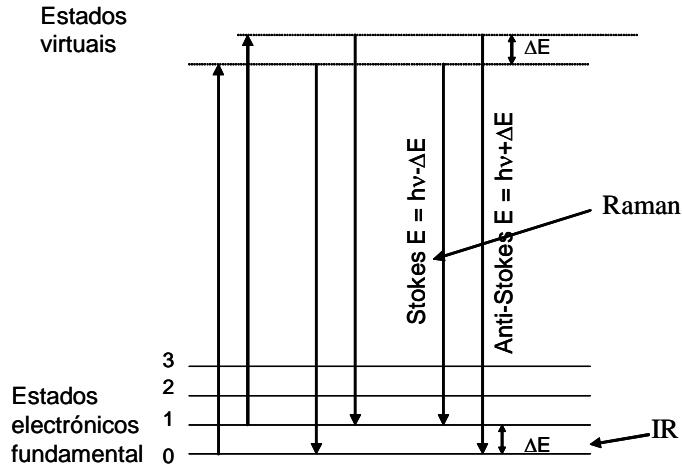


Fig. 2.8

A diferença de energia (ΔE) entre a luz incidente e a radiação difundida de Raman designa-se por desvio de Raman

$$\bar{\nu}_{incidente} - \bar{\nu}_{difundida} = \pm \bar{\nu}_{vibração} = \bar{\nu}_0 - \bar{\nu} = \pm \bar{\nu}_v \quad (2.11)$$

usando número de onda = $1/\lambda$, (λ é o c.d.o.).

O processo de difusão de Raman está relacionado com a polarizabilidade (α) da molécula. Quando o campo eléctrico da radiação electromagnética incidente interage com a nuvem electrónica da molécula observa-se a indução de um momento dipolar (μ_{ind}) na molécula, que é proporcional à força do campo eléctrico externo (E),

$$\mu_{ind} = \alpha E \quad (2.12)$$

Considerando o vector do campo eléctrico com componentes em três direcções, segundo os eixos cartesianos, a equação 2.12 tomará a forma

$$\mu_x = \alpha \times E_x \quad \mu_y = \alpha \times E_y \quad \mu_z = \alpha \times E_z \quad (2.13)$$

A polarizabilidade pode ser vista como uma medida da facilidade com a qual a nuvem electrónica pode ser deformada de modo a formar um dipolo. O momento dipolar induzido oscilará com a mesma frequência que o campo eléctrico oscilante externo. Se a α da molécula variar durante a vibração, isto é, se $\frac{\delta\alpha}{\delta Q} \neq 0$, μ_{ind} vai ser modulado, e como resultado o modo de vibração será activo em Raman.

A intensidade de um modo de Raman é proporcional ao quadrado da variação de polarizabilidade devida a vibrações moleculares envolvendo deslocamentos pequenos. A polarizabilidade pode ser expressa em série de Taylor

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \left(\frac{\delta\alpha}{\delta Q} \right)_0 Q + \dots \quad (2.14)$$

em que α_0 é a polarizabilidade de equilíbrio. A coordenada normal de vibração Q varia periodicamente segundo a expressão

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.15)$$

em que ν_v é frequência da coordenada normal de vibração e Q_0 é uma constante.

Como o campo eléctrico incidente varia com o tempo t de acordo com a expressão:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.16)$$

onde E_0 é uma constante, a variação temporal de μ_{ind} é dada por:

$$\mu_{ind}(t) = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta\alpha}{\delta Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos(\nu_0 - \nu_v)t + \cos(\nu_0 + \nu_v)t] \quad (2.17)$$

Os termos da equação 2.17 estão relacionados, da esquerda para a direita, com a luz difundida de Rayleigh (radiação emitida com a mesma frequência que a radiação incidente), luz difundida de Stokes e luz difundida Anti-Stokes. Esta previsão clássica das frequências corresponde à regra de selecção deduzida através da Mecânica Quântica para as transições Raman ($\Delta v = \pm 1$, v número quântico vibracional).

Se o campo eléctrico externo gerar um μ_{ind} cuja direcção seja a mesma que a do campo, independentemente da orientação da molécula, a molécula diz-se isotrópica. Para moléculas em que α seja diferente nas direcções x , y e z , resulta um μ_{ind} que pode não ser paralelo ao campo eléctrico externo. Estas moléculas designam-se por anisotrópicas. Os pontos gerados ao representar $\frac{1}{\sqrt{\alpha}}$ em qualquer direcção a partir da origem gera uma superfície denominada *elipsóide de polarizabilidade*. Se a molécula for isotrópica o elipsóide transforma-se numa esfera. A observação de um espectro de Raman resulta de uma mudança em tamanho e orientação do elipsóide de polarizabilidade, como consequência de vibrações ou rotações moleculares.

O diagrama esquemático de um espectrofotómetro de Raman é apresentado na Fig. 2.9.

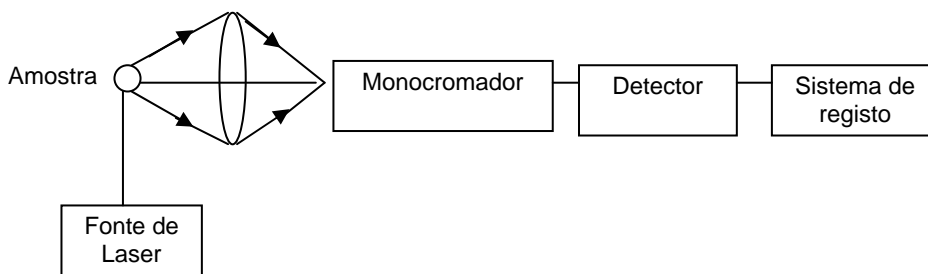


Fig. 2.9 - Diagrama esquemático de um espectrofotómetro de Raman.

Actualmente utiliza-se como fonte o laser de Nd-YAG, o qual opera a 1064 nm, evitando assim qualquer processo de fluorescência.

2.7 Espectroscopia de Impedância Complexa

A condutividade iónica total pode ser definida pela seguinte expressão

$$\sigma_{total} = \sum_i \mu_i n_i z_i \quad (2.18)$$

isto é, como o somatório estendido à totalidade de espécies com carga (z_i) que se possam deslocar, por acção do potencial eléctrico ou químico. Esta grandeza depende da mobilidade (μ_i), do número (n_i) e da carga (z_i) das espécies móveis.

Investigadores desde muito cedo, comentaram que a condutividade σ numa gama de temperatura podia ser representada pela equação VTF (Vogel-Tamman-Fulcher) [17]

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[-\frac{B}{T - T_0} \right] \quad (2.19)$$

onde σ_0 e B são constantes e T_0 é uma temperatura empírica relacionada com a T_v . A equação VTF descreve a difusão de moléculas através de um meio desordenado como uma matriz polimérica. O movimento segmental das cadeias poliméricas promovem a mobilidade iónica pelos centros de coordenação e um volume livre no qual os iões podem difundir-se pela influência de um campo eléctrico.

A determinação da condutividade iónica total de um electrólito pode ser realizada através de várias técnicas mas a mais apropriada baseia-se na espectroscopia de impedâncias [18]. Esta técnica permite a separação no espectro de frequências estudado entre a resposta devida ao electrólito e os processos interfaciais.

As células utilizadas são constituídas por dois eléctrodos separados por um filme de electrólito polimérico (Fig. 2.10):

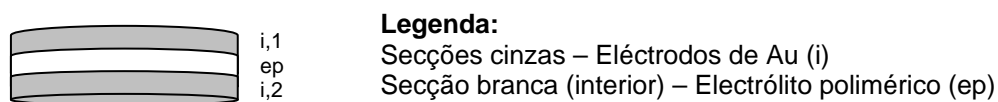


Fig. 2.10 - Esquema de uma célula utilizada para a determinação da condutividade iónica de um eléctrodo polimérico

Os materiais utilizados como eléctrodos são condutores metálicos, como aço inox, ouro ou mesmo platina, e apresentam a forma de discos de espessura reduzida. Minimizando a distância de separação entre os eléctrodos e maximizando a área dos

eléctrodos, diminui-se a densidade de corrente eléctrica que percorre o sistema. Este processo tem como objectivo não permitir a alteração das propriedades do sistema electroquímico. As interfaces metal/electrólito, nestas condições, exibem um comportamento puramente capacitivo, não ocorrendo qualquer transferência de carga eléctrica através da interface. Deste modo, nesta região há uma dupla camada eléctrica, devida à carga eléctrica acumulada em cada uma das fases, electrões no eléctrodo e iões no electrólito, o que lhe confere as características físicas idênticas a um condensador eléctrico.

A diferença de potencial medido entre os eléctrodos, E , pode variar de acordo com a distribuição de carga em cada uma das interfaces electrólito/eléctrodo. O valor de E ,

$$E = \Delta E_{i,1} + \Delta E_{ep} + \Delta E_{i,2} \quad (2.20)$$

corresponde ao valor da diferença de potencial através do electrólito, acrescido da queda de potencial junto a cada um dos eléctrodos (Fig. 2.10). Normalmente, não é possível determinar o valor de cada dos termos interfaciais, pelo que se procura, experimentalmente, um meio de minimizar a sua importância relativa.

Na técnica de impedâncias é aplicado um potencial eléctrico periódico de pequena intensidade e de frequência variável, entre os dois eléctrodos do sistema electroquímico, e é registada a intensidade de corrente eléctrica que é produzida. A impedância $Z(w)$,

$$Z(w) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{\Delta E \sin(wt)}{\Delta I \sin(wt + \varphi)} \quad (2.21)$$

é definida pela razão entre o potencial eléctrico aplicado $E(t)$ e a intensidade de corrente eléctrica que percorre a célula, $I(t)$.

A expressão anterior é simplificada na seguinte equação

$$Z(w) = |Z|(\sin(w) - j(\cos(w))) \quad (2.22)$$

em que $|Z|$ representa o módulo da impedância e w é proporcional à frequência do potencial eléctrico aplicado.

Após substituição das variáveis, esta função é transformada numa representação no plano complexo (x, jy), segundo a seguinte expressão:

$$Z(w) = Z' - jZ'' \quad (2.23)$$

A condutividade iónica (σ) pode ser calculada pelo uso da equação

$$\sigma = \frac{L}{AR} \quad (2.24)$$

sendo a resistência R calculada por intersecção do semi-círculo no eixo real do espectro de impedância, L a espessura da amostra e A a sua área.

O modelo de Arrhenius é usado em muitos casos para descrever a relação entre a condutividade iónica e a temperatura.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.25)$$

A representação de $\log \sigma$ em função de T^{-1} conduz a uma recta. Este comportamento é vulgarmente designado como um “comportamento segundo Arrhenius” [19],

$$\log(\sigma) = \log(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (2.26)$$

onde $\log(A)$ é o termo pré-exponencial da equação de Arrhenius que está relacionado com o número de espécies carregadas. Valores elevados de E_a , estão relacionados com uma percentagem elevada de cristalinidade e baixa condutividade. A cristalinidade de um polímero contribui para uma diminuição da condutividade, devido à baixa mobilidade da cadeia.

2.8 Fotoluminescência e Absorção [20]

Luminescência é um termo genérico que descreve qualquer processo não térmico no qual um material absorve energia e depois, espontaneamente, emite radiação visível ou próxima do visível, a um c.d.o. diferente da radiação absorvida. O termo inclui os processos de fluorescência e de fosforescência. Fluorescência ocorre quando a emissão cessa imediatamente após a remoção da fonte de excitação, enquanto na fosforescência a emissão persiste algum tempo após a remoção da fonte de excitação.

A fotoluminescência requer a absorção de fótons com energia

$$E = h\nu \quad (2.27)$$

sendo que h é a constante de Planck e ν é a frequência.

Os mecanismos de interacção entre os fótons e a matéria dependem da energia do fóton. Quando a energia dos fótons da radiação incidente é inferior à diferença de energia entre os dois estados electrónicos de energia, os fótons não são absorvidos e material é transparente à respectiva energia. No entanto, para valores de energia superior, a absorção ocorre e observa-se uma transição dos electrões de valência entre dois níveis de energia electrónicos. O excesso de energia irá ser dissipado

através de processos de vibração que ocorrem na região do IR próximo. Posteriormente, os átomos excitados podem voltar aos níveis iniciais através de **transição radiativa** (com emissão espontânea do fóton) ou **não-radiativa**.

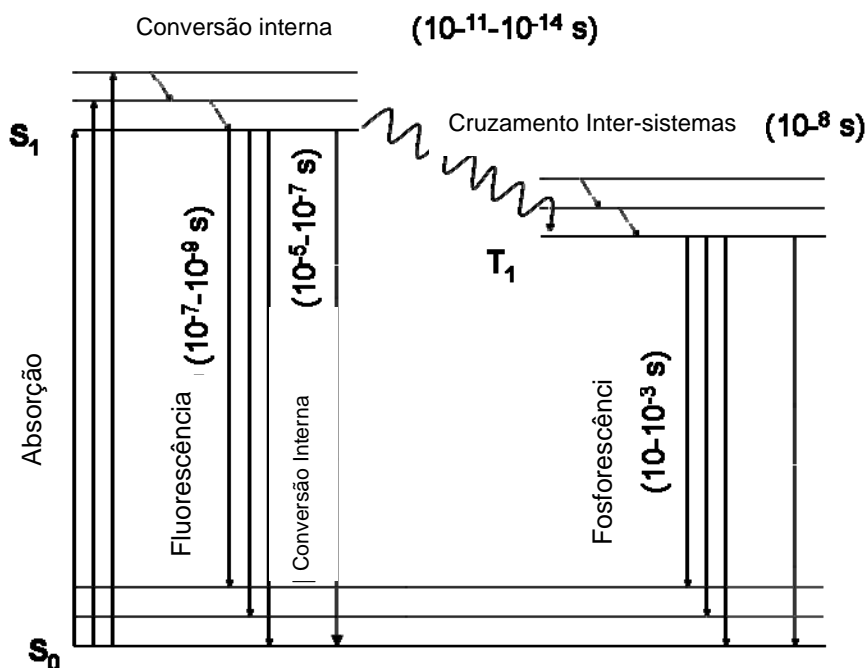


Fig. 2.11 - Processos radiativos e não radiativos.

Os **processos radiativos e não-radiativos** serão explicados considerando a distribuição típica dos níveis electrónicos numa molécula com dois electrões (Fig. 2.11). No nível fundamental os electrões na mesma orbital têm spin opostos ($s_1 = +1/2$ e $s_2 = -1/2$); e deste modo o spin total ($S = s_1 + s_2$) será nulo. Além disso, a multiplicidade do estado fundamental ($M = 2S+1$) é um, pelo que o estado é designado por singlete (S_0). Após absorção, os electrões são excitados. Se a transição não envolve inversão do spin, o estado excitado é designado por singlete (S_1), isto é, tem o mesmo estado de multiplicidade que o estado fundamental. No entanto, se houver uma inversão do spin, os dois electrões terão o mesmo spin, $S = 1$ e $2S+1 = 3$, sendo o estado excitado designado por tripleto (T_1). É importante referir que a absorção envolvendo um estado tripleto é proibida pela regra de selecção de spin, segundo a qual as transições permitidas envolvem a promoção de electrões sem alteração do spin ($\Delta S = 0$). O relaxamento das *regras de selecção do spin* pode ocorrer através de acoplamento spin-orbita forte, que ocorre com iões de terras raras.

Exemplos de processos não-radiativos são o caso da Conversão Interna e do Cruzamento Inter-sistema. Na Conversão Interna o electrão próximo de um nível de energia vibracional, passa para o estado fundamental através de transições entre os níveis de energia intermédios emitindo o excesso de energia a outras moléculas

através de calor (energia vibracional). Em contra-partida no Cruzamento intersistema, observa-se a transição electrónica de um estado excitado superior S_1 para um nível de energia inferior, tal como T_1 .

No processo de fluorescência, a emissão de um fotão do estado vibracional S_1 para o estado intermédio ocorre em tempo de 10^{-10} a 10^{-7} s. No entanto, em fosforescência a emissão de um fotão dá-se do estado T_1 ao estado electrónico S_0 . Este processo é muito mais lento que o processo de fluorescência (superior a 10^{-5} s) porque envolve dois estados de multiplicidade diferente. Para tempos de decaimento da luminescência longos (segundos, minutos ou algumas horas), a emissão é designada "glow in the dark" (processos radiativos).

Devido às transições não radiativas a emissão ocorre a valores mais baixos de energia (número de onda mais elevado) do que a dos fotões absorvidos. A diferença energética entre o máximo da absorção e o espectro de emissão devido à mesma transição electrónica é conhecida como deslocamento de Stokes.

Se se observar emissão radiativa é necessário traçar o espectro de excitação. Esta medida pode ser feita através da monitorização a um determinado c.d.o. e através da iluminação do material a diferentes c.d.o.. O espectro obtido permite obter informação sobre os c.d.o. de excitação que efectivamente contribuem para a emissão. Esta medida não deve ser confundida com o espectro de absorção, apesar de se poderem obter resultados semelhantes. Como foi dito, o espectro de absorção dá-nos informação sobre a região do espectro absorvida pela amostra, independentemente da ocorrência de haver ou não transições radiativas. Um espectro de excitação é uma medida que selecciona uma parte do espectro de absorção que contribui para a observação de uma emissão monitorizada. Além disso, devido a transições não radiativas mencionadas anteriormente, pode ocorrer um deslocamento para a região do vermelho do espectro de absorção com respeito aos c.d.o. extraídos do espectro de excitação.

O traçado do espectro de absorção da amostra é realizado num certo intervalo de c.d.o. e a luz transmitida pela amostra é registada na mesma região. O espectro de absorção corrigido pode ser calculado pela seguinte fórmula

$$S_{abs} = \frac{S_{exp}}{S_{fonte}} \quad (2.28)$$

onde S_{exp} e S_{fonte} se referem ao espectro de absorção não corrigido e à emissão da fonte, respectivamente.

O processo de fotoluminescência pode ser resolvido com o tempo. Esta técnica envolve o uso de uma fonte de excitação pulsada e requer que a detecção espectral ocorra após certo intervalo de tempo subsequente ao pulso de excitação. Esta técnica permite a avaliação do processo de fotoluminescência com o tempo após a emissão ocorrer (avaliação dinâmica). Além disso, é uma técnica que permite estabelecer diferentes emissões e componentes de excitação em distintas escalas de tempo.

Determinação do Diagrama de Cromaticidade

A cor pode ser definida como a percepção da luz (c.d.o. entre 380 e os 700 nm) que incide a retina. Na retina humana existem três células, os cones, que são responsáveis pela distinção das cores. Deste modo, são necessárias três componentes matemáticas para descrever a cor de um objecto ou emissão dado existem três células fotoreceptoras activas.

Estas coordenadas de cor são normalmente calculadas usando o procedimento proposto pela *Comission Internacional de L'Éclairage (CIE)* em 1931. Este procedimento baseia-se na resposta do olho humano à luz visível. Cada cone apresenta diferentes sensibilidades, designadas por \bar{x}_λ , \bar{y}_λ e \bar{z}_λ , com valores máximos a 419, 531 e 558 nm, respectivamente. A soma das diferentes funções de sensibilidade do cone é denominada por **resposta fotónica**, e apresenta um máximo, na região espectral do verde, em torno de 555 nm.

Para que fosse possível padronizar um observador, a CIE definiu o observador padrão 2º (ângulo de visão correspondente à zona central do globo ocular), baseado na sensibilidade dos cones do olho humano. Além disso, o CIE define três cores primárias X, Y e Z, necessárias para produzir uma determinada cor. Estas quantidades específicas, X, Y e Z são designadas por *tristímulos*. As cores primárias estabelecidas pela CIE apresentam vantagens, quando comparadas com outros sistemas de cor, uma vez que as funções de correspondência de cor não apresentam partes negativas. Com base na média das emissões dada pelas funções \bar{x}_λ , \bar{y}_λ e \bar{z}_λ denominam-se as cores primárias X, Y e Z através das equações:

$$\begin{cases} X = \int_i \bar{x}_i . E_i d\lambda \\ Y = \int_i \bar{y}_i . E_i d\lambda \\ Z = \int_i \bar{z}_i . E_i d\lambda \end{cases} \quad (2.29)$$

onde E corresponde à intensidade do espectro de emissão e *i* representa o c.d.o. da emissão. De modo a simplificar os cálculos, o espectro pode ser dividido em pequenos

intervalos de c.d.o., $\Delta\lambda$, (usualmente $\Delta\lambda = 5$ ou 10 nm), e a equação 2.29 pode ser re-escrita

$$\begin{cases} X = \sum_{\lambda=380}^{720} \bar{x}_{\lambda} \cdot E_{\lambda} \Delta\lambda \\ Y = \sum_{\lambda=380}^{720} \bar{y}_{\lambda} \cdot E_{\lambda} \Delta\lambda \\ Z = \sum_{\lambda=380}^{720} \bar{z}_{\lambda} \cdot E_{\lambda} \Delta\lambda \end{cases} \quad (2.30)$$

De maneira a tornar a percepção da cor fácil, o sistema X , Y e Z é convertido num sistema de duas dimensões, através de uma transformação linear. O tristímulus são transformados em coordenadas de cromaticidade (x, y), sendo construído um diagrama de cromaticidade de duas dimensões. As duas coordenadas de cromaticidade (x, y) são relacionados com X , Y e Z pela equação

$$\begin{cases} x = \frac{X}{X + Y + Z} \\ y = \frac{Y}{X + Y + Z} \end{cases} \quad (2.31)$$

Rendimento quântico absoluto

O rendimento quântico absoluto (ϕ) quantifica de uma maneira absoluta a intensidade da emissão. A avaliação do rendimento quântico de filmes finos é bastante complexa quando comparada com a de amostras sólidas (em pó), uma vez que os filmes apresentam um elevado índice de reflectância. O uso de uma esfera de integração é o método mais utilizado.

O rendimento quântico da emissão absoluta pode ser descrito pela seguinte expressão

$$\phi = \frac{\text{número de fotões}}{\text{número de fotões absorvidos}} = \frac{A_H}{R_s - R_H} \quad (2.32)$$

onde A_H é a área sob a curva de emissão, R_s e R_H são as áreas sob as curvas de reflectância difusa do híbrido e do padrão, respectivamente, para o mesmo c.d.o..

Podem ser escolhidos diferentes padrões brancos de reflectância com elevados coeficientes de reflectância ($r > 0.9$) tais como, brometo de potássio, óxido de magnésio e sulfatos de bário ou sódio. O tamanho do pó e a fracção de

empacotamento são factores cruciais devido ao facto da intensidade da reflectância difusa R_S e R_H dependerem desses factores.

Após o procedimento de calibração, o espectro de emissão e a reflectância difusa podem ser medidos relativamente a um certo c.d.o. de excitação, de modo a aplicar a equação (2.32).

ii) A equação 2.32 pode ser substituída pela equação

$$\phi = \left(\frac{1 - R_{phos}}{1 - R_H} \right) \left(\frac{A_H}{A_{phos}} \right) \phi_{phos} \quad (2.33)$$

onde R_{phos} , A_{phos} , ϕ_{phos} são respectivamente a reflectância difusa, a área do espectro de emissão e o rendimento quântico do fósforo padrão a certo c.d.o. de excitação.

Existem vários compostos que podem ser usados como fósforos padrão, dependendo das amostras, nomeadamente, o c.d.o. de excitação, a cor e a lma da emissão. Os fósforos padrão devem ser excitados e devem emitir no mesmo intervalo espectral do material a analisar. O salicilato de sódio representa um padrão adequado para amostras que absorvem na região do ultra-violeta. Existem outros fósforos padrão para as regiões espectrais do vermelho, verde e azul, tais como $Y_2O_3:Eu$, $Gd_2O_2S:Tb$, e $ZnS:Ag$, respectivamente. Estes materiais apresentam um rendimento quântico de 95 % para um c.d.o. de excitação à volta de 262 nm.

2.9 Referências

-
- [1] V. M.S. Gil, C. F. G. C. Geraldês, *Ressonância Magnética Nuclear- Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Fundação Calouste Gulbenkian, Coimbra, Portugal, 1987.
 - [2] António M. d'Á. Rocha Gonçalves, T. M. V.D. Pinho de Melo, *Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear*, ChymioTechnnon, Coimbra, 2000.
 - [3] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 3rd Ed. Wiley, New York, 1974.
 - [4] C. N. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 3rd Ed., McGraw-Hill Book Company Europe, England, 1972.
 - [5] E. A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Volume 1, 2nd Ed., Academic Press.
 - [6] B. H. Stuart, *Polymer Analysis*, John Wiley & Sons, Ltd, 2002.

-
- [7] P. J. Haines, *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems*, Blackie, London, 1995.
- [8] J. R. MacCallum, *Comprehensive Polymer Science: The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers* (G. Allen and J. C. Bevington, eds.) Vol. 1, Chap. 37, Pergamon Press, New York, 1989.
- [9] H. H. Willard, L. L. Merritt, Jr., A. Dean, *Instrumental Methods of Analysis*, 5th Ed. Van Nostrand, New York, 1974.
- [10] William L. Davidson, *Physical Methods in Modern Chemical Analysis – X-Ray Diffraction Methods Applied to Powders and Metals*, Vol. 2, Academic Press, 1980.
- [11] S. R. Sandler, Karo, J. Bonesteel, E. M. Pearce, *Polymer Synthesis and Characterization: A Laboratory Manual*, Academic Press, San Diego, CA, 1998.
- [12] P. J. Goodhew, F. J. Humphreys, Taylor & Francis, *Electron Microscopy and Analysis*, London, 1988.
- [13] N. B. Coltup, L.H. Daly, S. E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [14] D. A. Skoog, *Principles of Instrumental Analysis, Physical Methods in Modern Chemical Analysis*, Holt, Rinehold Winston, New York, 1971.
- [15] H. Ericson, B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley-Interscience, New York (1976).
- [16] D. A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1977).
- [17] P. G. Bruce, F. M. Gray, J. Shi, C. A. Vincent, *Philosophical Magazine*, 64 (nº5) (1991) 1091.
- [18] *Polymer Electrolytes reviews -2*, ed J. R. MacCallum, C A. Vincent, Elsevier, London, 1989.
- [19] M. B. Armand, J.M. Chabagno, M. J. Duclot: in *Proceedings of the Second International Conference on Solid Electrolytes*, St. Andrews, 1978.
- [20] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, *Hybrid Materials for Optical, Applications*, in *Hybrid Materials – Synthesis, Characterization and Applications*, edited by G. Kickelbick, WILEY-VCH, Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2007, Cap. 9, pp. 337-400.

CAPÍTULO 3



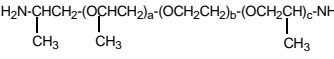

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Na Tabela 3.1 é apresentado um resumo dos reagentes utilizados na síntese dos híbridos O-I analisados no presente estudo.

Tabela 3.1 – Resumo dos reagentes utilizados na síntese dos híbridos O-I.

Reagente	Estrutura	M (g/mol)
Perclorato de lítio	LiClO_4	106.39
Bis(trifluorometanosulfonimida) de lítio (LiTFSI)	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$	287.09
Trifluorometanosulfonato de lítio	LiCF_3SO_3	156.01
Trifluorometanosulfonato de potássio	KCF_3SO_3	188.17
Trifluorometanosulfonato de európio	$\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	599.17
Trifluorometanosulfonato de érbio	$\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	614.47
Trifluorometanosulfonato de magnésio	$\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	322.45

Reagente	Estrutura	M (g/mol)	d (g/cm ³)
Tetrahidrofurano (THF)		72.11	0.887
Resina Amberlyst A-21 Ion-Exchange		4.7 meq/g	-
Poli(ε-caprolactona) diol (PCL) (530) (2n´=3,7)		530	1.073
3-isocianatopropiltrietoxissilano (ICPTES)	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{N}=\text{C}=\text{O}$	247.37	1.002
3-aminopropiltrietoxissilano (APTES)	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	221.37	0.942
O,O'-bis(2-aminopropil) polipropileno glicol-bloco-polietileno glicol)-bloco polipropileno glicol (Jeffamine ED-2001®)		2000	
O,O'-bis(2-aminopropil) polipropileno glicol-bloco-polietileno glicol-bloco- polipropileno glicol (Jeffamine ED-900®)		900	
Cloreto de hexanoílo (HC)	$\text{ClC}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	134.60	0.963
Cloreto de decanoílo (DC)	$\text{ClC}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	190.71	0.919
Cloreto de palmitoílo (PC)	$\text{ClC}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	274.88	0.906
Cloreto de sebacoílo (SC)	$\text{ClC}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_8\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	239.14	1.121
Dicloreto de dodecanodioílo (DdC)	$\text{ClC}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{10}\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	267.20	1.069
Cloreto de adipoílo (AC)	$\text{ClC}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	183.03	1.259
Ácido clorídrico	HCl	36.46 (37%)	1.19
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46.07	0.788
Piridina (Py)		79.1	0.978

O etanol, a piridina e o tetrahidrofurano foram secos sobre peneiros moleculares.

A Resina Amberlyst A-21 Ion-Exchange foi previamente lavada com THF e água (H₂O) e em seguida seca à temperatura de 80 °C durante aproximadamente 24 horas.

Todos os cloretos utilizados, o APTES e o ICPTES, a PCL(530), o CH₃CH₂OH, o HCl e a Jeffamine ED-900 ® foram usados sem tratamento prévio.

Foi usada H₂O destilada em todas as experiências.

Os sais e a Jeffamine ED-2001® foram secos sob vácuo a 25 °C durante vários dias antes de serem utilizados.

3.2 Descrição das Sínteses

Os híbridos di-ureasils, di- e mono-amidosils e di-PCL/siloxano (d-PCL(530)/siloxano), pertencentes à Classe II, irão ser objecto de estudo neste trabalho.

3.2.1 Síntese da Matriz Híbrida di-Ureasil

A primeira etapa da preparação da rede híbrida di-ureasil envolveu o estabelecimento da ligação entre os componentes orgânico e inorgânico através de um grupo ureia resultante da reacção entre o grupo terminal amina (NH_2) da Jeffamine ED-2001® (Jeffamine ED-900®) e o grupo isocianato ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) do ICPTES, com a formação do precursor d-UPTES(2000) (d-UPTES(900)). Na segunda etapa, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e H_2O foram adicionados ao precursor de modo a ocorrerem as reacções de hidrólise e de condensação características do processo sol-gel. No caso de híbridos dopados com sais, estes foram incorporados aquando da adição da mistura $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$.

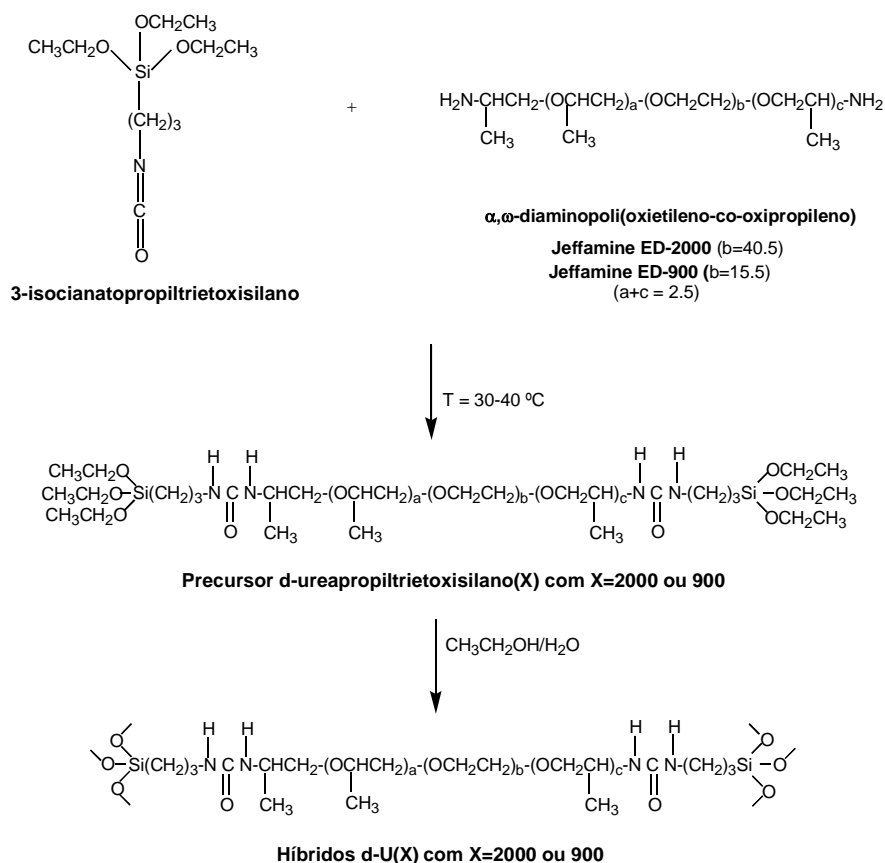
Passo 1: A di-amina utilizada, comercialmente designada por Jeffamine ED-2001® (com $a+c = 2.5$ e $b = 40.5$) (Jeffamine ED-900® (com $a+c = 2.5$ e $b = 15.5$)) foi dissolvida numa “hotte” em 10 mL de THF a uma temperatura de 20-40 °C, adicionando-se posteriormente o ICPTES (Esquema 3.1). A reacção de ligação conduziu à formação de precursor híbrido não hidrolizado, d-UPTES(2000) (d-UPTES(900)) (Esquema 3.1). A reacção foi acompanhada por espectroscopia de IR. Durante a formação da ligação entre os dois componentes (formação do grupo ureia) observou-se o aparecimento de novas bandas na região 1800-1500 cm^{-1} e simultaneamente o desaparecimento da banda característica do *stretching* do grupo $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ do ICPTES, localizada a 2273 cm^{-1} . O precursor foi seco durante algumas horas sob vácuo, sendo obtido sob a forma de óleo amarelado. A estrutura do precursor d-UDPTES(2000) (d-UDPTES(900)) foi confirmada por RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 MHz), RMN de ^1H (CDCl_3 , 400.13 MHz) e FT-IR. Na Tabela 3.2 são apresentados os resultados de RMN de ^1H e de ^{13}C do precursor d-UPTES(2000) (Esquema 3.2).

Tabela 012 Resultados de Fivint de 1976 de 1980 e de 1985 para a série FIVINT(=9999).

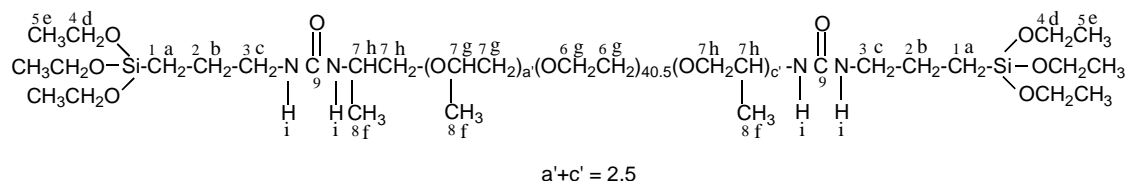
d-UPTES(2000)					
RMN de ^1H				RMN de ^{13}C	
δ (ppm)	Atribuição			δ (ppm)	Atribuição
3.92-3.82	m	12H	H^{d}	158.19	C^9
3.79-3.51	m	$\approx 162\text{H}$	H^{g}	77.32-74.88	C^7
3.49-3.29	m	$\approx 11\text{H}$	H^{h}	73.12-70.11	C^6
3.20-3.04	m	4H	H^{c}	58.30-58.14	C^4
2.38	F,l	4H	H^{i}	42.72	C^3
1.56-1.51	m	4H	H^{b}	23.75-23.53	C^2
1.18-1.15	m	18H	H^{e}	18.32-18.21	C^5
1.12-1.02	m	18H	H^{f}	17.04-16.78	C^8
0.60-0.55	m	4H	H^{a}	7.60-7.50	C^1

m – multipeto; F- forte; l - largo

Esquema 3.1 – Síntese dos híbridos di-ureasils.



Esquema 3.2 – Estrutura do precursor di-ureasil d-UPTES(2000) e identificação dos átomos de carbono e de hidrogénio.



Passo 2: Na segunda etapa da síntese, foi adicionada uma mistura de H₂O e CH₃CH₂OH à solução d-UPTES(2000) (d-UPTES(900)) (Esquema 3.1) (razões molares: ICPTES:CH₃CH₂OH:H₂O=1:4:1.5), a fim de promover as reacções de hidrólise e de condensação que transformam o precursor nos xerogéis finais. Transferiu-se posteriormente a mistura para um molde de Teflon® que, após a evaporação do solvente, se colocou na estufa à temperatura de 50 °C durante um mês. Os híbridos foram obtidos sob a forma de filme transparente com uma coloração amarela (Fig. 3.1(a) e Fig. 3.1(b)). Nesta fase foi obtida a matriz híbrida di-ureasil d-U(2000) (d-U(900)).

Para a obtenção dos materiais dopados adicionaram-se sais de LiCF₃SO₃ (Fig. 3.1(c)), KCF₃SO₃, Mg(CF₃SO₃)₂, Zn(CF₃SO₃)₂, Er(CF₃SO₃)₃, LiClO₄ (Fig. 3.1(d)) ou LiTFSI aquando da adição da H₂O e CH₃CH₂OH. Os materiais dopados foram identificados pela designação d-U(2000)_n(CF₃SO₃)_x em que U indica o grupo ureia e $n = [O]/[Y]$, denominada composição, representa o número de átomos de oxigénio de tipo éter das cadeias poliméricas de POE por catião Y.

Na Tabela 3.3/Tabela 3.4 e Tabela 3.5 apresentam-se detalhes do procedimento da síntese da rede híbrida di-ureasil/di-ureasils dopados.

Tabela 3.3 - Detalhes relevantes do procedimento de síntese dos sistemas híbridos di-ureasils d-U(900) e d-U(2000).

Híbrido				
	d-U(900)		d-U(2000)	
1ª etapa				
Componente orgânico	2.00 g	2.22 mmol	2.00 g	1.00 mmol
ICPTES	1.097 mL	4.44 mmol	0.494 mL	2.00 mmol
THF	10		10	
2ª etapa				
CH ₃ CH ₂ OH	1.038 mL	17.70 mmol	0.466 mL	8.00 mmol
H ₂ O	0.120 mL	6.67 mmol	0.054 mL	3.00 mmol

Tabela 3.4 – Detalhes relevantes da síntese dos materiais dopados di-ureais d-U(2000)_nY(CF₃SO₃)_x.

d-U(2000)_nY(CF₃SO₃)_x															
n	m (Y(CF₃SO₃)_x)					SI/Y⁺ (mol/mol)	SI/Y⁺ (g/g)					nY⁺ (mmol)	nCF₃SO₃ (mmol)		
	Y = Li	Y = K	Y = Mg	Y = Zn	Y = Er		Y = Li	Y = K	Y = Mg	Y = Zn	Y = Er		Y = Li e K	Y = Mg e Zn	Y = Er
200	0.0316	0.0381	0.0652	0.0736	0.1244	9.8765	39.956	7.093	11.410	4.240	1.658	0.203	0.203	0.405	0.6075
100	0.0632	0.0762	0.13059	0.1472	-	4.9383	19.978	3.547	5.705	2.120	0.829	0.405	0.405	0.810	-
80	0.0790	0.0953	0.1632	0.1840	0.3109	3.9506	15.982	2.837	4.564	1.696	0.663	0.506	0.506	1.013	1.519
60	0.1053	0.1270	0.2176	0.2454	0.4146	2.9630	11.986	2.128	3.423	1.272	0.497	0.675	0.675	1.350	2.025
40	0.1580	0.1905	0.3265	0.3681	0.6218	1.9753	7.991	1.419	2.282	0.848	0.332	1.013	1.013	2.025	3.037
20	0.3159	0.3810	0.6530	0.7361	1.2437	0.9876	3.995	0.7093	1.141	0.424	0.166	2.025	2.025	4.050	6.075
10	0.6318	0.7621	1.3059	1.4723	2.4874	0.4938	1.998	0.3546	0.571	0.212	0.083	4.050	4.050	8.100	12.15
7	0.9026	1.0887	1.8656	2.1033	-	0.3457	1.399	0.2483	0.399	0.148	0.058	5.786	5.786	11.570	-
5	1.2637	1.5242	2.6118	2.9446	4.9747	0.2469	0.999	0.1773	0.285	0.106	0.041	8.100	8.100	16.200	24.30
1	6.3184	7.6209	13.0592	14.7230	-	0.0494	0.200	0.0355	0.057	0.021	0.008	40.500	40.500	81.000	-

Tabela 3.5 - Detalhes relevantes da síntese dos sistemas di-ureasils d-U(900)_nLiClO₄ e d-U(2000)_nLiClO₄.

n = [O/Y]	d-U(900)	d-U(2000)	d-U(900)		d-U(2000)	
	m(LiClO ₄)	m(LiClO ₄)	Si/Li ⁺	Si/Li ⁺	Si/Li ⁺	Si/Li ⁺
(mol mol ⁻¹)	(g)	(g)	(molmol ⁻¹)	(gg ⁻¹)	(molmol ⁻¹)	(gg ⁻¹)
200	0.0183	0.0215	25.8064	104.4211	9.8765	22.9642
80	0.0458	0.0539	10.3226	41.7684	3.9506	9.1857
60	0.0611	0.0718	7.7419	31.3263	2.9630	6.8893
40	0.0916	0.1077	5.1613	20.8842	1.9753	4.5928
35	0.1047	0.1231	4.5161	18.2737	1.7284	4.0187
30	0.1221	0.1436	3.8710	15.6632	1.4815	3.4446
25	0.1466	0.1724	3.2258	13.0526	1.2346	2.8705
20	0.1832	0.2154	1.9354	7.8316	0.9876	2.2964
10	0.3664	0.4309	1.2903	5.2211	0.4938	1.1482
8	0.4581	0.5386	1.0322	4.1768	0.3951	0.9185
5	0.7329	0.8617	0.6452	2.6105	0.2469	0.5741
1	3.6645	4.3088	0.1290	0.5221	0.0494	0.1148
0.5	7.3291	8.6176	0.0645	0.2611	0.0247	0.0574



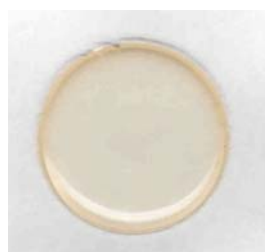
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3.1 – Imagens de filmes dos híbridos di-ureasils d-U(2000) (a), d-U(900) (b), d-U(2000)₂₀LiCF₃SO₃ (c) e d-U(2000)₁₀LiClO₄ (d).

3.2.2 Síntese dos Materiais Híbridos Amidosils

3.2.2.1 Processo Sol-Gel Convencional

A etapa preliminar da síntese dos di-/mono-amidosils envolveu a formação do nó de ligação di/mono-amida entre o grupo Cl de um cloreto de acilo (AC, SC, DdC / HC, DC ou PC) e o grupo NH_2 do APTES, observando-se a formação do precursor dos híbridos O-I di-/mono-amidosils, respectivamente (d-ADPTES(x), com $x = 4, 8$ e 10 /m-ADPTES(x) com $x = 4, 8$ e 14) (Esquema 3.3). No segundo passo, adicionou-se uma mistura de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e H_2O ao precursor d-ADPTES(x) / m-ADPTES(x) com o objectivo de promover a hidrólise e a condensação (Esquema 3.3).

Passo 1: O cloreto de acilo foi adicionado numa “hotte” a uma mistura de APTES, THF, py e Resina Amberlyst Ion-Exchange (razões molares APTES: cloreto de acilo: Resina Amberlyst A-21 Ion-Exchange: py = $1 : 1/2 : 1.2 : 0.2$ (caso dos di-amidosils) e $1 : 1 : 1.2 : 0.2$ (caso dos mono-amidosils)). A mistura resultante foi agitada numa atmosfera de azoto durante 6-8 h à temperatura ambiente (Esquema 3.3). A reacção foi acompanhada por espectroscopia de IR. A intensidade da banda atribuída à vibração do *stretching* do grupo $\text{C}=\text{O}$ do cloreto de acilo, localizada à volta de $1796\text{-}1802\text{ cm}^{-1}$, foi progressivamente reduzindo-se, desaparecendo quando a reacção se completou. Simultaneamente, observou-se o aparecimento de uma série de bandas na região $1760\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$, associadas com as vibrações características do grupo amida. Na Tabela 3.6 encontram-se resumidos os principais detalhes da síntese. A solução foi filtrada e o solvente evaporado. Após secagem sob vácuo durante algumas horas, os precursores foram obtidos sob a forma de óleos amarelados. A estrutura dos precursores foi confirmada por FT-IR, RMN de ^1H (CDCl_3 , 400.13 MHz) e RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 MHz). Na Tabela 3.7 são apresentados os resultados de RMN de ^1H e de ^{13}C relativos aos precursores d-ADPTES(x) e m-ADPTES(x).

Passo 2: Os precursores foram dissolvidos em THF, sendo adicionados posteriormente $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e H_2O (razões molares: APTES: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: H_2O = $1:4:2$). A mistura resultante foi agitada durante 30 minutos, sendo transferida para um molde de Teflon® (Esquema 3.3). Este molde foi mantido à temperatura ambiente de modo a ser evaporado o solvente. Após a evaporação deste, o molde foi transferido para uma estufa a $50\text{ }^\circ\text{C}$, onde permaneceu durante 1 mês. Os materiais di-amidosils (d-A(4), d-A(8) e d-A(10)) e mono-amidosils (m-A(4) e m-A(8)) foram obtidos sob a forma de

Esquema 3.3 - Síntese dos híbridos di- e mono-amidosils e identificação dos átomos de carbono e de hidrogénio

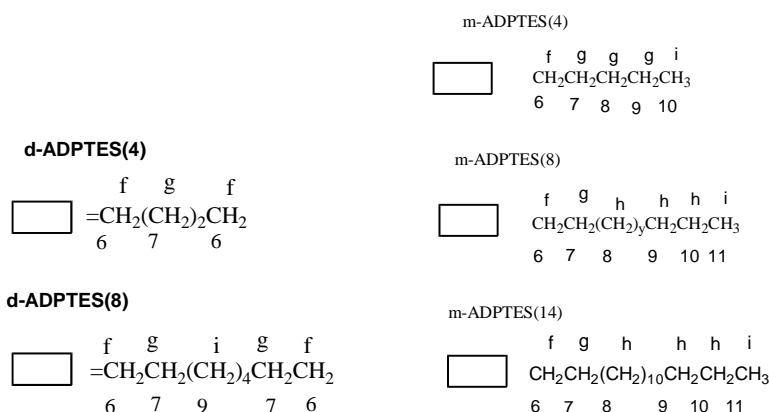


Tabela 3.6 - Detalhes relevantes da síntese dos materiais híbridos mono-amidosils e di-amidosils.

Híbridos												
Reagentes	Mono-amidosils						di-amidosils					
	m-A(4)		m-A(8)		m-A(14)		d-A(4)		d-A(8)		d-A(10)	
	mL	mmol	mL	mmol	mL	mmol	mL	mmol	mL	mmol	mL	mmol
1º passo												
Cloreto de acilo	1.000	7.300	1.000	4.800	1.000	3.300	0.500	3.400	1.000	4.700	1.000	4.000
APTES	1.707	7.300	1.132	4.800	0.774	3.300	0.808	3.400	1.101	4.700	0.940	4.000
Resina Amberlyst	1.855	7.700	1.333	6.200	0.841	3.900	0.878	4.100	1.197	5.600	1.021	4.800
Py	0.117	1.450	0.077	0.900	0.053	0.660	0.056	0.690	0.076	0.940	0.065	0.800
THF	40.00		40.00		30.00		40.00		40.00		40.00	
2º passo												
CH ₃ CH ₂ OH	1.695	29.100	1.124	19.30	0.769	13.20	0.802	13.70	1.093	19.70	0.933	16.000
H ₂ O	0.261	14.500	0.173	9.630	0.118	6.600	0.124	6.900	0.169	9.400	0.144	8.000
THF	10.00		10.00		10.00		10.00		10.00		10.00	

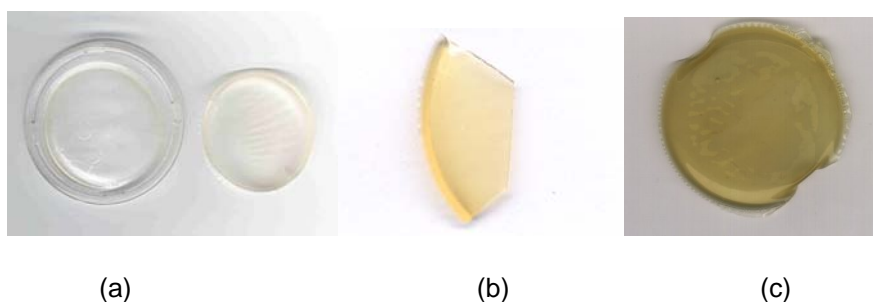


Fig. 3.2 – Imagens dos filmes híbridos m-A(8) (a), d-A(4) (b) e d-A(8) (c).



Fig. 3.3 – Imagens dos híbridos AC-m-A(8) (a) e m-A(14) (b).

Tabela 3.7 – Resultados de RMN de ¹H e ¹³C dos precursores d-ADPTES(x) e m-ADPTES(x).

RMN de ¹ H											
d-ADPTES(x)				m-ADPTES(x)							
x = 4				x = 8				x = 14			
δ (ppm)	Atribuição	δ (ppm)	Atribuição	δ (ppm)	Atribuição	δ (ppm)	Atribuição	δ (ppm)	Atribuição	δ (ppm)	Atribuição
4.07-4.13	q	2H	H ⁿ	4.09-4.03	q	2H	H ⁿ	4.04-3.99	q	1H	H ⁱ
3.73-3.61	m	12H	H ^d	3.79-3.60	m	12H	H ^d	3.80-3.56	q	6H	H ^d
				3.18-2.97	m	4H	H ^c	3.11	m	2H	H ^c
2.34-2.24	q	8H	H ⁱ , H ^c	2.27-2.09	q	4H	H ⁱ	2.22-2.16	m	2H	H ⁱ
								1.77-1.74	m	2H	H ^b
1.65-1.62	q	8H	H ^g , H ^b	1.56-1.45	m	8H	H ^g , H ^b	1.60-1.43	m	6H	H ^g
1.24-1.19	q	18H	H ^e	1.25-1.15	m	26H	H ^e , H ⁱ	1.20-1.10	m	21H	H ^e , H ^h
0.6	t	4H	H ^a	0.60-0.57	t	4H	H ^a	0.78-0.76	t	3H	H ⁱ
								0.55-0.50	t	2H	H ^a
								0.75-0.45	t	2H	H ^a
RMN de ¹³ C											
m-ADPTES(x)											
d-ADPTES(x)				m-ADPTES(x)							
x = 4				x = 8				x = 14			
δ (ppm)	Atribuição	δ (ppm)	Atribuição	δ (ppm)	Atribuição	δ (ppm)	Atribuição	δ (ppm)	Atribuição	δ (ppm)	Atribuição
176.32/173.34	C ⁸	173.77	C ⁸	177.8	C ¹¹	176.4-173.7	C ¹²	174	C ¹²		
58.33	C ⁴	58.07	C ⁴	58.2	C ⁴	59.6-57.7	C ⁴				
		41.70	C ³	42.1	C ³	41.8	C ³	42	C ³		
33.93-33.41	C ⁶	34.24	C ⁶	36.4	C ⁶	34.1	C ⁶	36	C ⁶		
		29.10-28.94	C ⁹	31.9-31.2	C ⁸	31.7-31.6	C ⁹	34	C ⁹		
24.37-24.34	C ²	24.82	C ²	24.51	C ⁷	29.3-28.9	C ⁸	32	C ⁸		
24.21	C ⁷	22.80	C ⁷	23.12	C ²	25.4-24.8	C ⁷	26	C ⁷		
18.34	C ⁵	18.26/18.17	C ⁵	22.6-22.3	C ⁹	22.4	C ² , C ¹⁰	24	C ^{2/10}		
				18.27	C ⁵	18.1	C ⁵				
14.18	C ¹			14.0-13.8	C ¹⁰ , C ¹	14.0-13.8	C ¹¹	14	C ¹¹		
		7.31	C ¹			7.65	C ¹	11	C ¹		

t – tripleto; q – quarteto; m – multiplete.

3.2.2.2 Síntese dos Materiais Híbridos Amidosils Dopados

As redes híbridas di-amidosil d-A(8) e mono-amidosil m-A(14) foram dopadas com sais de triflato de potássio, de magnésio e de európio. Para a obtenção destes materiais seguiu-se o procedimento anterior, adicionando-se a quantidade correspondente de sal aquando da adição da mistura de H_2O e CH_3CH_2OH ao precursor respectivo.

Na Tabela 3.8 é apresentado um resumo do procedimento.

3.2.2.3 Processo Sol-Gel com Catálise Ácida Hidrolítica

O material híbrido m-A(8) também foi obtido utilizando o procedimento sol-gel com catálise ácida hidrolítica. O procedimento é praticamente semelhante ao convencional, diferindo apenas no passo 2.

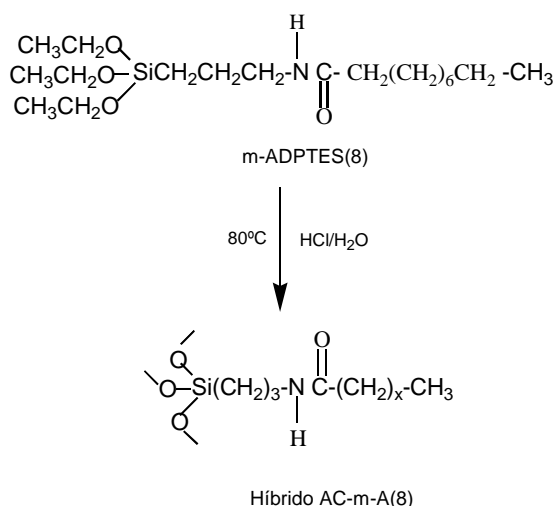
Passo 1: O precursor m-ADPTES(8) foi preparado de acordo com o método descrito no passo 1 do Processo Sol-Gel convencional (ver secção 3.2.2.1).

Passo 2: Uma solução de HCl foi adicionada ao precursor m-ADPTES(8) (razão molar: m-ADPTES(8): H_2O :HCl=1:600:0.2) [1,2,3,4]. Quando se adicionou esta solução observou-se a formação de uma mistura oleosa e passada ½ h de agitação tornou-se visível a presença de partículas sólidas brancas. A mistura leitosa branca resultante foi lavada com H_2O e finalmente com CH_3CH_2OH . O produto resultante foi colocado durante 2 semanas numa estufa a 50 °C. O material híbrido mono-amidosil catalisado com ácido foi identificado pela notação AC-m-A(8), onde m representa mono, AC representa catálise ácida, A representa o nó de ligação amida e 8 o número de grupos CH_2 repetitivos da cadeia alquílica. O material foi obtido sob a forma de sólido branco (Fig. 3.3(a)).

Tabela 3.8 - Detalhes relevantes da síntese dos sistemas di-amidossils e mono-amidossils.

n	m Y(CF ₃ SO ₃) _x			Si/Y ⁺ (mol/mol)	Si/Y ⁺ (mol/mol)			nY ⁺ (mmol)	nCF ₃ SO ₃		
	Y = K	Y = Mg	Y = Eu		Y = K	Y = Mg	Y = Eu		Y = K	Y = Mg	Y = Eu
d-A(8) _n Y(CF ₃ SO ₃) _x											
200	0.0044	0.0076	0.0140	200	143.638	231.064	36.956	0.0234	0.0234	0.0469	0.0703
100	0.0088	0.0151	0.0281	100	71.819	115.532	18.478	0.0469	0.0469	0.0938	0.1406
80	0.0110	0.0189	0.0351	80	57.455	92.425	14.782	0.0586	0.0586	0.1172	0.1758
60	0.0147	0.0252	0.0468	60	43.092	69.319	11.087	0.0781	0.0781	0.1563	0.2344
40	0.0220	0.0378	0.0702	40	28.728	46.213	7.391	0.1172	0.1172	0.2344	0.3516
20	0.0441	0.0756	0.1404	20	14.364	23.106	3.696	0.2344	0.2344	0.4688	0.7031
10	0.0882	0.1511	0.2809	10	7.1819	11.553	1.848	0.4688	0.4688	0.9375	1.4063
5	0.1764	0.3023	0.5617	5	3.591	5.776	0.924	0.9375	0.9375	1.8751	2.8126
1	0.8821	1.5115	2.8087	1	0.718	1.155	0.185	4.6876	4.6876	9.3753	14.0629
0.5	1.7641	3.0230	5.6174	0.5	0.359	0.577	0.092	9.3753	9.3753	18.7505	28.1258
m-A(14) _n Y(CF ₃ SO ₃) _x											
200	0.0031	0.0053	0.0099	200	143.6380	231.064	36.956	0.0165	0.0165	0.0330	0.0494
100	-	0.0110	-	100	71.8190	115.532	18.478	0.0330	0.0330	0.0659	0.0989
60	0.0103	0.0266	0.0329	60	43.0914	69.319	11.087	0.0549	0.0549	0.1099	0.1648
20	0.0310	0.0531	0.0987	20	28.7276	46.213	7.391	0.1648	0.1648	0.3296	0.4944
10	0.0620	0.1063	0.1975	10	14.3638	23.106	3.695	0.3296	0.3296	0.6592	0.9888
5	0.1240	0.2125	0.3950	5	3.5910	11.553	1.848	0.6592	0.6592	1.3184	1.9776
1	0.6202	1.0628	1.9749	1	0.7182	5.777	0.924	3.2960	3.2960	6.5920	9.8880

Esquema 3.4 - Passo 2 da síntese do mono-amidosil m-A(8) com catálise ácida hidrolítica

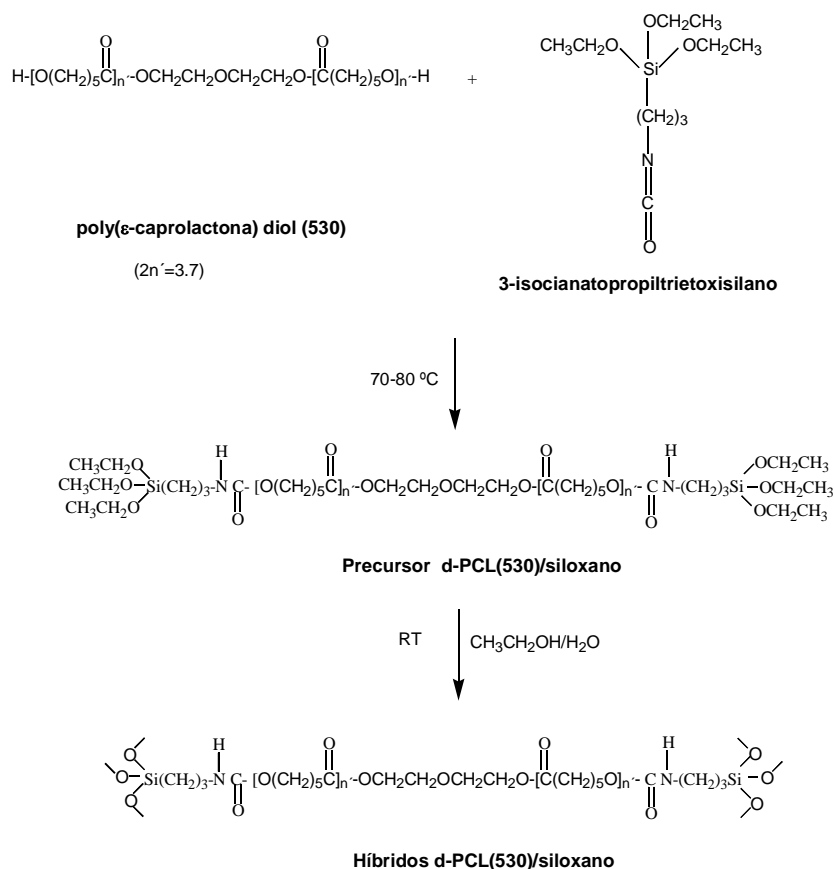


3.2.3 Síntese da Rede Híbrida d-PCL(530)/siloxano

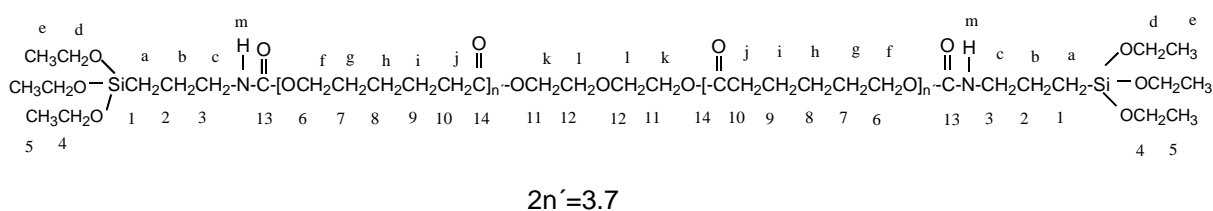
A primeira etapa da preparação dos híbridos d-PCL(530)/siloxano envolveu a formação do grupo uretano por reacção do grupo terminal hidroxilo (-OH) das cadeias PCL e o grupo -N=C=O do ICPTES, que resulta na formação do precursor d-PCL(530)/siloxano. Na segunda etapa do procedimento, CH₃CH₂OH e H₂O foram adicionados ao precursor. No caso dos híbridos dopados com sais também foi adicionado o sal no momento da adição da mistura CH₃CH₂OH/H₂O.

Passo 1: A PCL(530) foi primeiro dissolvida em THF com agitação. Em seguida, adicionou-se a esta solução o ICPTES (razão molar: PCL(530):ICPTES = 1:2). A mistura resultante foi agitada durante aproximadamente 24 h à temperatura de 60-80 °C (Esquema 3.5). A reacção foi acompanhada por espectroscopia de IR. Durante a formação da ligação entre os dois componentes (formação do grupo uretano) observou-se o aparecimento de novas bandas na região 1800-1500 cm⁻¹ e simultaneamente o desaparecimento da banda característica de *stretching* do grupo -N=C=O do ICPTES, localizada a 2273 cm⁻¹. O precursor foi seco durante algumas horas sob vácuo, tendo sido obtido sob a forma de óleo amarelado. A estrutura do precursor d-PCL(530)/siloxano foi confirmada por RMN de ¹H e de ¹³C (Tabela 3.9).

Esquema 3.5 – Síntese dos híbridos di-PCL(530)/siloxano



Esquema 3.6 – Estrutura do precursor de d-PCL(530)/siloxano.



Passo 2 – Neste passo CH₃CH₂OH, H₂O e agente dopante (no caso de híbridos dopados) foram adicionados à solução em THF do precursor do híbrido preparada no passo anterior. A mistura resultante foi agitada à temperatura ambiente durante 30 min (Esquema 3.5). Transferiu-se posteriormente a mistura para um molde de Teflon® e após a evaporação do solvente colocou-se este numa estufa a 50 °C durante um mês. Os híbridos, obtidos sob a forma de filmes transparentes (Fig. 3.4) foram identificados pela notação de d-PCL(530)_nY(CF₃SO₃)_x/siloxano, em que n (composição de sal) indica o número de moles de unidades repetitivas (C(=O)(CH₂)₅O) da PCL(530) por ião Y^{+x}. Os detalhes do procedimento de síntese são dados na Tabela 3.10.



(a)



(b)

Fig. 3.4 - Imagens dos filmes híbridos d-PCL(530)/siloxano (a) e d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano (b).

Tabela 3.9 - Resultados dos dados de RMN de ¹H e de ¹³C do precursor d-PCL(530)/siloxano.

Precursor d-PCL(530)/siloxano					
RMN de ¹ H				RMN de ¹³ C	
δ (ppm)	Atribuição			δ (ppm)	Atribuição
5.20–5.10	F, l	2H	H ^m	173.11–172.91	C ¹⁴
4.20–4.00	m	4H	H ^k	156.40	C ¹³
4.00–3.80	m	≈ 7.4H	H ^f	68.65–68.61	C ¹²
3.67–3.61	q	12H	H ^d	63.94–63.67	C ⁶
3.53–3.43	m	4H	H ^l	62.95–62.87	C ¹¹
3.05–2.97	m	4H	H ^c	57.98	C ⁴
2.19–2.11	m	≈ 7.4H	H ^j	43.06–42.99	C ³
1.53–1.42	m	≈ 19.4H	H ^b , H ⁱ , H ^g	33.71–33.57	C ¹⁰
1.25–1.20	m	≈ 7.4H	H ^h	28.3	C ⁷
1.06–1.03	t	18 H	H ^e	25.12–25.08	C ⁹
0.47–0.43	t	4H	H ^a	24.23–24.07	C ⁸
				22.89	C ²
				17.93–17.86	C ⁵
				7.23	C ¹

t – tripleto; q- quarteto; m – multipeto; F- forte; l – largo

Tabela 3.10 - Detalhes relevantes da síntese do sistema híbrido d-PCL(530)/siloxano.

Rede Híbrida d-PCL(530)/siloxano		
1ª etapa		
PCL(530)	2.000 g	3.77 mmol
ICPTES	1.863 ml	7.55 mmol
THF	10.00 ml	
2ª etapa		
CH ₃ CH ₂ OH	1.760 ml	30.20 mmol
H ₂ O	0.204 ml	11.30 mmol

A rede híbrida d-PCL(530)/siloxano foi dopada com os sais LiCF_3SO_3 e $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

Na Tabela 3.11 são fornecidos os detalhes do procedimento de síntese dos sistemas híbridos dopados.

Tabela 3.11 - Detalhes relevantes da síntese do sistema d-PCL(530)_nY(CF₃SO₃)_x/siloxano

d-PCL(530) _n Y(CF ₃ SO ₃) _x /siloxano								
n	m Y(CF ₃ SO ₃) _x		Si/Y ⁺ (mol/mol)	Si/Y ⁺ (g/g)		nY ⁺ (mmol)	nCF ₃ SO ₃ (mmol)	
	Y = Li	Y = Eu		Y = Li	Y = Eu		Y = Li	Y = Eu
200	0.0110	0.0421	107.50	435.088	19.873	0.0702	0.0702	0.2106
93	0.0236	-	50.00	202.316		0.1510	0.1510	-
40	0.0548	0.2103	21.50	87.018	3.975	0.3510	0.3510	1.0530
20	0.1153	0.4206	10.75	41.333	1.987	0.7390	0.7390	2.1060
10	-	0.8412	5.38	-	0.994	1.4039	-	4.2118
5	-	1.6824	2.69	-	0.497	2.8079	-	8.4236
2.3	0.9523	-	1.24	5.003	-	6.1040	6.1040	
1	-	8.4119	0.54	2.175	0.099	14.0390	14.0390	42.1178
0.5	4.3805	16.8238	0.27	1.088	0.050	28.0786	28.0786	84.2357

3.3 Descrição das técnicas experimentais

A caracterização dos materiais híbridos sintetizados foi levada a cabo utilizando-se um vasto número de técnicas, as quais se encontram resumidas na Tabela 3.12.

Tabela 3.12 - Resumo das técnicas utilizadas na caracterização dos sistemas híbridos.

Técnica de caracterização	Universidade/Departamento	Quadro de Colaboração
RMN MAS de ^{29}Si	Universidade de Aveiro/ Departamento de Química (CICECO)	Prof. João Rocha
RMN CP/MAS de ^{13}C		
RMN de ^1H	Universidade de Vigo CACTI, Vigo, Espanha	Aquisição de serviços, no quadro de projectos de investigação da FCT
RMN de ^{13}C		
XRD	Universidade de Aveiro/Laboratório Central de Análises e Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro (CICECO)	Profs. Luís Dias Carlos e Rute Sá Ferreira
SEM		
TEM/SEM	Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro/Unidade de Microscopia Electrónica (UME)	Prof. Pedro Tavares e Dr. Nuno Martins
SAXS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, São Paulo, Brasil)/	Dr. Aldo Craievich
DSC	Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro/Departamento de Química	-
ATG	Universidade do Minho/ Departamento de Química	Profs. Michael Smith e M. Manuela Silva
	Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro/Departamento de Química	-
Espectroscopia de Impedância Complexa	Universidade do Minho/ Departamento de Química	Profs. Michael Smith e M. Manuela Silva
	Instituto de Ciencia y Tecnologia de Polimeros (CSIC), 28006 Madrid, Spain	Dr. Enrique Morales
FT-IR	Chalmers University of Technology (Göteborg, Suécia)/ Department of Experimental Physics	Prof. Per Jacobsson Dr. Denis Ostrovskii
FT-Raman		
PL	Universidade de Aveiro/ Departamento de Física	Profs. Luís Dias Carlos e Rute Sá Ferreira

RMN de ^1H e ^{13}C : Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C foram obtidos em CDCl_3 num espectrómetro Bruker ARX400 NMR (400.13 MHz e 100.62 MHz, respectivamente). Os desvios químicos (δ) são indicados em ppm relativamente ao padrão TMS.

RMN MAS de ^{29}Si e CP/MAS de ^{13}C : Os espectros de RMN MAS de ^{29}Si e CP/MAS de ^{13}C foram realizados com um espectrómetro Bruker Avance 400 (9.4 T) a 79.49 e 100.62 MHz, respectivamente. Os espectros RMN MAS de ^{29}Si foram realizados usando impulsos de 2 μs (equivalente a 30°), num intervalo entre impulsos de 60 s e uma frequência de rotação de 5.0 kHz. Os espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C foram registados com impulsos de 90° de 4 μs , a tempos de contacto de 2 ms, um intervalo entre impulsos de 4 s e uma frequência de rotação de 8 kHz. Os δ são citados em ppm relativamente ao padrão TMS.

Difracção de XRD e SAXS: Os difractogramas foram adquiridos à temperatura ambiente com um difractómetro Rigaku Geigerflex D/max-c usando uma radiação monocromática CuK_α ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) na gama de ângulos 2θ entre 4° e 80° e a uma resolução de 0.05° . As amostras foram analisadas sob a forma de pós e sem tratamento térmico prévio.

No caso dos materiais mono-amidosils m-A(14) e AC-m-A(8), foram obtidos difractogramas de XRD a temperatura variável (da temperatura ambiente até 140°C) com um difractómetro Philips X'Pert MPD powder X-ray, usando também uma radiação monocromática CuK_α com q

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (3.1)$$

2θ é o ângulo de espalhamento) num intervalo de 0.77 a 20 nm^{-1} .

A região de baixos q também foi investigada por SAXS no Laboratório Nacional de Sincrotrão Nacional (LNLS), Campinas (Brazil). O monocromador desta linha é um cristal de silício cortado segundo uma direcção, dando origem a um feixe horizontalmente focado com uma radiação monocromática ($\lambda=1.608 \text{ \AA}$). Os valores da intensidade espalhada foram obtidos a partir de um detector sensível aos raios-X e de um analisador multicanal. As amostras foram montadas numa câmara de vácuo (ca.

10^{-9} torr), de acordo com a geometria representada na Fig. 3.5. A intensidade de espalhamento parasita do ar, e abertura da janela foram subtraídas à intensidade total. A intensidade de espalhamento também foi normalizada tendo em consideração a intensidade variada da fonte directa de XRD, a absorção da amostra e sua espessura. A largura integrada do primeiro pico (B) de difracção observado no difractogramas de XRD foi corrigida a partir da abertura instrumental (b) usando o composto POE cristalino [5] como referência padrão às de desvios experimentais. A largura integrada corrigida é estimada a partir da seguinte fórmula $\beta^2 = B^2 - b^2$ [6].

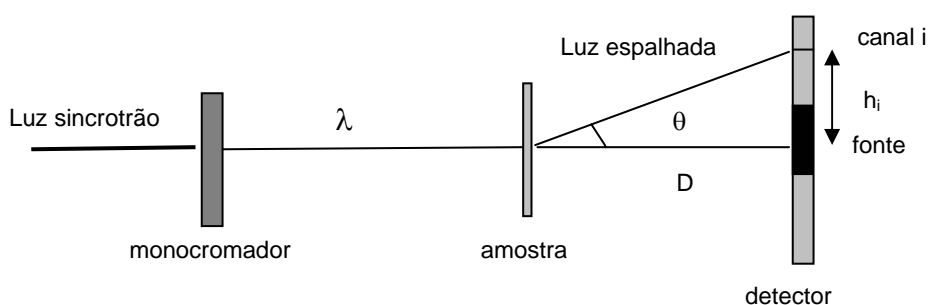


Fig. 3.5 – Esquema e geometria do sistema onde foram realizadas as medidas de SAXS. D é a distância da amostra ao detector e h_i a distância da origem ao canal i do detector.

Imagens de SEM: (UA) Algumas imagens de SEM foram obtidas na Universidade de Aveiro apoiaram-se num microscópio electrónico de varrimento Hitachi Field Emission S-4100 a 25 kV. Esta técnica foi utilizada para a análise do material mono-amidosil m-A(14), e de modo a evitar uma aglomeração do pó, foi utilizada uma suspensão de THF do m-A(14), sendo colocada uma pequena quantidade num substrato de vidro. A amostra foi revestida com um filme de carbono.

Imagens de SEM também foram obtidas na Unidade de Microscopia Electrónica da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro utilizando um microscópio electrónico de varrimento SEM/ESEM-FEI Quanta 400 (Fig. 3.6) a uma tensão de aceleração elevada (25 kV). Antes da análise das amostras em filme ($d\text{-PCL}(530)_n\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{siloxano}$) foi quebrada por congelação em azoto líquido. As secções produzidas foram posteriormente revestidas com uma camada fina de carbono. As amostras mono-amidosils m-A(14) dopadas e AC-m-A(8) não sofreram qualquer tratamento previamente, sendo revestidas com uma camada fina de carbono.



Fig. 3.6 - Vista do aparelho de SEM da UME da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

TEM: As micrografias de TEM foram obtidas num microscópio LEO 906 E da Leica (Fig. 3.7), apresentando as seguintes características: definição até 0.344 nm (aprox. 600 000x), vácuo $< 1 \times 10^{-6}$ hPa, possibilidade de operar a 5 valores de alta tensão (40 kV, 60 kV, 80 kV, 100 kV e 120 kV). As imagens são obtidas por impressão em fotografia, utilizando dois tipos de tamanho de negativos, do modelo KODAK Electron filme 4489, 8*10 cm ou 6.5*9 cm.



Fig. 3.7- Vista do aparelho de TEM UME da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

DSC: O comportamento térmico dos materiais foi determinado através de um Calorímetro Diferencial de Varrimento Setaram DSC131 (Fig. 3.8). Uma massa de 10-20 mg do material híbrido foi colocada num cadinho de alumínio e em seguida seca num excicador, munido de pentóxido de fósforo, durante uma semana à temperatura ambiente e sob vácuo. Após o tratamento de secagem, o cadinho foi hermeticamente fechado. O traçado do termograma foi realizado por aquecimento da amostra de 20 a 300 °C a 10 °C min⁻¹. A purga de gás usada em todos os procedimentos foi o azoto seco com um caudal de 35 cm³ min⁻¹.



Fig. 3.8 - Vista do aparelho de DSC do Departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

ATG: Cada amostra foi transferida para um cadinho de platina, sendo analisada termicamente através de dois aparelhos: a) Uma Termobalança Rheometric Scientific TG 1000 do Departamento de Química da Universidade do Minho, a uma velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e usando azoto seco como purga ($20\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$). Antes de se realizarem as medidas, o material híbrido foi seco sob vácuo a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 48 h e colocado numa caixa de luvas com ambiente de árgon; b) Um Analisador Termogravimétrico Q50 TA (Fig. 3.9), a uma velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e usando azoto seco como gás de purga ($40\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ e $60\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ na balança e na amostra, respectivamente). Antes da análise, a amostra foi seca sob vácuo à temperatura ambiente durante aproximadamente 48 h.



Fig. 3.9 - Vista do aparelho de ATG do Departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

Espectroscopia de FT-IR: Os espectros foram registados à temperatura ambiente/temperatura variável (da temperatura ambiente a 140°C), usando um espectrómetro Bruker 22 (Vektor)/Bruker-IFS66v colocados dentro de uma caixa de luvas numa atmosfera de árgon seco. Os espectros foram registados num intervalo de 4000-400 cm^{-1} com uma média de 150 varrimentos e a uma resolução de número de onda de 2/1 cm^{-1} . No caso dos estudos efectuados a temperatura variável, as amostras foram equilibradas durante 30 min antes da medição de cada espectro. A exactidão das medições da temperatura foi de $\pm 3^\circ\text{C}$.

As amostras híbridas (2 mg) foram finamente trituradas com 175 mg de brometo de potássio (KBr, Merck, pureza espectroscópica) e prensadas em pastilhas. Antes de registar os espectros, as pastilhas foram secas sob vácuo a 80-90°C durante aproximadamente 60 h, de modo a reduzir os níveis de água adsorvida e de solvente, sendo colocadas posteriormente numa caixa de luvas.

Espectroscopia FT-Raman: Os espectros de FT-Raman foram registados à temperatura ambiente com um espectrómetro Bruker IFS-66 equipado com um módulo de FRA-106 Raman e um laser de infra-vermelho próximo YAG com comprimento de onda de 1064 nm. Os espectros foram obtidos no intervalo de 3200-300 cm^{-1} com uma resolução de 2 cm^{-1} . O tempo de acumulação foi de 4 horas.

De modo a avaliar, os contornos das regiões complexas dos espectros de FT-IR e de FT-Raman e para identificar os componentes individuais subjacentes, foi usado o procedimento do ajuste de mínimos quadrados do software PeakFit [7]. O melhor ajuste dos dados experimentais foi conseguido variando a frequência, a largura e a intensidade das bandas e através do uso de bandas de forma Voight (mistura de contribuições Lorentzianas e Gaussianas) (caso do mono-amidosil m-A(14), di-ureasils d-U(X)_nLiClO₄ com X = 900 e 2000) e de forma Gaussiana (materiais amorfos: essencialmente os materiais di-ureasils, PCL(530)/siloxano e di-amidosils). É utilizada uma correlação de linha de base linear com uma tolerância de 0.2%. Os erros padrão associados ao procedimento da desconvolução foram inferiores a 0.1.

Condutividade Iónica: A condutividade iónica total dos materiais híbridos foi determinada colocando um disco do híbrido entre dois eléctrodos de ouro de 10 mm de diâmetro (Goodfellow, > 99.9%). Antes de se realizar a medição, os ormolitos híbridos foram secos a 80 °C sob vácuo durante 48 h, tendo sido posteriormente colocados numa caixa de luvas. A montagem eléctrodo/ormolito/eléctrodo foi então

colocada num suporte de volume constante [8], o qual foi instalado num tubo de aquecimento Buchi TO 51. Um termopar de tipo K calibrado, colocado perto do disco de ormolito, foi usado para medir a temperatura da amostra com uma precisão de aproximadamente 0.2 °C. As amostras foram caracterizadas entre 25 e 100 °C. As condutividades das amostras foram medidas durante ciclos de aquecimento usando a técnica de impedância no plano complexo (analisador da resposta de frequência Schlumberger Solartron 1250 e interface electroquímica 1286) no intervalo de frequências de 65 kHz a 0.5 Hz. O comportamento do electrólito foi considerado praticamente ideal e as condutividades foram extraídas de modo convencional a partir dos dados de impedância. A reprodutibilidade das medidas foi superior a 5%. No caso de amostras cristalinas (amostras muito concentradas em sal) não foi possível normalmente efectuar os cálculos da condutividade, devido ao elevado conteúdo cristalino da amostra, e consequentemente, às suas fracas propriedades mecânicas.



Fig. 3.10 – Vista da caixa de luvas do Departamento de Química da Universidade do Minho, onde foram realizadas as medidas de condutividade iónica dos híbridos.



Fig. 3.11 – Termopar tipo K (a) e ampola de vidro contendo a célula electroquímica (b), no interior da caixa de luvas da Fig. 3.10.

Estabilidade electroquímica: A estabilidade electroquímica dos materiais híbridos foi avaliada no Departamento de Química da Universidade do Minho e no Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), Madrid.

No Departamento de Química da Universidade do Minho a estabilidade electroquímica é determinada usando uma célula de dois eléctrodos situada numa caixa de luvas. A superfície de um microeléctrodo de ouro de 25 μm de diâmetro foi polida no exterior da caixa de luvas e o eléctrodo foi lavado e seco, sendo os dois posteriormente transferidos para o interior da caixa de luvas. A montagem da célula iniciou-se pela localização de um contra-eléctrodo de lítio limpo (Aldrich, 99.9%, diâmetro 10 mm, 1 mm de espessura) num colector de corrente de aço inoxidável. A amostra híbrida foi centrada no contra-eléctrodo e a montagem da célula foi completada suportando o micro-eléctrodo no centro do disco usando um torno apropriado. Utilizou-se um aparelho Autolab PGSTAT-12 (Eco Chemie) para traçar o voltamograma a uma velocidade de varrimento de 100 mVs^{-1} . As medidas foram realizadas à temperatura ambiente com uma gaiola de Faraday localizada no interior da caixa de luvas (Fig. 3.10).

No Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC) as medidas de voltametria cíclica são foram realizadas à temperatura ambiente numa caixa de luvas usando o aparelho Radiometer Voltalab 32 potentiostat/galvanostat que opera a uma velocidade de varrimento 10 mVs^{-1} num intervalo de potenciais de -4.0 a 4.0 V. A amostra foi centrada entre eléctrodos de bloqueio de iões de aço inoxidável. Como eléctrodo negativo usou-se uma folha de Mg, que foi localizada dentro de uma célula selada de PTFE. A área do eléctrodo foi de 0.283 cm^2 . Antes da caracterização, a amostra do híbrido foi seca sob vácuo durante 24 horas a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Espectroscopia de Fotoluminescência: Os espectros de fotoluminescência foram registados entre 20 e $130 \text{ }^\circ\text{C}$ com um conjunto Fluorolog-3 Model FL3 – 2T constituído por um espectrómetro de excitação dupla e um espectrómetro de emissão simples (TRIAX 320), conjugado com um fotomultiplicador R928P, usando o modo de aquisição de face dianteira. A fonte de excitação foi uma lâmpada de Xénon 450 W. A emissão foi corrigida para a resposta espectral dos monocromadores e do detector usando uma correcção espectral típica fornecida pelo produtor. A temperatura foi variada usando um controlador IES-RD31 e um aquecedor Kapton thermofoil da Minco®, num suporte de cobre.

O rendimento quântico da emissão absoluta (ϕ) foi medido à temperatura ambiente usando a técnica de amostra em pó descrita por Brill *et al* [9] através da seguinte expressão:

$$\phi = \left(\frac{1 - r_{st}}{1 - r_x} \right) \left(\frac{A_x}{A_{st}} \right) \phi_{st} \quad (3.2)$$

onde r_{st} e r_x são a radiação reflectida difusa (com respeito a um c.d.o. fixo) de fósforo padrão e do híbrido, respectivamente, e ϕ_{st} é o rendimento quântico do fósforo padrão. Os termos A_x e A_{st} representam a área do espectro de emissão do material híbrido (mono-amidosil/di-amidosil) e do espectro de emissão do fósforo padrão, respectivamente.

O tamanho do pó e a fracção de empacotamento são factores cruciais uma vez que os valores de r_{st} , r_x , A_x e A_{st} dependem deles. Os materiais híbridos e o fósforo padrão foram fortemente triturados até r_x coincidir com r_{st} a um c.d.o. para o qual o híbrido não absorve (720 nm), o que indica um tamanho de pó e uma fracção de empacotamento similar.

Os espectros de emissão e de radiação reflectida difusa foram adquiridos com a preparação experimental usada para detectar os resultados de fotoluminescência.

De modo a obter valores absolutos de intensidade foram usados como reflectores padrões MgO e BaSO₄ ($r = 91\%$). As condições experimentais, nomeadamente, posição do suporte do híbrido/padrão, abertura do monocromador de excitação e detecção de 0.3 mm e alinhamento óptico, foram fixados. Com o objectivo de prevenir a absorção insuficiente da radiação de excitação, usou-se uma camada de pó de cerca 3 mm e teve-se o cuidado de iluminar apenas as amostras, de modo a diminuir a quantidade de luz espalhada pelo suporte de frente da amostra. O fósforo padrão usado foi o salicilato de sódio (Merck P.A.), cujo espectro de emissão apresenta uma banda larga à volta de 425 nm, com um valor constante de (60 %) para c.d.o de excitação entre 220 e 380 nm. Estas propriedades transformam-no num padrão adequado para amostras absorventes no ultravioleta (UV), tais como o material mono-amidosil. No presente estudo foram realizadas três medidas, apresentando-se a média aritmética do valor de ϕ . Os erros dos valores de rendimento quântico associado com esta técnica são estimados de modo a serem inferiores a 10 %.

O espectro da radiação óptica reflectida à temperatura ambiente (380-850 nm) e as coordenadas de cor do CIE (x,y) dos dispositivos electrocrómicos baseados no sistema d-U(2000) foram obtidos usando um telescópio de sonda óptica (TOP 100 DTS140-111, Sistemas Instrumentais) acoplado a um espectrómetro mini-CCD (MAS40-100, Sistemas Instrumentais). A fonte de excitação foi uma lâmpada de

Tungstênio (LS100-130, Sistemas Instrumentais) com o fornecimento de uma energia (ES030-10, Elektronika) operando a 5.0 V. Um espelho de alumínio padrão (Sistemas Instrumentais) foi usado como referência de radiação reflectida da amostra. O erro experimental foi cerca de 5%.

3.4 Referências

-
- [1] C. Bied, D. Gauthier, J. J. E. Moreau, M. Wong Chi Man, *J. Sol-Gel Science and Technology* **20** (2001), 313.
 - [2] J. J. E. Moreau, L. Vellutini, C. Bied, M. Wong Chi Man, *J. Sol-Gel Sci. & Techn.* **31** (2004) 151.
 - [3] X. Qinghong, J. J. E. Moreau, M. Wong Chi Man, *J. Sol-Gel Sci. & Techn.* **32** (2004) 111.
 - [4] J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, P. Dieudonné, J.-L. Bantignies, J.-L. Sauvajol, *Chem. Eur. J.* **11** (2005) 1527.
 - [5] M. Y. Hikosaka, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, K. Dahmouche, A. F. Craievich, *J. Non-Cryst. Solids* **352** (2006) 3705.
 - [6] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd Ed., Wiley, New York **1974**, ch. 9.
 - [7] Peakfit is a product of Jandel Corporation, 2591 Rerner Boulevard, San Rafael, CA 94901, USA.
 - [8] C. J. R. Silva, M. J. Smith, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 2389.
 - [9] A. Brill, A. W. de Jager-Veenis, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 396.

CAPÍTULO 4

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Híbridos di-Ureasils

A rede híbrida di-ureasil de Classe II é baseada numa rede siliciosa e em cadeias de POE de diferentes comprimentos, sendo a ligação entre os componentes orgânico e inorgânico efectuada através de nós de ligação ureia.

4.1.1 Matriz híbrida d-U(2000)

Nas Figs. 4.1(a) e 4.1(b) são observados os espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C e MAS de ^{29}Si da matriz híbrida d-U(2000). Na Tabela 4.1 é apresentada a posição e a atribuição dos correspondentes picos de ressonância [1,2,3,4,5,6,7,8].

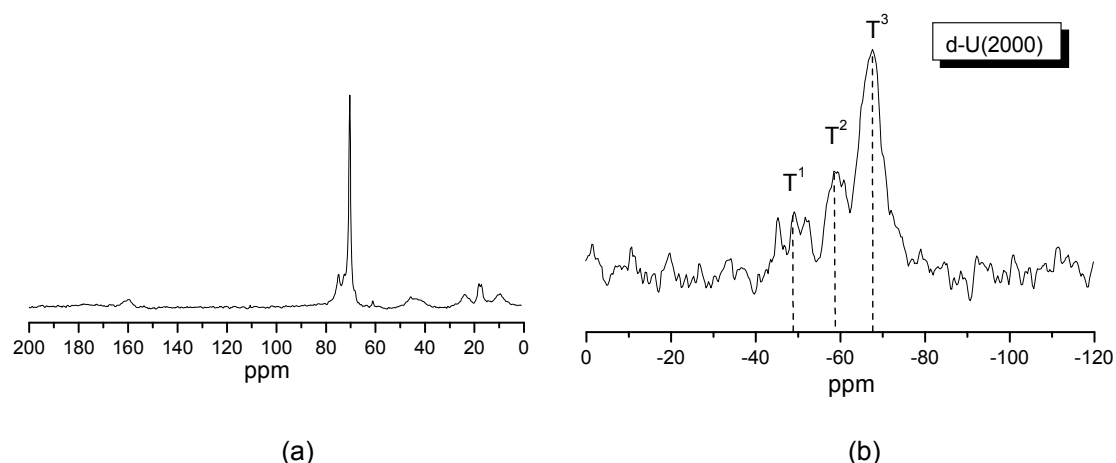
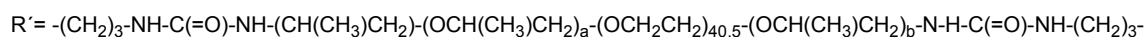
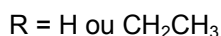


Fig. 4.1 – Espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C (a) e MAS de ^{29}Si (b) da matriz híbrida d-U(2000).

Tabela 4.1 - Resultados de RMN CP/MAS de ^{13}C e de MAS ^{29}Si da matriz híbrida d-U(2000).

RMN MAS de ²⁹ Si							
T ¹		T ²		T ³		c (%)	Fórmula empírica
δ (ppm)	(%)	δ (ppm)	(%)	δ (ppm)	(%)		
49.5	15.6	59.1	19.8	66.8	64.66	76	R' _{0.5} Si (OR) _{0.51} (O) _{1.2}
RMN CP/MAS de ¹³ C							
δ (ppm)				Atribuição			
160				C ⁹			
75				C ⁷			
72-70				C ⁶			
61				C ⁴			
47-41				C ³			
25-22				C ²			
18				C ⁵			
17				C ⁸			
15-10				C ¹			



A Fig. 4.1(a) demonstra que a matriz híbrida é dominada por um pico centrado a 70 ppm, associado com a ressonância dos átomos CH_2 do grupo oxietileno (Tabela 4.1 e Esquema 3.2). Devido à elevada percentagem destes grupos, os sinais associados com os átomos de carbono dos outros grupos funcionais presentes na matriz híbrida são relativamente fracos. A comparação do espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C da matriz polimérica com os valores dos picos de ressonância do precursor

d-UPTES(2000) confirma que durante a segunda etapa do processo sol-gel não existem modificações nas cadeias propilo ligadas ao átomo de Si, nos grupos ureia ou nos grupos oxietileno/oxipropileno (Tabela 4.1 e Esquema 3.2). A presença de grupos etoxilo OCH_2CH_3 (átomos de carbono C^4 e C^5) (Tabelas 4.1 e 3.2 e Esquema 3.2) na matriz híbrida permite concluir que a reacção de hidrólise do processo reaccional não foi completa.

O espectro de RMN MAS de ^{29}Si da matriz híbrida d-U(2000) apresenta três sinais a aproximadamente -49.6, -59.0 e -66.8 ppm (Fig. 4.1(b) e Tabela 4.1), que são atribuídos, respectivamente, às unidades T^1 , T^2 e T^3 . O grau de policondensação, c (onde $c = 1/3 (\%T^1 + 2\%T^2 + 3\%T^3)$), calculado para a matriz híbrida d-U(2000) é da ordem de 76%. A fórmula empírica obtida com base nos resultados de RMN MAS de ^{29}Si (Tabela 4.1) corrobora a conclusão retirada dos resultados do espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C , isto é, aponta para o facto de existir uma pequena percentagem de grupos etoxilo (ou hidroxilo) ligados aos átomos de silício.

A existência de cadeias cristalinas de POE na matriz híbrida não-dopada é responsável pelos picos intensos e finos observados a cerca de 19.15 e 23.25° no XRD da matriz d-U(2000) (Fig. 4.2) [9].

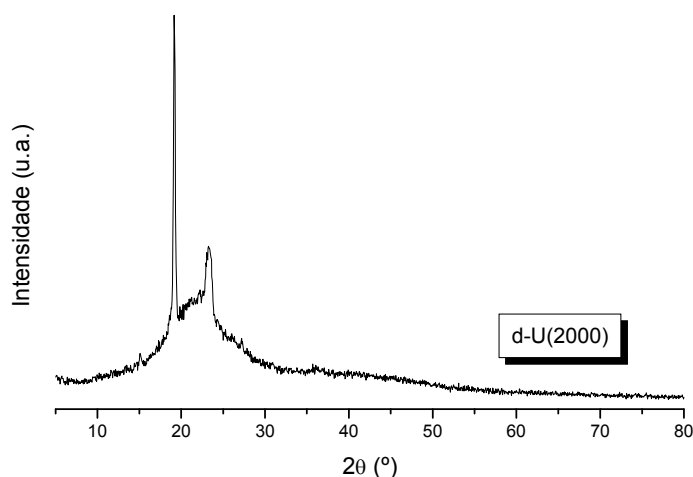


Fig. 4.2 - Difractograma de XRD da matriz híbrida d-U(2000).

O termograma da matriz d-U(2000) apresenta um pico endotérmico centrado a 40 °C (Fig. 4.3) atribuído à fusão das cadeias cristalinas de POE [10]. Deste modo, confirma-se o carácter semi-cristalino deste material sugerido por XRD. A curva de ATG (Fig. 4.3) da matriz híbrida apresenta apenas uma perda de massa, iniciando-se o processo de decomposição a uma temperatura de 305 °C.

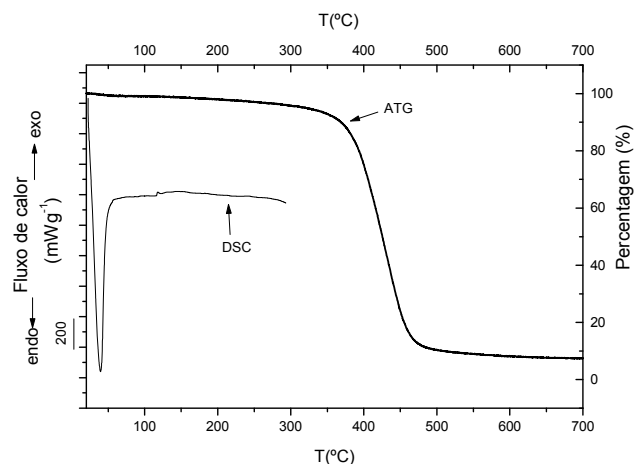


Fig. 4.3 - Termograma de DSC (ordenada: eixo lado esquerdo e abcissa: eixo de baixo) e curva de ATG (ordenada: eixo lado direito e abcissa: eixo de cima) da matriz híbrida di-ureasil d-U(2000).

4.1.2 Matriz híbrida d-U(900)

A curva de DSC e o difractograma de XRD da rede híbrida d-U(900) reproduzidos, respectivamente, na Fig. 4.4 e Fig. 4.5 indicam que este material híbrido é totalmente amorfo. A banda larga, de forma Gaussiana, localizada a aproximadamente 21.61° neste difractograma (Fig. 4.4), é devida à difração dos domínios siliciosos [9]. A distância da unidade estrutural, calculada a partir da lei de Bragg (Equação 2.5), é aproximadamente 4.2 Å. A distância de coerência para a qual a unidade estrutural sobrevive na rede híbrida foi estimada usando a equação de Scherrer modificada (Equação 2.7). Através do ajuste da banda a 21.61° com uma função Pseudo-Voigt, obteve-se uma distância de coerência de 12 Å para esta rede híbrida.

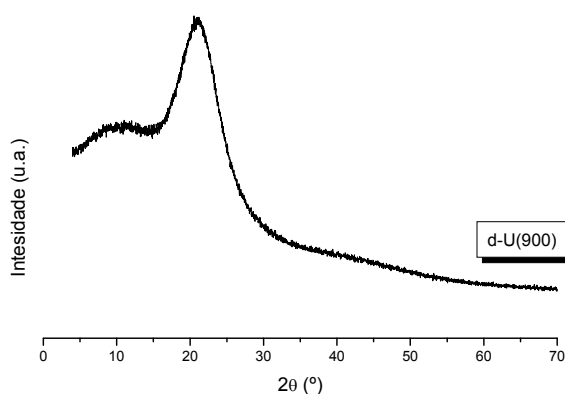


Fig. 4.4 - Difractograma de XRD da matriz híbrida d-U(900).

A análise do termograma permite concluir que a rede híbrida é termicamente estável até aproximadamente 345 °C.

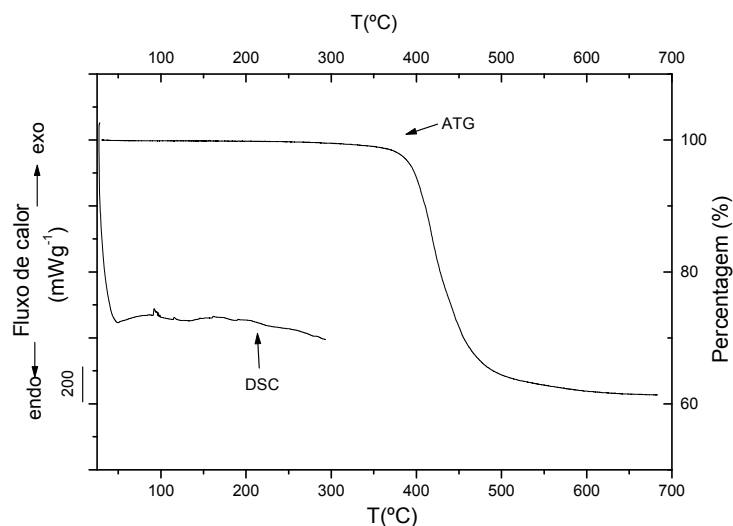


Fig. 4.5 - Termograma de DSC e curva de ATG da matriz híbrida di-ureasils d-U(900).

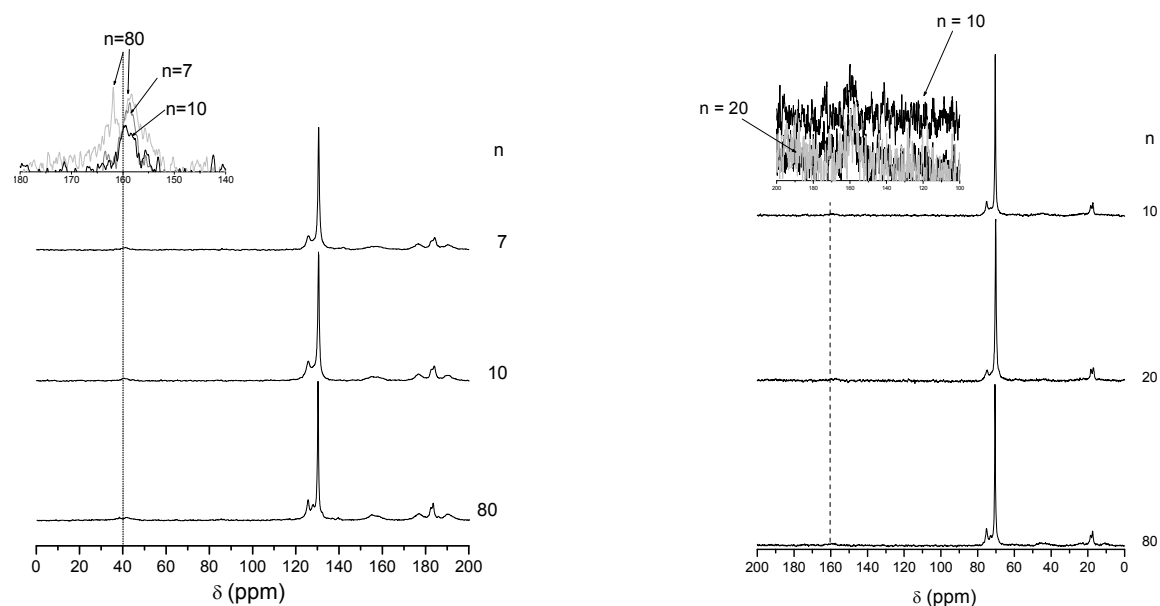
4.1.3 Matriz híbrida d-U(2000) dopada com sais de triflato

A matriz híbrida di-ureasil d-U(2000) foi dopada com vários sais de triflato (catiões: Li, Mg, K, Zn e Er), com o objectivo de investigar as propriedades dos materiais resultantes visando as suas possíveis aplicações, em baterias do estado sólido, dispositivos electrocrómicos e amplificadores ópticos.

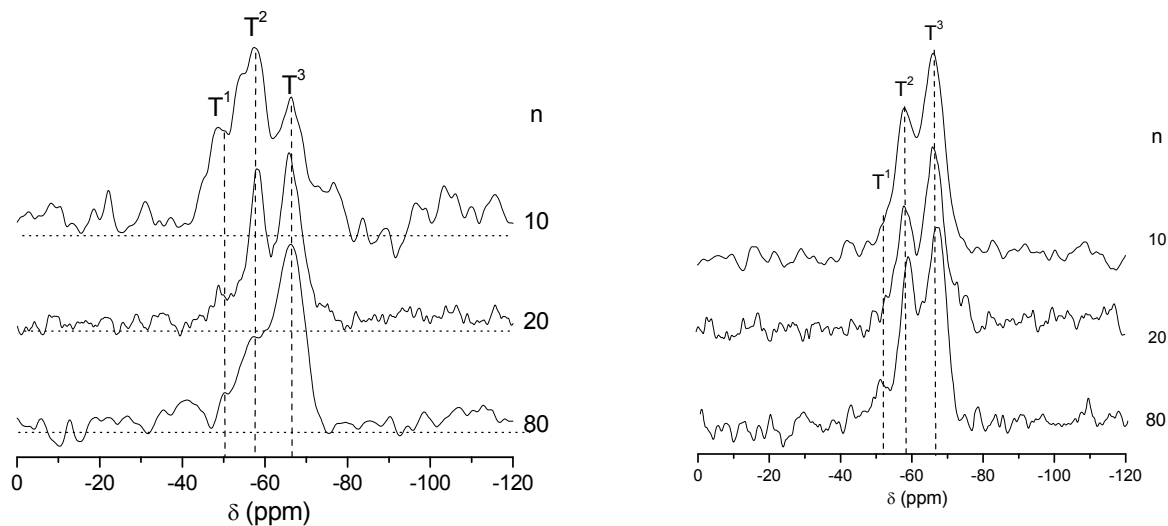
Na presente secção, serão apresentados os resultados do estudo das propriedades térmicas, estruturais e morfológicas destes materiais. Serão também tecidas considerações acerca das aplicações práticas nos domínios de electroquímica do estado sólido e da óptica.

4.1.3.1 Propriedades estruturais, morfológicas e térmicas

Nas Figs. 4.6(a) e 4.6(b) são apresentados, respectivamente, os espectros de RMN MAS de ^{29}Si e CP/MAS de ^{13}C de algumas amostras representativas do sistema d-U(2000) $_n\text{YCF}_3\text{SO}_3$ (Y = Li e Mg). Nas Tabelas 4.2 e 4.3 estão patentes a posição δ e a atribuição [1,2,3,4,5,6,7,8] dos picos de ressonância de RMN CP/MAS de ^{13}C e de MAS de ^{29}Si dos materiais híbridos d-U(2000) $_n\text{YCF}_3\text{SO}_3$ com Y = Li, K, Mg e Zn, respectivamente.



(a)



(b)

Fig. 4.6 – Espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C (a) e MAS de ^{29}Si (b) de amostras representativas dos sistemas di-ureasils $\text{d-U}(2000)_n\text{YCF}_3\text{SO}_3$ com $\text{Y} = \text{Li}$ (esquerda) e Mg (direita).

A Fig. 4.6(a) demonstra que o espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C dos di-ureasils dopados com triflato de lítio ($n = 80, 10$ e 7) e de magnésio ($n = 80, 20$ e 10) são dominados por um pico centrado a 70 ppm, associado à ressonância dos átomos de carbono CH_2 do grupo oxietileno (Tabela 4.2 e Esquema 3.2). Na Tabela 4.2 podemos observar também os picos de ressonância de RMN CP/MAS de ^{13}C do sistema di-ureasil dopado com cátions K^+ . Devido à elevada percentagem das unidades

repetitivas OCH_2CH_2 na matriz d-U(2000), os sinais devido aos átomos de carbonos dos outros grupos funcionais são relativamente fracos, situação esta semelhante à observada na própria matriz d-U(2000). À medida que a concentração de sal aumenta, o sinal a 70 ppm torna-se mais largo, com um valor da largura a meia altura (lma) de 29 e 39 Hz, respectivamente, para $n = 80$ e 10 (no caso do catião Li^+) (Fig. 4.6(a) (esquerda)). A ressonância devida à espécie $\text{C}=\text{O}$ do grupo ureia aparece como um evento fraco a 160 ppm no caso de todos os sistemas dopados analisados.

A comparação dos dados de RMN CP/MAS de ^{13}C do sistema $\text{d-U(2000)}_n\text{YCF}_3\text{SO}_3$ com $\text{Y} = \text{Li}^+$, K^+ e Mg^{2+} (Tabela 4.2) com os do precursor d-UPTES(2000) (Tabela 3.2) confirma que não houve modificações nas cadeias propílicas ligadas ao Si, nos grupos ureia e nas unidades repetitivas oxietileno/oxipropileno durante a segunda etapa do procedimento de síntese dos compósitos di-ureasils dopados (Tabela 4.2). Além disso, a presença dos sinais característicos dos átomos de carbono C^4 e C^5 (Tabela 4.2 e Esquema 3.2) sugere que a reacção de hidrólise não foi completa.

Tabela 4.2 - Resultados de RMN CP/MAS de ^{13}C dos sistemas di-ureasils $\text{d-U(2000)}_n\text{YCF}_3\text{SO}_3$ com $\text{Y} = \text{Li}$, K e Mg (δ).

RMN CP/MAS de ^{13}C									
$\text{d-U(2000)}_n\text{Y(CF}_3\text{SO}_3)_x$									
$\text{Y} = \text{Li} (x = 1)$			$\text{Y} = \text{K} (x = 1)$			$\text{Y} = \text{Mg} (x = 2)$			Atribuição
80	10	7	80	20	7	80	20	10	
δ (ppm)									
-	-	-	-	-	-	-	-	-	C^9
75	-	-	75.0	75.9	72	75.2	74.9	75.1	C^7
70	70	70	70.5	70.1	69.6	70.6	70.2	70.4	C^6
61	61	-	-	-	65	-	-	-	C^4
-	-	-	45	-	45	-	-	-	C^3
-	-	-	25	-	-	-	-	-	C^2
18	18	-	18	18	18	18.4	18.3	18.4	C^5
-	-	-	17	17	17	17.4	17.0	17.3	C^8
-	-	-	-	-	-	-	-	-	C^1

Nos espectros de RMN MAS de ^{29}Si dos di-ureasils $\text{d-U(2000)}_n\text{YCF}_3\text{SO}_3$ com $\text{Y} = \text{Li}$ ($n = 80, 20$ e 10) (Fig. 4.6(b)), K ($n = 80, 20$ e 7), Mg ($n = 80, 20$ e 10) (Fig. 4.6(b)), e Zn ($n = 200$ e 10) são detectados três sinais a aproximadamente -52.0, -58.0 e -66.0 ppm, que são atribuídos respectivamente às unidades T^1 , T^2 e T^3 (Tabela 4.3). As proporções relativas determinadas para os diferentes ambientes de silício nos híbridos dopados com Li^+ , K^+ , Mg^{2+} e Zn^{2+} (Tabela 4.3) permitiu concluir que no

processo de condensação foi favorecida a formação de estruturas ramificadas em detrimento de estruturas lineares. O valor de *c* calculado para os di-ureasils dopados com LiCF₃SO₃, KCF₃SO₃, Mg(CF₃SO₃)₂ e Zn(CF₃SO₃)₂ por RMN MAS de ²⁹Si demonstra que o grau de policondensação é mais elevado para materiais menos concentrados (Tabela 4.3), observa-se uma ligeira diminuição do valor de *c* com o aumento da concentração de sal. Além disso, o valor de *c* apresentado pelos compósitos dopados é relativamente superior ao observado pela matriz (76%). As fórmulas empíricas obtidas usando os dados de RMN MAS de ²⁹Si dos materiais híbridos di-ureasils dopados com cátions Li⁺, K⁺, Mg²⁺ e Zn²⁺ (Tabela 4.3) estão de acordo com a conclusão retirada dos resultados do espectro de RMN CP/MAS de ¹³C (Tabela 4.2), isto é, evidenciam a presença de uma pequena percentagem de grupos etoxilo (ou hidroxilo) ligados aos átomos de silício.

Tabela 4.3 - Resultados de RMN MAS de ²⁹Si dos sistemas di-ureasils d-U(2000)_nYCF₃SO₃ com Y = Li, K, Mg e Zn (desvio químico).

RMN MAS de ²⁹ Si									
d-U(2000) _n Y(CF ₃ SO ₃) _x									
Y (x)	n	T ¹		T ²		T ³		c (%)	Fórmula empírica
		δ (ppm)	(%)	δ (ppm)	(%)	δ (ppm)	(%)		
Li (1)	80	-51.0	2.0	-58.5	39.1	-66.3	59.0	86	R' _{0.5} Si (OR) _{0.45} (O) _{1.3}
	20	-53.4	2.1	-58.5	38.9	-66.4	58.9	85	R' _{0.5} Si (OR) _{0.45} (O) _{1.3}
	10	-52.0	1.8	-58.0	36.3	-66.0	61.9	87	R' _{0.5} Si (OR) _{0.40} (O) _{1.3}
K (1)	80	-53.1	0.9	-58.5	38.5	-66.7	60.6	87	R' _{0.5} Si (OR) _{0.40} (O) _{1.3}
	20	-51.8	5.9	-58.0	46.4	-65.9	47.6	81	R' _{0.5} Si (OR) _{0.58} (O) _{1.2}
	7	-53.5	2.4	-58.1	47.3	-66.1	50.3	83	R' _{0.5} Si (OR) _{0.52} (O) _{1.2}
Mg (2)	80	-51.0	2.0	-58.5	39.1	-66.3	59.0	86	R' _{0.5} Si (OR) _{0.45} (O) _{1.3}
	20	-53.4	2.1	-58.5	38.9	-66.4	58.9	85	R' _{0.5} Si (OR) _{0.45} (O) _{1.3}
	10	-52.0	1.8	-58.0	36.3	-66.0	61.9	87	R' _{0.5} Si (OR) _{0.40} (O) _{1.3}
Zn (2)	200	-51.6	1.3	-58.3	27.2	-67.1	71.5	90	R' _{0.5} Si (OR) _{0.30} (O) _{1.4}
	10	-52.0	1.6	-57.7	32.7	-66.4	65.7	88	R' _{0.5} Si (OR) _{0.36} (O) _{1.3}

Os difractogramas dos sistemas di-ureasils d-U(2000)_nYCF₃SO₃ com Y = Li (200 ≥ *n* ≥ 5), K (100 ≥ *n* ≥ 20), Mg (40 ≥ *n* ≥ 5), Zn (200 ≥ *n* ≥ 5) e Er (100 ≥ *n* > 5) (Fig. 4.7) indicam que as amostras em questão são totalmente amorfas. Este resultado prova que a adição de sal à matriz d-U(2000) inibe a formação de fases cristalinas de Y(CF₃SO₃)_x, de complexos POE/sal ou de POE puro (Fig. 4.2). Os materiais d-U(2000) dopados com KCF₃SO₃ (*n* = 200) e com Mg(CF₃SO₃)₂ (*n* = 200 e 60) não são

totalmente amorfos, o que demonstra que é necessário adicionar uma quantidade mínima de KCF_3SO_3 e de $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ de modo a inibir a formação de fases cristalinas de POE puro. Deste modo, as amostras $\text{d-U(2000)}_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$ com $\text{Y} = \text{K}$ ($n = 200$) e Mg ($n = 200$ e 60) são materiais semi-cristalinos (Fig. 4.7) [9]. A banda larga, de forma Gaussiana, centrada a aproximadamente 21.61° nos difractogramas dos di-ureasils $\text{d-U(2000)}_n\text{YCF}_3\text{SO}_3$ ($\text{Y} = \text{Li}$ ($200 \geq n \geq 5$), K ($100 \geq n \geq 20$), Mg ($40 \geq n \geq 5$), Zn ($200 \geq n \geq 5$) e Er ($100 \geq n > 5$) (Fig. 4.7) deve-se à difracção dos domínios siliciosos [9]. A distância da unidade estrutural, calculada a partir da lei de Bragg (Equação 2.5), é de aproximadamente 4.22-4.24 Å. A distância de coerência para a qual a unidade estrutural sobrevive nos materiais híbridos di-ureasils nas concentrações anteriores foi estimada usando a equação de Scherrer modificada (Equação 2.7), tendo sido obtidos valores da ordem de 10-13 Å. Esta gama de valores é similar ao valor reportado para a matriz di-ureasil [11]. O pico fraco e largo observado a cerca de 40° nos difractogramas de algumas amostras (Fig. 4.7) poderá ser associado com a segunda ordem do pico centrado a 21.61° . Os resultados confirmam que o uso da estrutura POE modificada com siloxano em vez do POE linear é claramente benéfico. Por exemplo, os diagramas de fase dos sistemas $\text{POE}_n\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ [12,13,14] e $\text{POE}_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$ [15,16,17] apresentam várias fases cristalinas neste intervalo de concentrações à temperatura ambiente.

No caso do material concentrado ***d-U(2000)*₁LiCF₃SO₃** observa-se a presença de uma série de picos centrados a $10.52, 12.46, 17.92, 19.80, 20.76, 21.38, 24.76, 25.76, 26.72, 28.08, 28.74$ e 33.90° (Fig. 4.7(a)). A ausência das reflexões características do sal significa que não existe sal livre nesta amostra. A localização dos picos coincide exactamente com a dos picos de difracção do complexo cristalino com estequiometria 3:1 [12,18] que é formado entre o POE de elevado peso molecular e o LiCF_3SO_3 [19]. Deste modo, provavelmente é este o complexo que surge no presente sistema para uma concentração de $n = 1$.

O difractograma de XRD da amostra concentrada ***d-U(2000)*₁KCF₃SO₃** apresenta uma série de picos de Bragg intensos e finos (Fig. 4.7(b)). Alguns destes picos coincidem com os picos do sal puro ($n = 0$), enquanto que outros são associados com a formação do complexo cristalino de estequiometria 1:1, com base em estudos anteriores [16,17]. Os resultados sugerem, pois, que o material di-ureasil $\text{d-U(2000)}_1\text{KCF}_3\text{SO}_3$ é essencialmente composto pelo complexo $\text{POE}_1\text{KCF}_3\text{SO}_3$ e por uma concentração minoritária de sal livre. Como seria de esperar, não são observados os picos característicos do POE no difractograma da amostra mais concentrada.

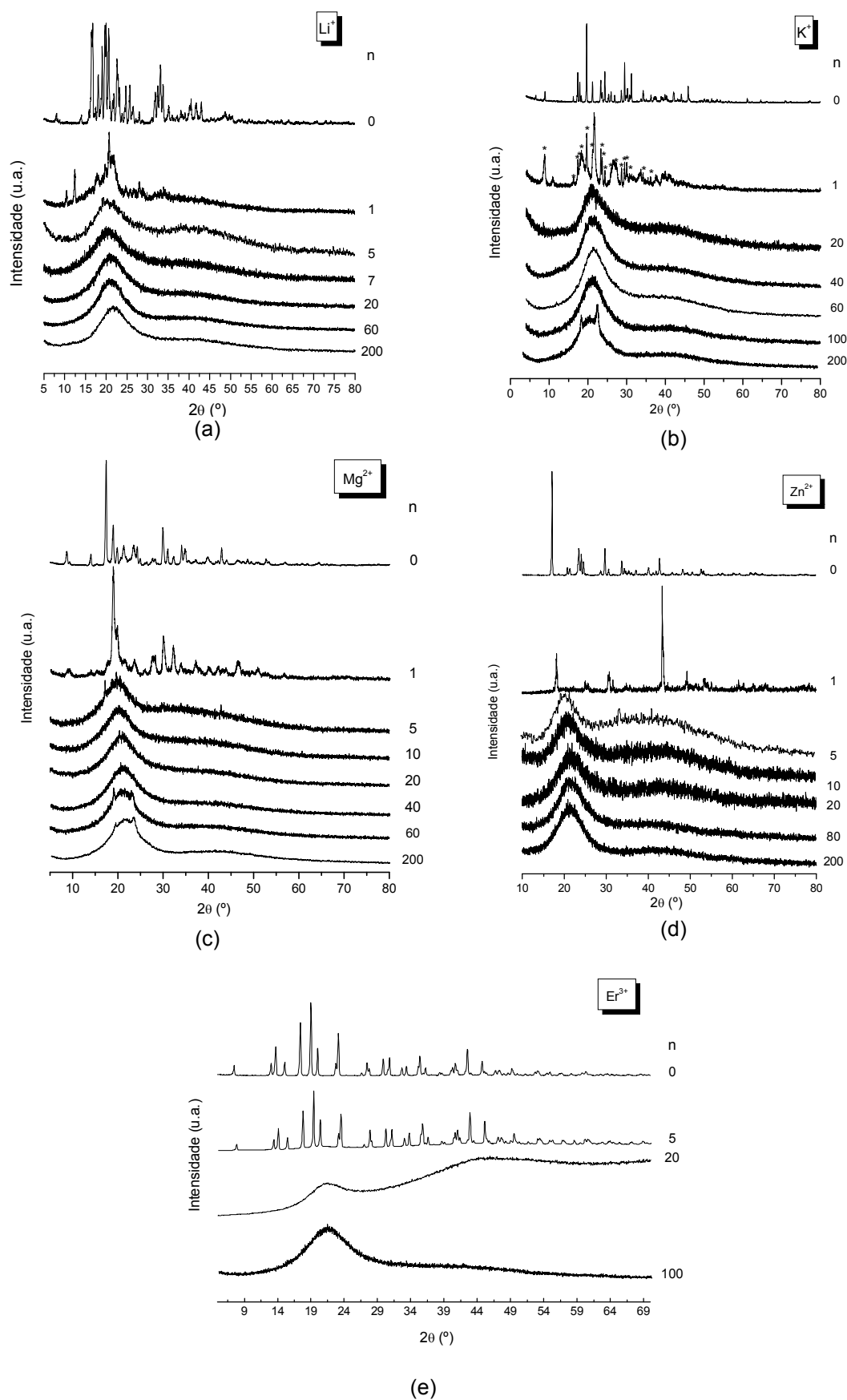


Fig. 4.7 - Diffractogramas de XRD de algumas amostras dos sistemas di-ureais $\text{d-U}(2000)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$ com $\text{Y} = \text{Li}$ (a); K (b), Mg (c), Zn (d) e Er (e).

O material mais concentrado do sistema ***d-U(2000)₁Mg(CF₃SO₃)₂*** dá origem a uma série de picos bem definidos, os quais não correspondem aos picos característicos do sal (Fig. 4.7(c)). Este resultado permite deduzir que a esta concentração é formado um complexo cristalino POE/Mg(CF₃SO₃)₂. De acordo com estudos prévios do sistema POE_nMg(CF₃SO₃)₂ [20], a estequiometria deste composto cristalino deverá ser 8.

O difractograma de XRD do material concentrado ***d-U(2000)₁Zn(CF₃SO₃)₂*** apresenta uma série de picos de Bragg intensos e finos (Fig. 4.7(d)). Como estes picos não coincidem com os picos do sal puro, são atribuídos a um complexo cristalino POE/Zn(CF₃SO₃)₂ de estequiometria desconhecida.

No caso do material mais concentrado do sistema ***d-U(2000)_nEr(CF₃SO₃)₃*** ($n = 5$) (Fig. 4.7(e)), observa-se uma série de picos intensos de Bragg no respectivo difractograma, cujas posições coincidem as dos picos do sal puro.

As curvas de DSC dos sistemas ***d-U(2000)_nYCF₃SO₃*** com Y = Li, K, Mg, Zn e Er no intervalo de temperaturas 20-300 °C são apresentadas na Fig. 4.8. A análise das curvas do sistema di-ureasil dopado com LiCF₃SO₃ ($n \geq 5$), KCF₃SO₃ ($60 > n \geq 7$), Mg(CF₃SO₃)₂ ($40 \geq n \geq 10$), Zn(CF₃SO₃)₂ ($200 > n \geq 5$) e Er(CF₃SO₃)₃ ($n = 20$), permite inferir que os resultados corroboram os dados de XRD (Fig. 4.8). Os picos endotérmicos de fusão centrados a 33 °C, observados nos termogramas dos di-ureasils dopados com iões de K⁺ ($200 \geq n \geq 60$), de Mg²⁺ ($n = 200$), de Zn²⁺ ($n = 200$) e de Er³⁺ ($100 \geq n \geq 60$) (Figs. 4.8(b), 4.8(c), 4.8(d) e 4.8(e), respectivamente), são associados com a fusão de cristalites de POE, o que prova que uma pequena percentagem de domínios cristalinos de POE está presente nestas amostras [10].

A adição de uma quantidade elevada de sal ***LiCF₃SO₃*** à matriz ***d-U(2000)*** ($n = 1$) conduz à presença de um pico intenso, largo e endotérmico, centrado a 154 °C na curva de DSC ($T_{\text{início}} = 123$ °C). Este evento térmico é atribuído à fusão do complexo com estequiometria $n = 3$ identificado por XRD. O valor da temperatura de fusão é significativamente mais baixo do que o valor reportado para o electrólito POE₃LiCF₃SO₃ (172 °C) [14]. A diferença de valores deve-se ao facto do comprimento das cadeias de POE do sistema ***d-U(2000)*** ser consideravelmente inferior ao das cadeias do POE de elevado peso molecular utilizado por Vallée et al. [14]. O par de picos endotérmicos característicos do sal livre (62 e 141 °C), correspondentes à perda de moléculas de águas de hidratação, não é observado nas curvas de DSC das amostras mais concentradas (Fig. 4.8(a)). É de referir que o sal LiCF₃SO₃ funde a 430 °C [14].

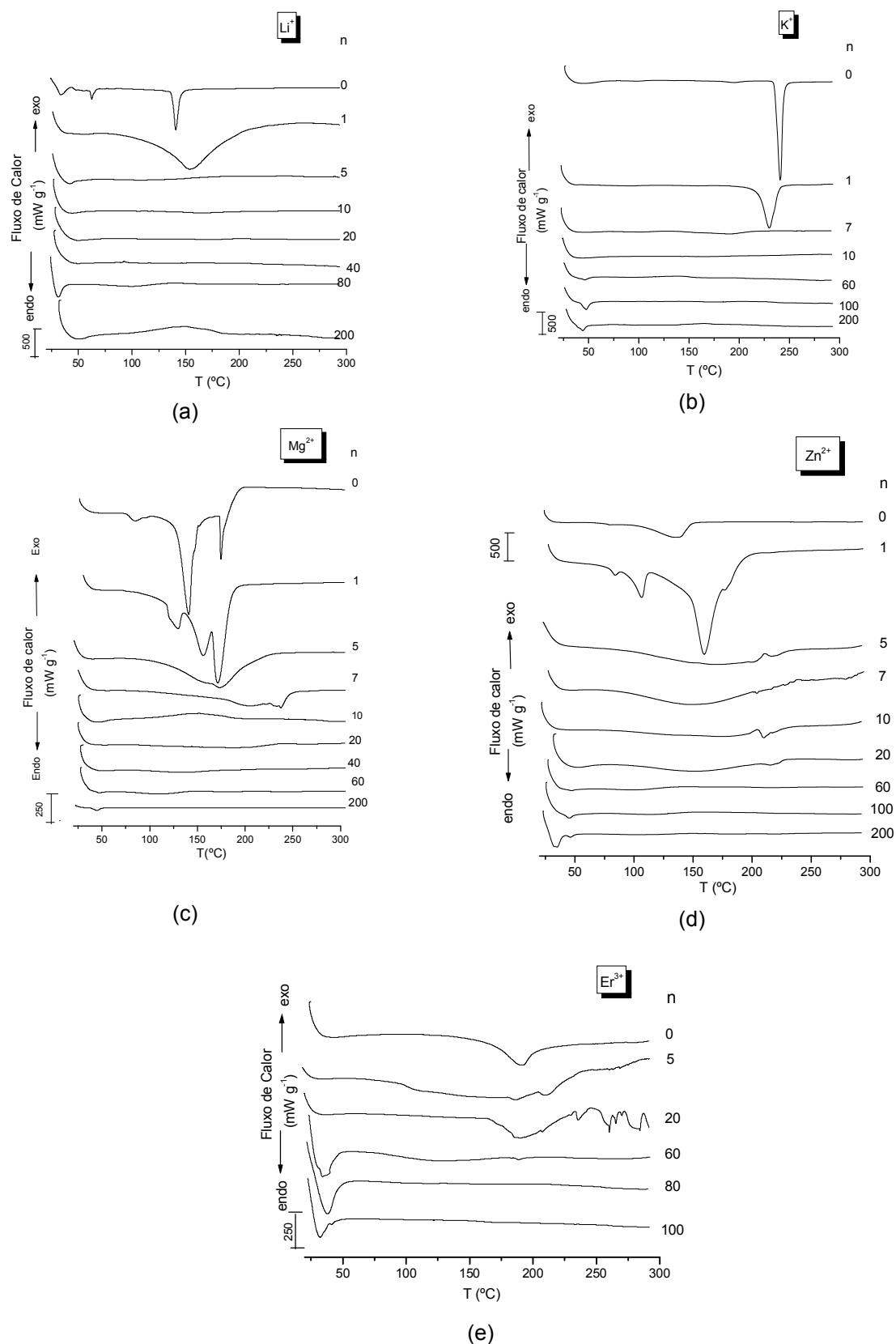


Fig. 4.8 – Termogramas de DSC de algumas amostras dos sistemas di-ureais $d-U(2000)_nY(CF_3SO_3)_x$ com $Y = Li$ (a), K (b), Mg (c), Zn (d) e Er (e).

O pico endotérmico intenso e fino centrado a 230 °C ($T_{\text{início}} = 220$ °C) detectado no termograma da amostra mais concentrada do sistema d-U(2000) dopado com catiões K^+ ($n = 1$) (Fig. 4.8(b)) não corresponde exclusivamente à fusão do sal, o qual funde a 241 °C ($T_{\text{início}} = 236$ °C). Este pico endotérmico recebe uma contribuição maioritária da fusão do complexo cristalino $POE_1KCF_3SO_3$ e uma menor contribuição da fusão do sal puro (Fig. 4.8(b)) [15,16]. Tal como no caso do sistema d-U(2000) dopado com iões de Li^+ , a temperatura de fusão do complexo $POE_1KCF_3SO_3$ é consideravelmente inferior ao valor reportado na literatura (260 °C) para o complexo $POE_1KCF_3SO_3$ baseado num POE linear com massa molar muito superior [16].

A origem da série de picos endotérmicos observados entre 100 e 200 °C no termograma do sistema dopado com iões Mg^{2+} com $n = 5$ (fraco e largo) e 1 (bem resolvido e forte) (Fig. 4.8(c)) é incerta. Pode estar associado com a fusão do complexo $POE/Mg(CF_3SO_3)_2$, identificado por XRD, e com reacções de degradação. Acosta e Morales [20] demonstraram que o complexo cristalino $POE_8Mg(CF_3SO_3)_2$ funde a 214 °C. Como as cadeias de POE da matriz d-U(2000) são mais curtas que as do POE utilizado por estes autores (5×10^6 g mol⁻¹ [20]), espera-se que a temperatura de fusão do complexo observado neste ormolito seja muito inferior.

O pico endotérmico fraco e largo centrado a cerca de 150 °C ($T_{\text{início}} = 75$ °C) observado nas curvas de DSC dos materiais $d-U(2000)_nZn(CF_3SO_3)_2$ com $n = 7$ e 5 (Fig. 4.8(d)) é devido à evaporação de solventes (água, etanol e THF). Como a matriz d-U(2000) é apenas levemente higroscópica, a presença de pequenas quantidades de água deve estar associada ao sal. A água presente nos xerogéis dopadas pode ser removida por secagem das amostras sob vácuo à temperatura ambiente e na presença de pentóxido de fósforo. A eficiência do procedimento de secagem pode ser monitorizada por espectroscopia de infravermelho (Fig. 4.20). O perfil da banda do *stretching* do grupo OH na região de altas frequências do espectro FT-IR dos materiais compósitos $d-U(2000)_nZn(CF_3SO_3)_2$ confirmou que a água residual era desprezável. A origem dos picos endotérmicos por volta de 84, 106, 160 e 177 °C nas curvas de DSC do material mais concentrado do sistema $d-U(2000)_nZn(CF_3SO_3)_2$ (Fig. 4.8(d)) está por identificar.

As curvas de DSC (Fig. 4.8(e)) dos híbridos $d-U(2000)_nEr(CF_3SO_3)_3$ com $100 \geq n \geq 60$ apresentam um pico de fusão, centrado abaixo de 50 °C, associado com a presença de uma pequena proporção de domínios cristalinos de POE [9]. A elevadas concentrações de sal ($n \leq 20$) não se observa a fusão das cadeias de POE. O termograma do híbrido $d-U(2000)_5Er(CF_3SO_3)_3$ exibe um pico endotérmico largo, provavelmente devido à evaporação de solventes usados na síntese (água e etanol).

A variação da T_v dos di-ureasils $d\text{-U}(2000)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$ com $\text{Y} = \text{Li}$ ($x = 1$), Mg ($x = 2$) e Zn ($x = 2$) com a composição de sal é reproduzida na Fig. 4.9. A determinação da T_v é fundamental no contexto dos polímeros electrólitos. Nestes sistemas, a interacção catião/polímero é acompanhada pela formação de nós de reticulação iónicos transientes que reduzem parcialmente o movimento local das cadeias adjacentes [21]. Este fenómeno origina normalmente um deslocamento da T_v para valores mais elevados. Na Fig. 4.9 nota-se que os valores das T_v s das amostras com $n > 20$ de todos os sistemas analisados são praticamente iguais ao da matriz $d\text{-U}(2000)$ (-54°C). Pelo contrário, nos materiais com $n \leq 20$ a T_v das cadeias de POE sofre um aumento significativo com o aumento da adição de sal, o que indica a formação de ligações Y^{+x} /polímero nas amostras mais concentradas. O aumento do valor de T_v a altas concentrações de sal é notório nas amostras mais concentradas dos sistemas dopados baseados na rede híbrida $d\text{-U}(2000)$. Observa-se um aumento de 37°C no caso do catião Li^+ ($n = 1$), de aproximadamente 36 e 55°C para o catião Mg^{2+} ($n = 10$ e 5 , respectivamente) e de 57°C para o caso do catião Zn^{2+} ($n = 1$) (Fig. 4.9). A partir destes resultados podemos retirar as seguintes conclusões no que diz respeito à coordenação dos iões Li^+ , Mg^{2+} e Zn^{2+} nas amostras diluídas ($n > 20$): ou as cadeias de POE do híbrido $d\text{-U}(2000)$ não estão envolvidas na complexação dos catiões metálicos alcalinos e alcalinos-terrosos ou o número de ligações entre os catiões e as cadeias de POE da matriz di-ureasil não é suficiente para alterar o comportamento físico do polímero neste intervalo de concentrações, não influenciando deste modo a T_v da amostra.

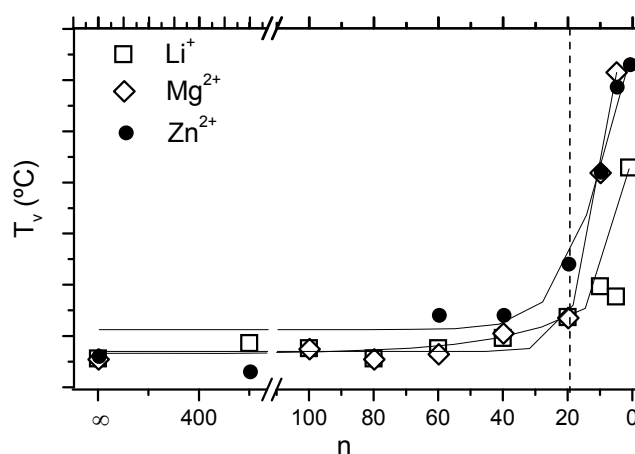


Fig. 4.9 – Variação da T_v com a composição de sal de amostras representativas dos sistemas di-ureasils $d\text{-U}(2000)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$ com $\text{Y} = \text{Li}$, Mg e Zn .

As curvas de ATG de amostras representativas dos sistemas di-ureasils dopados com iões Li^+ , K^+ , Mg^{2+} e Er^{3+} (de concentração baixa a intermédia) apresentadas na Fig. 4.10, permitem inferir que a presença de iões estabiliza a estrutura da matriz em atmosfera não-oxidante. Enquanto a matriz d-U(2000) começa a decompor-se por volta de 305 °C, nas amostras dopadas com Li^+ ($n = 80$ e 40), K^+ ($n > 40$), Mg^{2+} ($n = 60, 40$ e 20) e Er^{3+} ($n = 100$ e 60) a decomposição térmica começa, respectivamente, a aproximadamente 340, 310, 361 e 350 °C (Figs. 4.10(a), 4.10(b), 4.10(c) e 4.10(e), respectivamente). No entanto, no caso do sistema di-ureasil d-U(2000)_nZn(CF₃SO₃)₂, os materiais com $n \geq 20$ são termicamente estáveis só até cerca de 305 °C (Fig. 4.10(d)), valor próximo do reportado para a matriz não-dopada.

Os compósitos dopados com Li^+ e com composições $20 \geq n \geq 7$ são termicamente estáveis acima de 384 °C (Fig. 4.10(a)). A degradação do híbrido d-U(2000)₅LiCF₃SO₃ é iniciada a 370 °C (Fig. 4.10(a)).

No caso do sistema dopado com iões K^+ , para $n = 40$ a perda de massa gradual que ocorre de 156 a 390 °C é seguida de uma perda abrupta (Fig. 4.10(b)). As curvas de ATG dos materiais di-ureasils com $20 \geq n \geq 7$ exibem dois processos de degradação: a 221 e a 478 °C no caso da amostra $n = 20$ e a cerca de 349 e 505/542 °C para as amostras com $n = 10$ e 7 (Fig. 4.10(b)). A degradação térmica do material di-ureasil mais concentrado dopado com iões K^+ ($n = 1$) ocorre em duas etapas: uma perda de massa gradual ocorre à volta de 338 °C, seguida de uma mudança abrupta a 523 °C (Fig. 4.10(b)).

No caso das amostras mais concentradas dopadas com iões Mg^{2+} ($7 \geq n \geq 1$), a degradação ocorre em três etapas: uma pequena perda de aproximadamente 10% tem lugar a 52 °C, a qual é seguida por duas mudanças abruptas à volta de 310 e 440 °C (Fig. 4.10(c)). É notório que a maior parte da degradação da amostra mais concentrada do sistema di-ureasil dopado com Mg(CF₃SO₃)₂ ($n = 1$) se efectue no terceiro passo (Fig. 4.10(c)). Estes resultados permitem associar os picos endotérmicos na DSC dos materiais híbridos com $n = 5$ e 1 (Fig. 4.8(c)) ao efeito acoplado da decomposição térmica e da fusão do complexo cristalino POE₈Mg(CF₃SO₃)₂.

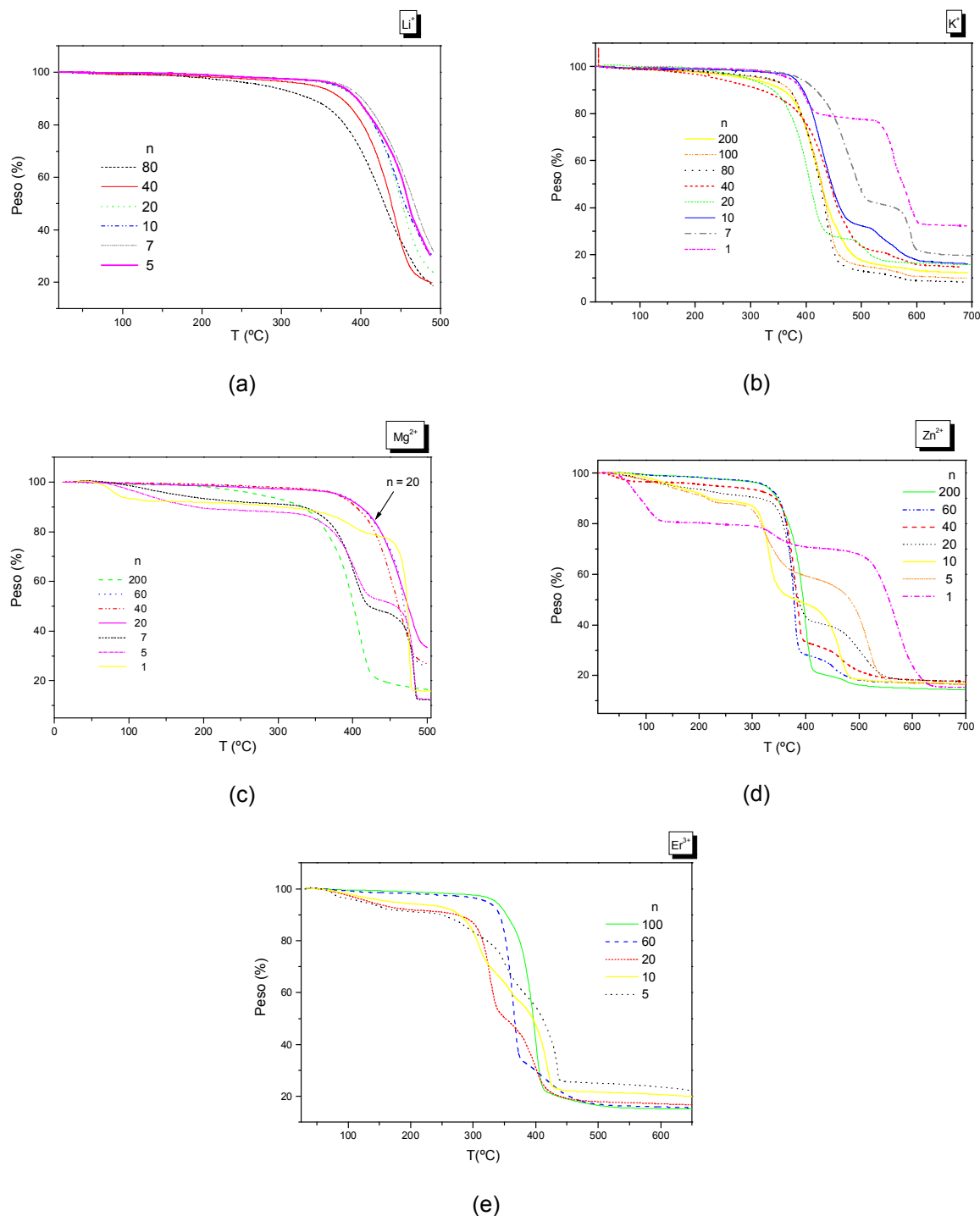


Fig. 4.10 - Curvas de ATG de algumas amostras dos sistemas di-ureais $d-U(2000)_nY(CF_3SO_3)_x$ com $Y = Li$ (a), K (b), Mg (c), Zn (d) e Er (e).

Nos materiais di-ureais $d-U(2000)_nZn(CF_3SO_3)_2$ com $n = 40$ e 20 (Fig. 4.10(d)) é observada uma pequena perda a aproximadamente $32\text{ }^{\circ}C$, devida provavelmente a perdas de água e de solvente. A degradação das amostras híbridas com $n = 10$ e 5 ocorre em três etapas: uma pequena perda de massa tem lugar a $50\text{ }^{\circ}C$, seguida de

duas mudanças graduais, uma a 280 °C e a outra a 410 °C (Fig. 4.10(d)). Pelo contrário, o composto mais concentrado dopado com $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($n = 1$) sofre uma perda de massa intensa a 32 °C, seguida de outra moderada a 303 °C e da decomposição abrupta que é iniciada a 496 °C (Fig. 4.10(d)). A maior parte da degradação desta amostra ocorre na última etapa (Fig. 4.10(d)). Este resultado permite atribuir o pico endotérmico observado na DSC da amostra mais concentrada ($n = 1$) ao efeito acoplado da decomposição térmica e da fusão do complexo cristalino $\text{POE}/\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ identificado por XRD.

No caso dos materiais mais concentrados do sistema d-U(2000) dopado com iões Er^{3+} ($20 \geq n \geq 5$) (Fig. 4.10(e)), a degradação ocorre em três etapas: tem início com uma pequena perda a 70 °C (à volta de 10%), que é seguida por duas mudanças abruptas a aproximadamente 250 e 360 °C.

Podemos concluir que em atmosfera não-oxidante e a baixas concentrações de sal se observa um aumento da estabilidade da estrutura hospedeira. No entanto, na presença de elevadas concentrações de sal a estabilidade térmica diminui.

4.1.3.2 Propriedades electroquímicas dos materiais híbridos di-ureasils dopados com cátions monovalentes (Li^+ e K^+) e divalentes (Mg^{2+} e Zn^{2+})

Os sais mais apropriados para polímeros electrólitos baseados em POE são os que têm baixa energia reticular, i.e., sais que consistem num catião polarizante e num anião grande e de carga deslocalizada, condições estas necessárias para uma baixa solvatação destes [21]. Os sais influenciam a condutividade global através da formação de complexos cristalinos de ligação às cadeias poliméricas e através do grau de dissociação do sal. O anião por sua vez influencia a composição de fase e a condutividade.

Os vários cátions utilizados no presente trabalho (Li^+ , K^+ , Mg^{2+} e Zn^{2+}) e a base dura CF_3SO_3^- satisfazem ambos requisitos. Apesar disso, enquanto ligações catião-polímero fortes são necessárias para a formação de polímeros electrólitos, ligações fracas são essenciais para a mobilidade do catião. Deste modo, a difusão de um catião divalente no POE é mais dificultada que a de um catião monovalente. A comparação do número de transferência catiónica de polímeros electrólitos baseados em POE e dopados com cátions metálicos [21] permitiu observar que a velocidade de permuta na água de cátions Mg^{2+} é relativamente baixa ($\sim 10^5 \text{ s}^{-1}$), o que sugere que o ião Mg^{2+} é um ião imóvel. No entanto, as velocidades de permuta na água dos iões Li^+ ,

K^+ e Zn^{2+} são relativamente superiores (5×10^8 , 10^9 e 10^7 s^{-1} , respectivamente) [21], pelo que se espera que estes iões sejam móveis. Por consequente, os polímeros electrólitos dopados com sais de magnésio devem ser essencialmente aniónicos. De acordo com os dados das velocidades de permuta dos catiões na água, espera-se que o sistema di-ureasil dopado com iões K^+ seja o mais condutor, seguido do sistema dopado com Li^+ e por último do sistema dopado com iões Mg^{2+} e Zn^{2+} . A condutividade iónica em sistemas poliméricos também pode ser prevista com base na classificação duro/macio de ácidos/bases. No caso de catiões macios são esperadas interações fracas com os átomos de oxigénio do grupo éter das cadeias poliméricas (base dura); em contrapartida, catiões duros (e.g. ião Mg^{2+}) apresentam interações fortes com as cadeias de POE.

Na presente secção, é feito o estudo da condutividade iónica dos sistemas híbridos di-ureasils com o objectivo de verificar a sua aplicabilidade em baterias do estado sólido e em dispositivos electrocrómicos.

A área dos electrólitos poliméricos sólidos começou a despertar interesse com as investigações efectuadas por Wright et al. em 1973 e 1975 [22,23] e com Armand et al. em 1979 [24]. Os electrólitos poliméricos sólidos são formados por materiais baseados em polímeros polares de elevada massa molecular capazes de dissolver sais inorgânicos. Sistemas contendo catiões monovalentes [25], divalentes [26] e diferentes aniões têm sido investigados. Esta investigação foi baseada no polímero comercial POE. Este polímero é linear e a regularidade das unidades monoméricas fazem com que este material tenha um elevado grau de cristalinidade.

Electrólitos de silicato organicamente modificados (em inglês, *organically modified silicate electrolytes (ormolitos)*) são considerados materiais alternativos aos electrólitos poliméricos convencionais. O conceito de ormolito está directamente relacionado com a produção de redes híbridas O-I capazes de acomodar espécies iónicas. Em relação aos electrólitos clássicos polímero/sal, os híbridos O-I dopados com sais iónicos permitem a redução significativa ou até mesmo da supressão da cristalinidade, o aumento da resistência mecânica e o aumento da estabilidade química/térmica. Além disso, as matrizes híbridas são capazes de solubilizar grandes quantidades de sal, não ocorrendo o fenómeno de “salting-out”. A investigação de redes híbridas tem aumentado bastante nas últimas décadas, devido às aplicações como electrólitos em dispositivos electroquímicos do estado sólido, em particular em baterias de lítio [27,28,29].

Para cada sistema di-ureasil dopado será feita nesta secção a comparação com os sistemas de polímeros electrólitos convencionais baseados em POE. No entanto, é

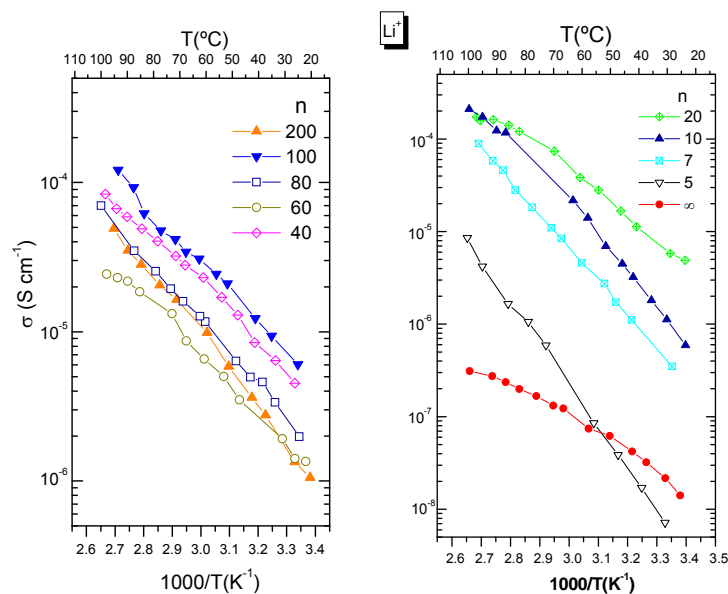
importante referir que o mecanismo de condutividade nos materiais híbridos di-ureasil deve ser provavelmente diferente do que ocorre nas matrizes de POE não modificadas. De facto, enquanto nas estruturas hospedeiras di-ureasils existem dois tipos de agentes de coordenação (os átomos de oxigénio dos grupos éter e os átomos de oxigénio dos grupos carbonilo), nas estruturas de POE os átomos de oxigénio dos grupos éter são as únicas espécies que têm a capacidade de solvatar os catiões.

a) Sistema híbrido di-ureasil d-U(2000)_nLiCF₃SO₃

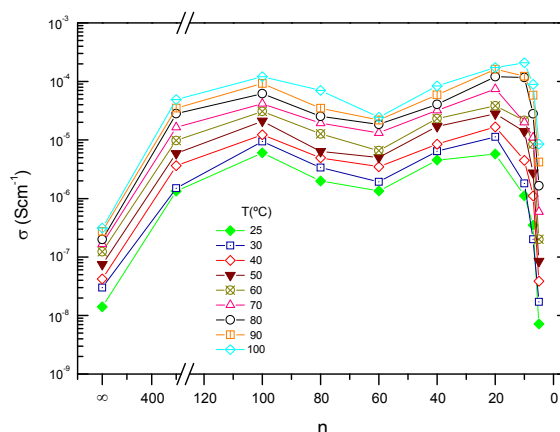
A análise do gráfico de condutividade de Arrhenius dos ormolitos d-U(2000)_nLiCF₃SO₃ com $\infty > n \geq 5$ (Fig. 4.11(a)) permite concluir que alguns desses materiais exibem uma condutividade iónica moderada em toda a gama de temperaturas considerada. Para temperaturas inferiores a 90 °C, a amostra d-U(2000)₂₀LiCF₃SO₃ é a mais condutora (e.g., aproximadamente $5.8 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ a 26 °C) (Fig. 4.11 e Tabela 4.4).

As isotérmicas de condutividade (Fig. 4.11(b)) apresentam dois máximos de condutividade a $n = 20$ e 100 . Para temperaturas superiores a 90 °C, o máximo de condutividade sofre um deslocamento para $n = 10$ ($2.1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$). Estes resultados estão de acordo com os publicados por Robitaille e Fauteux [12] que reportaram a presença de dois máximos de condutividade a $n = 18$ e 100 no sistema POE_nLiCF₃SO₃ a temperaturas superiores a 60 °C. A última temperatura corresponde à temperatura de fusão do eutético localizado a $n = 100$ no diagrama de fases respectivo [12].

A baixa condutividade exibida pela amostra $n = 5$ (Fig. 4.11(a)), em todo o intervalo de temperaturas analisado está associada com a formação do complexo cristalino POE₃LiCF₃SO₃. Além disso, a temperaturas inferiores a 55 °C a matriz d-U(2000) é mais condutora que a amostra anterior. A condutividade moderada observada pela matriz hospedeira entre 25 a 100 °C (aproximadamente 1×10^{-8} a $2 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$, respectivamente (Fig. 4.11(a)) está correlacionada com o salto de protão entre os grupos ureia vizinhos [30,31]. De acordo com os resultados de RMN MAS de ²⁹Si (Tabela 4.3), uma pequena percentagem de grupos etoxilo não reagidos permanece nos xerogéis finais. No entanto, como a sua concentração é relativamente baixa, espera-se que essas espécies não influenciem a condutividade das amostras.



(a)



(b)

Fig. 4.11 – Gráfico da Condutividade de Arrhenius (a) e isotérmicas da condutividade iónica em função da composição de sal (b) de di-ureasils d-U(2000)_nLiCF₃SO₃.

É de todo o interesse comparar os valores de condutividade iónica exibidos pelo sistema d-U(2000)_nLiCF₃SO₃ com os apresentados pela família POE_nLiCF₃SO₃. Devido à elevada proporção de material cristalino, os electrólitos baseados no POE são normalmente pouco condutores à temperatura ambiente. O gráfico de Arrhenius (Fig. 4.11(a)) comprova que a estratégia híbrida permite resolver este problema. A 30 °C o sistema POE₁₀₀LiCF₃SO₃ apresenta um máximo de condutividade de aproximadamente 10⁻⁷ Scm⁻¹ [12], enquanto que à mesma temperatura a condutividade dos híbridos di-ureasils com 100 ≥ n ≥ 7 varia entre 10⁻⁶ e 10⁻⁵ Scm⁻¹ (Fig. 4.11(a)). No entanto, a temperaturas elevadas, os electrólitos produzidos a partir

de POE como polímero hospedeiro são melhores condutores iónicos que os análogos que derivam da estrutura hospedeira d-U(2000). Os electrólitos $\text{POE}_{100}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ e $\text{POE}_{20}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ apresentam condutividades iónicas de cerca de 10^{-3} Scm^{-1} a 111 °C, [12], enquanto que o sistema em estudo apresenta uma condutividade iónica de $2.1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a 103 °C para $n = 10$. O aumento da condutividade no sistema electrólito polimérico clássico a temperaturas elevadas está relacionado com o facto do T_f do POE de massa molar elevada se situar por volta de 60 °C, já que a temperaturas superiores a este valor as cadeias de POE fundem, e encontram-se num estado mais desordenado.

Tabela 4.4 - Máximos de condutividade dos sistemas híbridos di-ureasils incorporando sais de triflatos de metais alcalinos, alcalino-terrosos e de transição.

Sistema	Condutividade iónica (Scm^{-1})	
	T= 22 °C	T= 100 °C
$\text{POE}_{100}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	10^{-7}	10^{-3}
$\text{POE}_3\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	10^{-6}	2×10^{-7}
$\text{POE}_{10}\text{KCF}_3\text{SO}_3$	9.3×10^{-6}	4.5×10^{-4}
$\text{POE}_8\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	3.21×10^{-8}	-
$\text{POE}_{10}\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	10^{-8}	-
$\text{d-U(2000)}_{20}\text{KCF}_3\text{SO}_3$	1.1×10^{-5}	6.2×10^{-4}
$\text{d-U(2000)}_{20/10}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	5.8×10^{-6} (n = 20)	2.1×10^{-4} (n = 10)
$\text{d-U(2000)}_{20}\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	4.0×10^{-6}	6.7×10^{-5}
$\text{d-U(2000)}_{60/20}\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	5.8×10^{-6} (n = 60)	7.3×10^{-5} (n = 20)
$\text{d-U(2000)}_8\text{LiTFSI}$	$\approx 1 \times 10^{-5}$	$\approx 1 \times 10^{-3}$
$\text{d-U(900)}_8\text{LiClO}_4$	$\approx 1 \times 10^{-6}$	$\approx 1 \times 10^{-3}$
$\text{d-U(2000)}_n\text{LiClO}_4$	$\approx 1 \times 10^{-5}$ (n = 30)	$\approx 1 \times 10^{-3}$ (n = 8)

Estudos anteriores confirmaram que o uso de LiCF_3SO_3 em polímeros electrólitos baseados no POE em baterias secundárias não é viável [32]. Contudo, o ião pode ser usado em baterias primárias, já que a camada insolúvel de LiF formada protege o eléctrodo metálico de lítio [32]. No voltamograma do electrólito $\text{POE}_{4.5}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ os picos catódicos a -2.8 e -1.7 V vs. $\text{Ag/Ag}_3\text{SI}$ (+1.05 e +2.15 V vs. Li/Li^+ , respectivamente), característicos da deposição de lítio e da redução do triflato, respectivamente, e a oxidação do anião a +2.4 V vs. $\text{Ag/Ag}_3\text{SI}$ (+6.25 V vs. Li/Li^+) permite-nos concluir que o domínio de estabilidade redox deste electrólito atinge 4.1 V.

Os resultados de voltametria cíclica realizada à temperatura ambiente do composto amorfo $\text{d-U(2000)}_{20}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ (material mais condutor da série) são

reproduzidos na Fig. 4.12. A estabilidade do ormolito é demonstrada pela corrente desprezável observada a potenciais extremos (e.g., $9.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a 5 V vs. Li/Li^+) (Fig. 4.12).

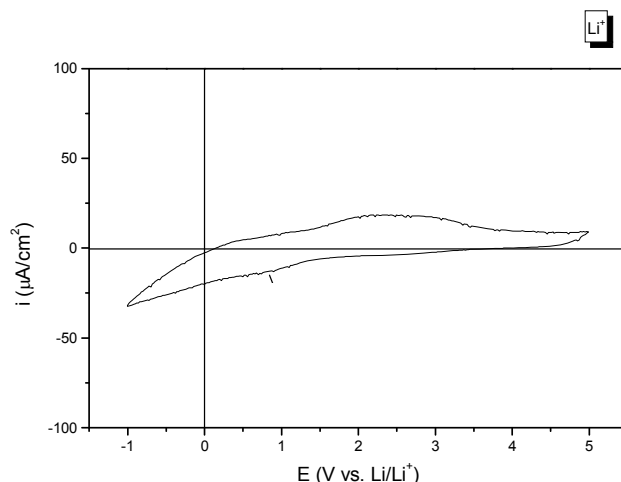


Fig. 4.12 - Voltamograma do híbrido di-ureasil $\text{d-U}(2000)_{20}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ (5º ciclo, velocidade de varrimento = 10 mV s^{-1}) obtido à temperatura ambiente com um eléctrodo de trabalho de aço inoxidável, eléctrodo de referência e contra-eléctrodo de lítio.

b) Sistema híbrido di-ureasil $\text{d-U}(2000)_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$

A Fig. 4.13 apresenta o gráfico de condutividade de Arrhenius dos materiais híbridos $\text{d-U}(2000)_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$ com $200 \geq n \geq 7$. A análise destes dados permite afirmar que os materiais di-ureasils dopados com KCF_3SO_3 e $n \geq 10$ apresentam condutividade iónica moderada a elevada em todo o intervalo de temperaturas considerado. O máximo de condutividade localiza-se a $n = 20$ (Fig. 4.13 e Tabela 4.4). A elevada concentração de sal ($n = 7$) a condutividade iónica sofre uma redução marcada (Fig. 4.13). O material desta série que apresenta uma condutividade mais baixa é o material mais concentrado ($n = 1$) (1.3×10^{-9} e $2.9 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ a 80 e 100 °C, respectivamente) (não apresentado). Este resultado está relacionado com a presença do complexo cristalino $\text{POE}_1\text{KCF}_3\text{SO}_3$ e de sal livre a esta composição.

A condutividade iónica apresentada pelo sistema di-ureasil $\text{d-U}(2000)_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$ é da mesma ordem de grandeza da condutividade observada pelos sistemas $\text{POE}_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$ [16] e $\text{d-U}(600)_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$ [17]. Às temperaturas de 22 e 100 °C o electrólito $\text{POE}_{10}\text{KCF}_3\text{SO}_3$ apresenta condutividades iónicas de cerca de 9.3×10^{-6} e $4.46 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, respectivamente [16]. O xerogel $\text{d-(600)}_{20}\text{KCF}_3\text{SO}_3$ apresenta condutividades iónicas de 2×10^{-6} e $1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a 25 e 100 °C, respectivamente [17]. Os valores de condutividade do sistema $\text{d-U}(2000)_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$ são superiores aos dos

sistemas d-U(600)_nKCF₃SO₃ [17] e POE_nKCF₃SO₃ [16]. Como as cadeias de POE do sistema híbrido d-U(600) são mais pequenas que as da matriz d-U(2000), a sua mobilidade, e deste modo a sua capacidade de transportar iões, é consideravelmente mais restrita. Os valores mais elevados de condutividade iónica exibidos pelo sistema d-U(2000)_nKCF₃SO₃ comparativamente ao sistema POE/KCF₃SO₃ comprova que a estratégia híbrida favorece o processo de condutividade.

O intervalo de estabilidade electroquímica dos híbridos di-ureasils dopados com KCF₃SO₃ foi determinado por voltametria cíclica de microeléctrodo num intervalo de potencial entre 0.0 e 7.0 V *versus* um eléctrodo de pseudo-referência de lítio. O limite de potencial do sistema electrólito corresponde ao valor no qual é observado um aumento rápido em corrente e onde a corrente continua a aumentar à medida que o potencial varre na mesma direcção. A Fig. 4.13(b) apresenta o voltamograma obtido para a amostra mais condutora d-U(2000)₂₀KCF₃SO₃. A estabilidade do electrólito é excelente, não se observando oxidação electroquímica a potenciais anódicos inferiores a 5.0 V vs. Li/Li⁺.

As características promissoras do material d-U(2000)_nKCF₃SO₃ levou-nos a testar o seu desempenho num dispositivo electrocrómico. Um dispositivo electrocrómico convencional é constituído por dois eléctrodos com uma configuração tipo “sandwich”, na qual o eléctrodo electrocrómico é separado do contra-eléctrodo por um electrólito sólido. As mudanças de cor ocorrem por carga/descarga desta célula electroquímica através da aplicação de um potencial eléctrico. Um fenómeno interessante exibido por alguns dispositivos electrocrómicos é que após atingido o estado colorido, a cor é mantida mesmo depois de se retirar o potencial (“efeito de memória”). O eléctrodo electrocrómico pode operar num modo de reflexão ou modo de transmissão (“displays” e “janelas inteligentes”, respectivamente), sendo composto por um material electrocrómico depositado num filme transparente condutor (e.g., óxido de índio dopado com estanho (ITO) [33] ou óxido de zinco dopado com gálio (ZnO-Ga) [34] depositados em lâminas de vidro (ou plástico) [35]). Tipicamente, o material electrocrómico é um óxido de um metal de transição que exhibe vários estados de valência após redução. Para a maioria das aplicações, os materiais electrocrómicos devem exhibir um elevado contraste, uma elevada eficiência de coloração, um ciclo de vida elevado. O trióxido de tungsténio (WO₃), até à actualidade é o material electrocrómico mais estudado, apresenta uma mudança óptica reversível do amarelo/branco para o azul-escuro, como resultado de um processo electroquímico baseado na injeção/extracção simultânea de electrões e iões (dupla injeção) [36].

Para que um electrólito polimérico possa ser usado num dispositivo electrocrómico deve cumprir vários pré-requisitos. Por exemplo, o filme deve exibir elevada transmissão. Se esta condição não for cumprida, o electrólito apresentará uma influência adversa no contraste da cor [37].

A Fig. 4.14 apresenta a montagem do dispositivo electrocrómico construído com o electrólito d-U(2000)₂₀KCF₃SO₃ e uma imagem deste no estado colorido.

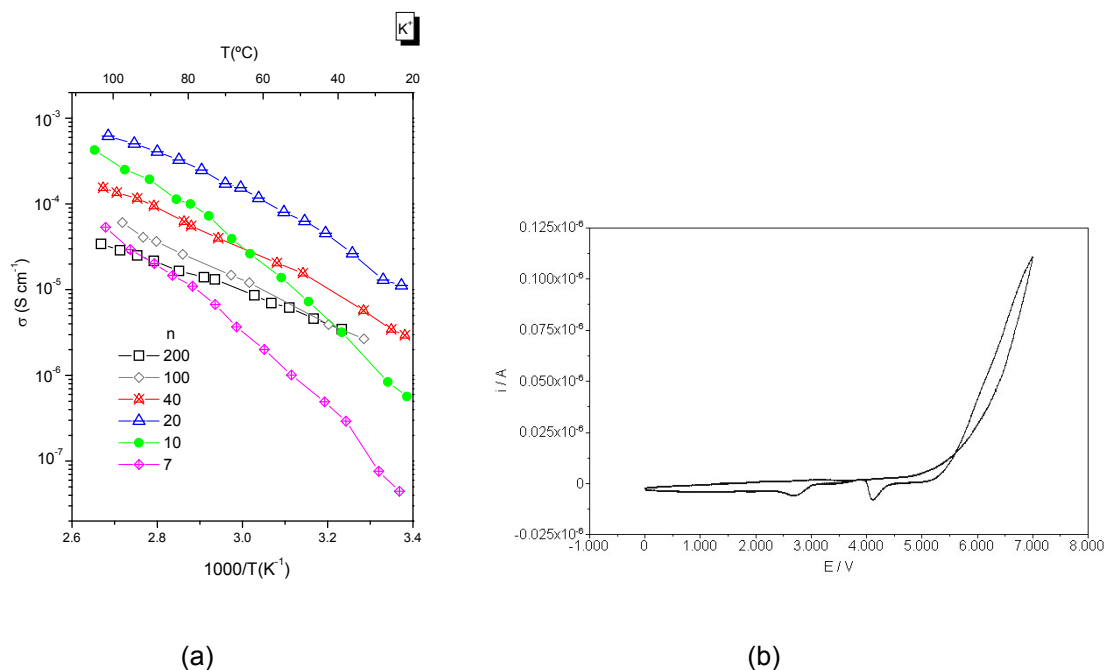


Fig. 4.13 – Gráfico de condutividade de Arrhenius do sistema di-ureasil d-U(2000)_nKCF₃SO₃ (a) e voltamograma cíclico do material híbrido d-U(2000)₂₀KCF₃SO₃ obtido à temperatura ambiente e a uma velocidade de varrimento 100 mVs⁻¹ com um microeléctrodo de ouro e contra-eléctrodo e eléctrodo de pseudo-referência de lítio (b).

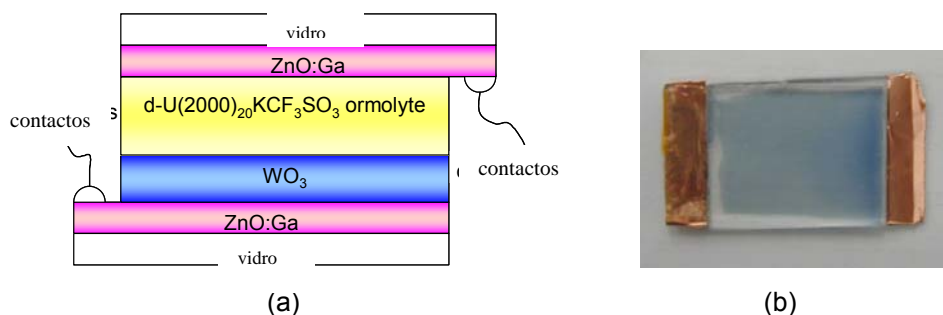


Fig. 4.14 - Construção do dispositivo electrocrómico (a) e aspecto do estado colorido (b).

Na Fig. 4.15 pode-se observar o espectro de reflectância óptica no intervalo de c.d.o. entre 380 e 810 nm para o dispositivo electrocrómico protótipo baseado no di-ureasil $d-U(2000)_{20}KCF_3SO_3$ [38]. O uso desta amostra (máximo de condutividade do sistema di-ureasil) conduziu aos melhores resultados. A transmitância média na região do visível é de aproximadamente 85-95 % para o estado descolorido (Fig. 4.15). O tempo de descoloração/coloração foi de aproximadamente 60 s. A transmitância para o estado colorido é de aproximadamente de 90% apresentando um pico a 638 nm.

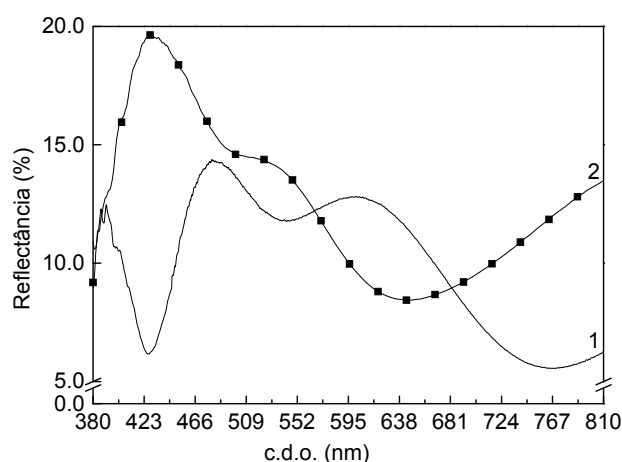


Fig. 4.15 – Espectros de reflectância óptica de um dispositivo electrocrómico usando o $d-U(2000)_{20}KCF_3SO_3$ como ormolito no: (1) estado descolorido (2) e estado colorido [38].

A mudança de cor do estado descolorido para o estado colorido foi avaliada quantitativamente através da estimativa das coordenadas de cor, de acordo com os métodos propostos pela *Commission Internationale de l'Éclairage* (CIE), usando o 2º observador, tal como apresentado no diagrama CIE no (x,y) (Fig. 4.16). Do estado descolorido para o colorido, o dispositivo electrocrómico muda da região espectral amarela (0.38, 0.37) para a azul (0.29, 0.29). Além disso, a mudança de cor é reversível.

O dispositivo electrocrómico construído apresenta uma boa estabilidade electroquímica e exhibe efeito memória, factos que nos levam a afirmar que o material $d-U(2000)_{20}KCF_3SO_3$ é interessante para aplicação em “janelas inteligentes”.

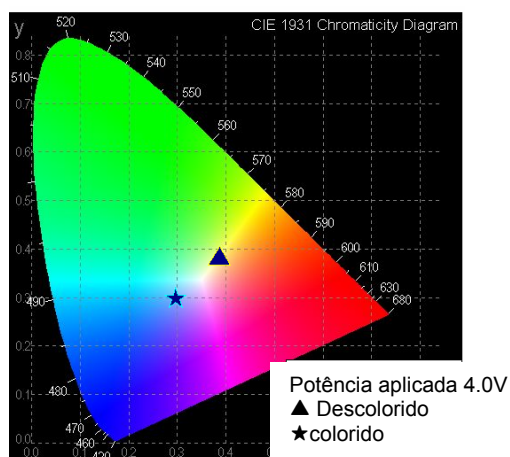


Fig. 4.16 - Diagrama de cromaticidade CIE (1931) apresentando as coordenadas de cor dos estados descolorido e colorido do dispositivo electrocrômico baseado no ormolito $d\text{-U}(2000)_{20}\text{KCF}_3\text{SO}_3$ como ormolito [38].

c) Sistema híbrido di-ureasil $d\text{-U}(2000)_n\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

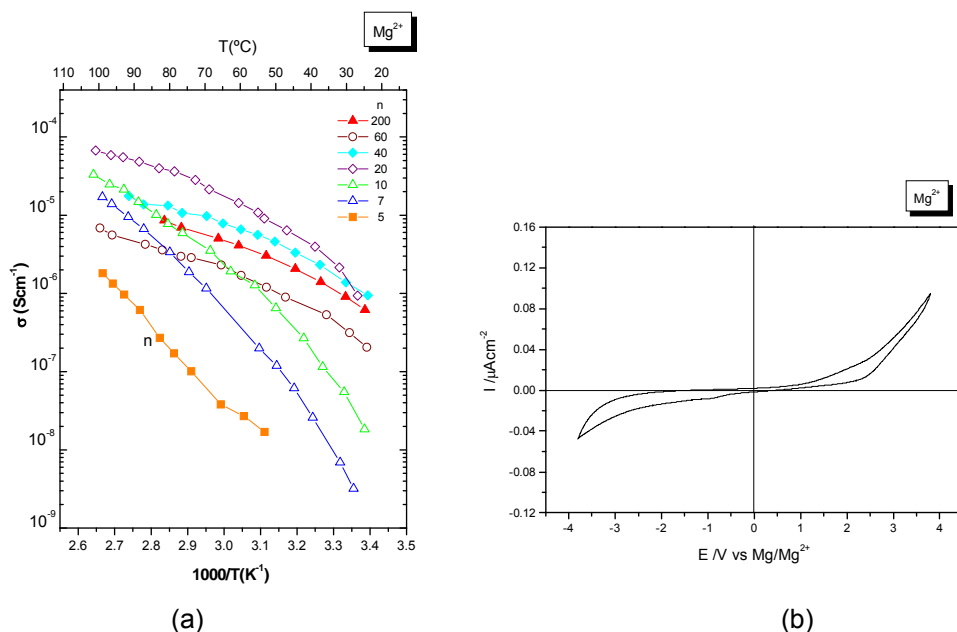


Fig. 4.17 - Gráfico da condutividade de Arrhenius do sistema di-ureasil $d\text{-U}(2000)_n\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (a) e voltamograma cíclico à temperatura ambiente do híbrido di-ureasil $d\text{-U}(2000)_{20}\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (5º ciclo, velocidade de varrimento = 10 mV s^{-1}) obtido com uma célula aço inoxidável /ormolito/Mg/ aço inoxidável (b).

A análise do gráfico de condutividade de Arrhenius dos ormolitos di-ureasils dopados com Mg^{2+} e $n \geq 5$ ilustrado na Fig. 4.17(a) permite concluir que acima de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ o material mais condutor é $d\text{-U}(2000)_{20}\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$. Este composto amorfo

exibe condutividades iônicas de 4.0×10^{-6} , 1.0×10^{-5} e $6.74 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ a 35, 50 e 104 °C, respectivamente (Tabela 4.4 e Fig. 4.17(a)). A $n = 5$ nota-se uma redução marcada na condutividade iônica (Fig. 4.17(a)).

Também no caso deste sistema parece importante determinar até que ponto a modificação da arquitectura do POE levada a cabo foi benéfica do ponto de vista de condutividade. Deste modo, vamos comparar os resultados obtidos no âmbito desta tese com os resultados reportados na literatura para o sistema POE dopado com o mesmo sal de magnésio. O único valor encontrado na literatura para o sistema convencional $\text{POE}_n\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ refere-se à amostra $n = 8$ [20]. Este material, cuja concentração corresponde a um complexo cristalino, tem uma condutividade baixa ($3.21 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ a 50 °C) [20] e consequentemente não pode ser usado como modelo de comparação.

O máximo de condutividade iônica à temperatura ambiente apresentada pela amostra $\text{d-U}(2000)_{20}\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ é significativamente inferior ao de outros sistemas: (1) electrólito composto por $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, carbonato de propileno (CP) e carbonato de etileno (CE) incluídos em diacrilato de poli(etileno glicol) fotoligado a uma membrana porosa de propileno ($1.7 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a 25 °C para 1% mol de $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$) [39]; (2) $\text{POE}_8\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ plasticizado com CP, CE e uma mistura de CP e CE (aproximadamente $1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ a 20 °C) [40]; (3) polímeros electrólitos gel que consistem em poliacrilonitrilo (PAN), CP, CE e $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($1.8 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ a 20 °C para uma razão molar PAN:CP:CE: $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ de 1:2:2:0.4) [41]; (4) polímero electrólito gel dopado com $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ baseado no poli(metilmetacrilato) (PMMA) plasticizado com CP e CE ($4.2 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a 20 °C para uma razão molar de MA:(CP+CE): $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ de 1:2:0.5) [42].

Como a natureza do anião influencia a condutividade iônica é importante examinar os níveis de condutividade obtidos com outros sais de magnésio. Patrick et al. [43] estudaram o sistema POE dopado com perclorato de magnésio ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) e obtiveram uma condutividade para o electrólito com $n = 12$ de $5 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ a 20 °C. Os electrólitos preparados com POE e cloreto de magnésio (MgCl_2) por Yang et al. [44,45] exibem uma baixa condutividade à temperatura ambiente (entre 10^{-10} e 10^{-9} Scm^{-1}). Recentemente, foi reportada a condutividade à temperatura ambiente de $1.9 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ para complexos sintetizados através de PEG de baixa massa molar e o MgCl_2 de elevado grau desordem (designado por $\delta\text{-MgCl}_2$) [46]. Além disso, é necessário referir os resultados de Mitra e Sampath envolvendo electrólitos da classe I obtidos pelo processo sol-gel e dopados com MgCl_2 e $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ [47], os quais apresentam condutividades iônicas da ordem de 10^{-7} e 10^{-5} Scm^{-1} .

Concluindo, os níveis de condutividade iónica observados pelos electrólitos estudados no presente trabalho são modestos.

O voltamograma do material amorfo d-U(2000)₂₀Mg(CF₃SO₃)₂ é representado na Fig. 4.17(b). A janela de estabilidade electroquímica é limitada na região anódica pela oxidação irreversível do ião CF₃SO₃⁻. Neste voltamograma ocorre um aumento na densidade de corrente a potenciais superiores a +1.0 V vs. Mg/Mg²⁺, situação similar à observada no sistema electrólito polimérico gel de PMMA dopado com Mg(CF₃SO₃)₂ e plasticizado com CP e CE [42]. No entanto, é de referir que os valores de densidade de corrente medida são relativamente baixos (da ordem de 10⁻² μAcm⁻²), sugerindo que o material ormolito di-ureasil com n = 20 pode ser considerado electroquimicamente estável em todo o intervalo de potenciais considerado (desde aproximadamente -3.0 a +2.0 V versus Mg/Mg²⁺) (Fig. 4.17(b)).

d) Sistema híbrido di-ureasil d-U(2000)_nZn(CF₃SO₃)₂

O gráfico de Arrhenius do sistema d-U(2000)_nZn(CF₃SO₃)₂ com 200 > n ≥ 1 é apresentado na Fig. 4.18. Os materiais dopados com Zn²⁺ e n ≥ 20 apresentam níveis de condutividade iónica moderada em todo o intervalo de temperaturas analisado (Fig. 4.18). Às temperaturas de 30 e 100 °C os materiais mais condutores são d-U(2000)₆₀Zn(CF₃SO₃)₂ (2.7x10⁻⁶ Scm⁻¹) e d-U(2000)₂₀Zn(CF₃SO₃)₂ (7x10⁻⁵ Scm⁻¹), respectivamente (Fig. 4.18). A elevadas concentrações de sal (n ≤ 10) a condutividade iónica sofre uma diminuição drástica (Fig. 4.18). A baixa condutividade do material mais concentrado n = 1 (abaixo de 60 °C apresenta condutividades inferiores às apresentadas pela própria matriz não dopada (Fig. 4.18), está relacionado com a formação do complexo cristalino POE/Zn(CF₃SO₃)₂, o qual origina uma redução na proporção de material amorfo na amostra e consequentemente restringe a mobilidade dos segmentos poliméricos e o transporte iónico [48].

Tal como esperado, à temperatura ambiente os electrólitos produzidos pelo processo sol-gel apresentam uma melhoria relativamente aos electrólitos baseados em POE. Nos materiais di-ureasils dopados com Zn(CF₃SO₃)₂ (100 ≥ n ≥ 10) a condutividade iónica varia entre 10⁻⁶ a 10⁻⁵ S cm⁻¹ à temperatura ambiente, enquanto que os electrólitos convencionais baseados em POE atingem condutividades na ordem de 10⁻⁸ S cm⁻¹ [49].

No entanto, a condutividade iónica apresentada pelos materiais híbridos d-U(2000)_nZn(CF₃SO₃)₂ é significativamente baixa relativamente ao máximo de condutividade encontrado no electrólito polimérico dopado com Zn(CF₃SO₃)₂ reportado por Ikeda et al. [39] (2.1x10⁻⁴ Scm⁻¹ à temperatura ambiente para uma amostra

contendo 4 mol % $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ e nos electrólitos poliméricos gel baseados em fluoreto de polivinilideno (PVDF) e PMMA estudados por Kumar et al. ($3.94 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 25 °C [50] e $1.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 27 °C [51], respectivamente). Porém, os electrólitos poliméricos gel apresentam uma maior tendência para apresentarem problemas interfaciais do que os ormolitos [52]. Deste modo, os materiais di-ureasils obtidos pelo processo sol-gel constituem uma boa alternativa aos primeiros.

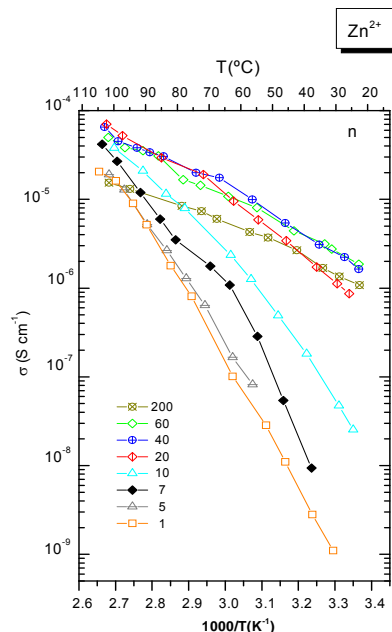


Fig. 4.18 - Gráfico de condutividade de Arrhenius do sistema di-ureasil d-U(2000)_nZn(CF₃SO₃)₂.

Os resultados agrupados na Tabela 4.4 provam que a condutividade iónica exibida pela amostra d-U(2000)₂₀KCF₃SO₃ é significativamente superior aos máximos de condutividade iónica observados em sistemas análogos dopados com sais de triflato contendo outros catiões, tais como Li⁺, Mg²⁺ e Zn²⁺. Além disso, como se pode ver na Tabela 4.4, o máximo de condutividade iónica observado para todos os sistemas di-ureasils dopados analisados é detectado a n = 20. Outra conclusão que se pode extrair do presente estudo é que para concentrações elevadas de sal observa-se uma diminuição na condutividade iónica, a qual está relacionada com a formação de um complexo cristalino POE/Y(CF₃SO₃)_x. De facto, Berthier et al. [53] demonstraram que a condutividade iónica de electrólitos poliméricos semi-cristalinos se encontra confinada à fase amorfa. Deste modo, é de esperar que a formação do composto cristalino POE/(YCF₃SO₃)_x reduza o transporte iónico devido à imobilização das cadeias de POE como resultado da complexação dos catiões. Estas conclusões colidem com os dados obtidos por Gadjourova et al. [54] que sugerem que o transporte iónico neste tipo de sistemas também pode ocorrer nas regiões cristalinas do polímero, e, sob certas

circunstâncias, esta contribuição para a condutividade total pode ser superior à da componente amorfa.

Na Tabela 4.4 são apresentados também os máximos de condutividade iónica detectados para os sistemas baseados nas redes híbridas d-U(2000) e d-U(900) dopadas com LiClO_4 e LiTFSI . Estes materiais foram sintetizados em colaboração com a Dra. Paula Barbosa, aluna de doutoramento do Departamento de Química de Universidade do Minho. No presente estudo, só é referido o valor máximo da condutividade iónica detectado nestes dois sistemas, sendo analisados na secção 4.1.4 os respectivos espectros de FT-IR e de FT-Raman.

Comparando as condutividades de todos os sistemas di-ureasil dopados com iões Li^+ notam-se valores superiores no caso da dopagem com sais de ClO_4^- e TFSI^- , tanto a temperaturas baixas como elevadas. Contudo é de referir que o sistema $\text{d-U(2000)}_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$ a temperaturas baixas apresenta condutividades iónicas superiores relativamente ao sistema di-ureasil dopados com sal de ClO_4^- .

4.1.3.3 Estudo das propriedades luminescentes do sistema $\text{d-U(2000)}_n\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ [55]

Os espectros de fotoluminescência do infravermelho próximo das amostras híbridas $\text{d-U(2000)}_n\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ com $n = 100, 20$ e 10 patentes na Fig. 4.19 exibem as linhas típicas intra- $4f^{11}$ características do Er^{3+} que descrevem a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Como se pode observar pelos espectros não se observam mudanças significativas na energia com o aumento de sal (de $n = 100$ a 10) (Fig. 4.19).

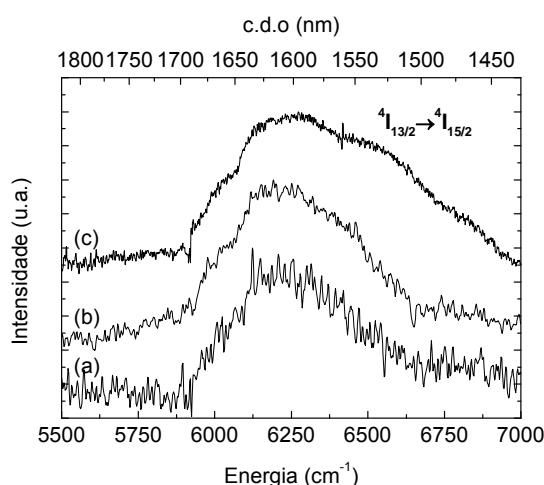


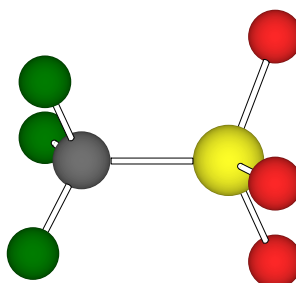
Fig. 4.19 – Espectro de infravermelho próximo do híbrido $\text{d-U(2000)}_n\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ com $n = 100$ (a), $n = 20$ (b) e $n = 10$ (c).

Os resultados confirmam que a matriz d-U(2000) protege os iões Er^{3+} de processos de desactivação induzidos por espécies não radiativas (normalmente grupos OH). Deste modo, podemos concluir, que a matriz d-U(2000) é uma boa candidata para o encapsulamento efectivo dos centros emissores.

4.1.3.4 Estudo espectroscópico dos ambientes catiónico e aniónico

Na presente secção pretende-se descrever o ambiente químico local dos catiões e dos iões triflato no seio da matriz híbrida d-U(2000), com o principal objectivo de ajudar a esclarecer o mecanismo da condutividade iónica do sistema di-ureasil dopado com iões Li^+ , K^+ , Mg^{2+} e Zn^{2+} .

As espectroscopias de infravermelho e de Raman constituem ferramentas muito úteis para elucidar a relação condutividade iónica/associações iónicas em sistemas electrólitos sólidos. Usualmente, este tipo de análise espectroscópica envolve o exame de bandas do polímero hospedeiro e do anião. Neste estudo, o catião preferencialmente escolhido foi o ião CF_3SO_3^- , uma vez que este constitui uma sonda iónica, possuindo modos vibracionais que são facilmente identificados por infravermelho e espectroscopia de Raman e cuja atribuição está amplamente documentada.



Esquema 4.1

O ião CF_3SO_3^- “livre”, que assume uma configuração em estrela (Esquema 4.1) com grupo de simetria C_{3v} , possui $3N - 6 = 3 \times 8 - 6 = 18$ modos normais segundo a representação de simetria $5A_1 + A_2 + 6E$ [56]. Os modos A_1 e E são activos em infravermelho e em Raman, enquanto que o modo A_2 , associado com a torsão interna do anião, é inactivo tanto em infravermelho como em Raman. Todos estes modos são numa maior ou menor extensão sensíveis a efeitos de coordenação podendo ser utilizados para investigar o ambiente químico local do anião. As bandas resultantes das representações A_1 e A_2 são não-degeneradas, enquanto que as resultantes das representações E são degeneradas. As bandas múltiplas originárias da vibração não-

degenerada podem ser interpretadas como resultado de vibrações de aniões em diferentes ambientes de energia potencial. A simetria do ião triflato torna-se mais baixa devida à coordenação ao catião, causando a separação das bandas resultantes da representação E em duas componentes.

A natureza destas espécies associadas não é clara, mas sabe-se que são influenciadas pela concentração de sal. À medida que a concentração de sal aumenta a distância interiônica diminui e as interações ião-ião tornam-se progressivamente mais significativas. Quando a distância de separação de dois iões de carga oposta atinge um valor mínimo, a energia potencial electrostática atractiva dos iões é superior ao movimento térmico e os iões não podem ser considerados como espécies separadas.

Em polímeros electrólitos vários tipos de espécies carregadas podem participar no processo de condução: (a) iões “livres” ou fracamente coordenados com mobilidade elevada; (b) catiões que interagem fortemente com o polímero hospedeiro e deste modo com fraca mobilidade; (c) agregados carregados com mobilidade moderada a baixa. Em regra, para qualquer electrólito, elevadas condutividades iónicas correspondem a elevadas percentagens de sal dissociado. Interações catião-anião conduzem à formação de espécies iónicas associadas (pares iónicos e multipletos iónicos) que originam a redução da condutividade iónica [57,58].

Como na matriz hospedeira abordada aqui existem dois tipos de locais onde pode ocorrer a complexação (os átomos de oxigénio dos grupos éter das cadeias de POE e os átomos de oxigénio dos grupos carbonilo dos nós de ligação ureia), é aceitável que a baixas concentrações de sal o local com mais baixa energia seja ocupado preferencialmente. Nestas condições, as cadeias de POE da matriz podem não ser envolvidas na coordenação dos catiões até ser alcançada uma certa composição crítica no electrólito.

4.1.3.4.1 Estudo da coordenação do catião às cadeias poliméricas de POE

De modo a examinar a coordenação dos catiões às cadeias poliméricas de POE será analisado o modo *stretching* do grupo COC (νCOC) e o modo *rocking* do grupo CH_2 (rCH_2) dos materiais di-ureasils em estudo, uma vez que este modo é bastante sensível às alterações sofridas pelas conformações do esqueleto como resultado da interacção dos átomos de oxigénio do grupo éter com o catião.

O espectro de FT-IR da matriz d-U(2000) apresenta na região νCOC uma banda intensa e larga a 1111 cm^{-1} e um ombro a 1148 cm^{-1} (Fig. 4.20(b)), que estão associados com o modo de vibração νCOC e com a vibração acoplada dos modos νCOC e $r\text{CH}_2$, respectivamente [59,60]. Na região νCOC a complexação dos cátions aos átomos de oxigênio das cadeias de POE induz um deslocamento da banda proeminente νCOC para $1095\text{-}1089\text{ cm}^{-1}$ [61,62].

Nos intervalos espectrais $980\text{-}900$ e $900\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ do espectro de FT-IR da matriz híbrida d-U(2000) são observados dois picos a 950 e a 848 cm^{-1} (Fig. 4.20), de intensidade média e largos, associados com a vibração acoplada dos modos $\nu\text{CC}/r\text{CH}_2$ e $\nu\text{COC}/r\text{CH}_2$, respectivamente [59,60] (Fig. 4.20). A intensidade e a frequência destes modos dependem do ângulo torsional de $-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-$ e, deste modo, da conformação local do polímero. Devido à mudança do ângulo verificada após ligação dos cátions às cadeias poliéter, esta região é muito sensível aos efeitos de coordenação.

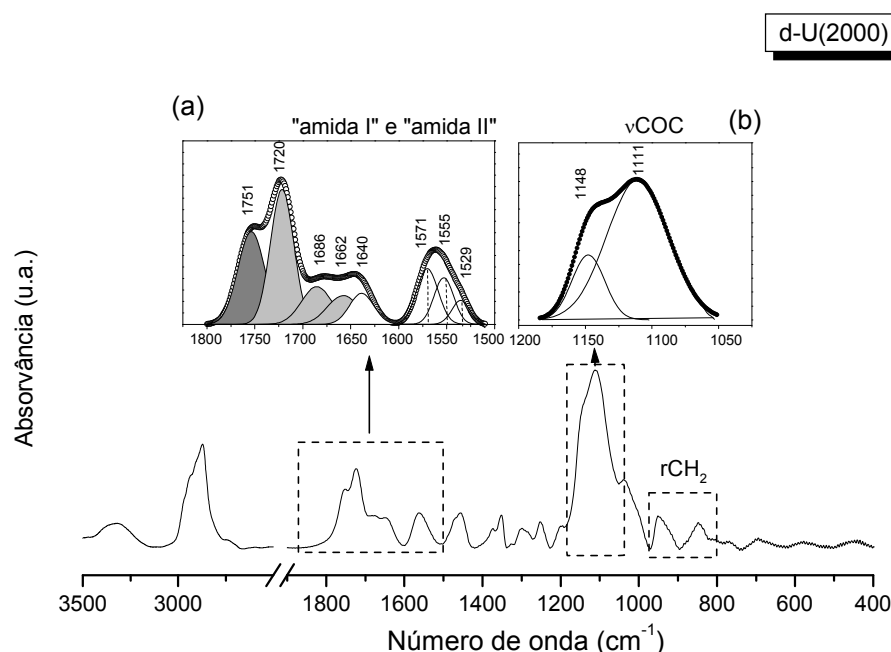


Fig. 4.20 - Espectro de FT-IR à temperatura ambiente da matriz híbrida di-ureasil d-U(2000) na região $3500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Detalhes: resultados da desconvolução do espectro de FT-IR da matriz d-U(2000) nas regiões “amida I” e “amida II” (a) e na região νCOC (b).

Os espectros de FT-IR na região νCOC ($1200\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$) e os resultados da desconvolução realizada para amostras representativas do sistema $\text{d-U(2000)}_n\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ são apresentados nas Figs. 4.21(a) e 4.21(b), respectivamente. As Figs. 4.22(a) e 4.22(b) apresentam os espectros de FT-IR nas regiões νCOC e

rCH₂ (1000 - 800 cm⁻¹) de amostras representativas dos sistemas di-ureais dopados com KCF₃SO₃ e Mg(CF₃SO₃)₂, respectivamente. Os espectros de FT-IR dos di-ureais dopados com iões Zn²⁺ na região νCOC e rCH₂ são reproduzidos nas Figs. 4.23(a) e 4.23(b), respectivamente.

A intensidade e a frequência dos modos de vibração νCOC e dos modos acoplados νCOC/rCH₂ e νCC/rCH₂ dos sistemas d-U(2000)_nY(CF₃SO₃)_x com Y = Li (200 ≥ n ≥ 20), K (n ≥ 10), Mg (200 ≥ n ≥ 20) e Zn (200 ≥ n ≥ 40) permanecem essencialmente inalterados (Fig. 4.21(b), Fig. 4.22(a), Fig. 4.22(b) e Fig. 4.23(a), respectivamente).

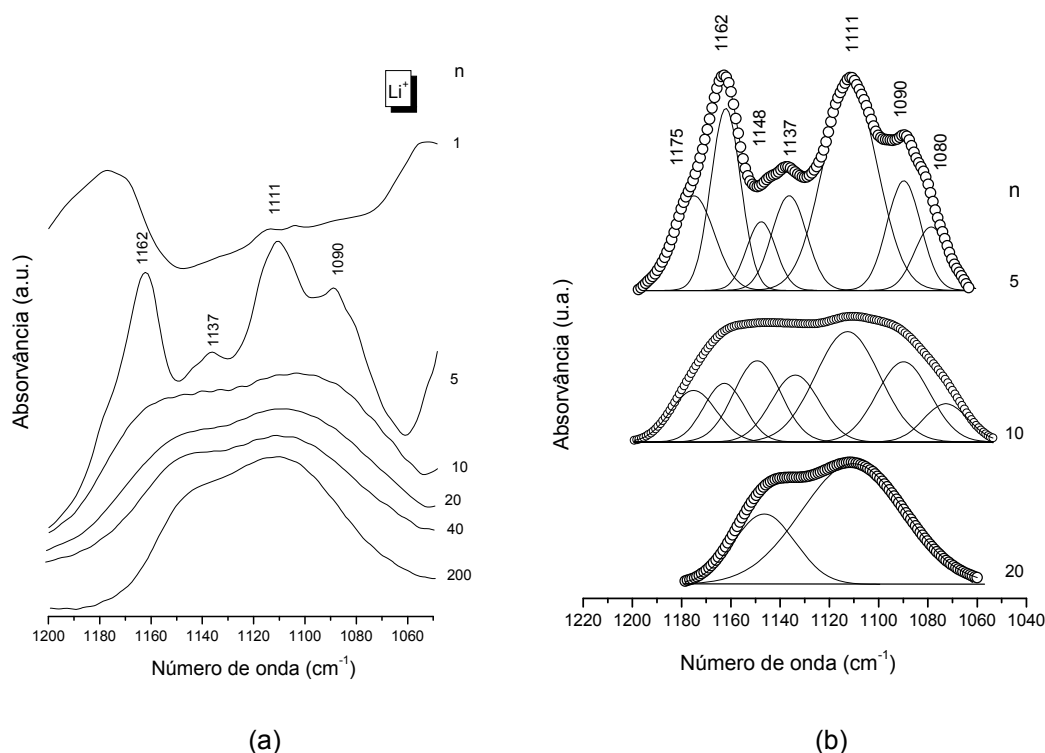


Fig. 4.21 - Espectro de FT-IR na região νCOC (a) e resultados da desconvolução (b) para amostras representativas do sistema d-U(2000)_nLiCF₃SO₃.

As amostras agora descritas apresentam uma banda intensa e larga centrada a 1110 cm⁻¹ e um ombro a 1147 cm⁻¹, valores estes semelhantes aos observados na matriz híbrida d-U(2000). Como estes eventos espectrais são característicos de grupos oxietileno não-coordenados e desordenados [59,60], podemos deduzir que nos sistemas híbridos dopados com iões Li⁺ (n ≥ 20), K⁺ (n ≥ 10) Mg²⁺ (n ≥ 20) e Zn²⁺ (n ≥ 40) os átomos de oxigénio dos grupos éter não participam na complexação dos catiões, permanecendo as cadeias de POE amorfas/desordenadas. O presente resultado é consistente com as conclusões retiradas dos dados de XRD e de DSC.

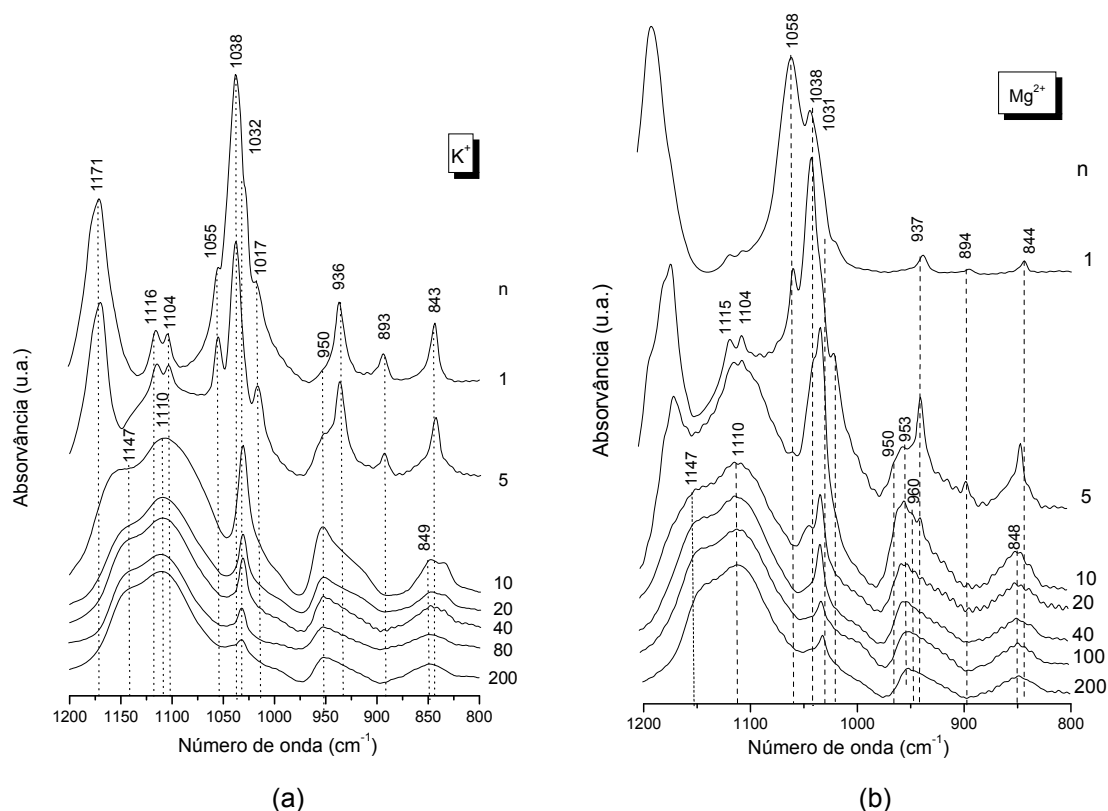


Fig. 4.22 - Espectros de FT-IR de amostras representativas dos sistemas di-ureais $d-U(2000)_nKCF_3SO_3$ (a) e $d-U(2000)_nMg(CF_3SO_3)_2$ (b) na região 1200-800 cm^{-1} .

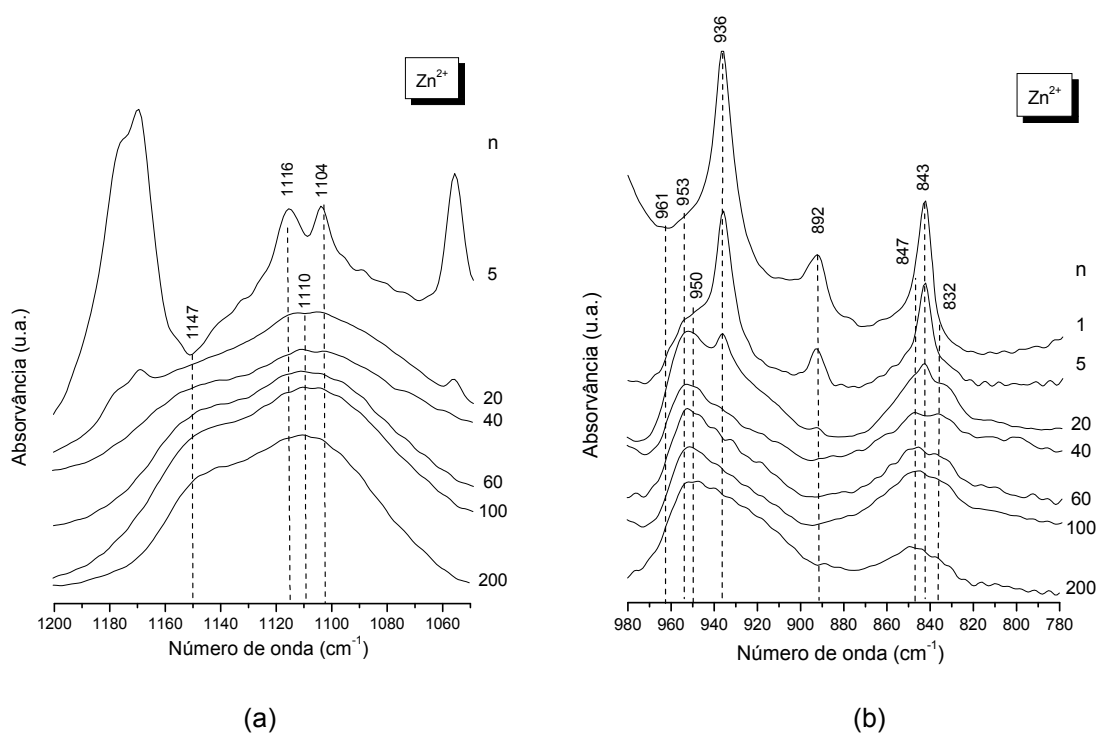


Fig. 4.23 – Espectros de FT-IR de amostras representativas do sistema di-ureasil $d-U(2000)_nZn(CF_3SO_3)_2$ na região 1200-1050 cm^{-1} (a) e na região 980-800 cm^{-1} (b).

O aumento do conteúdo de sal **LiCF₃SO₃** na matriz d-U(2000) (n = 10) provoca o aparecimento de novas componentes na banda larga ν COC (Fig. 4.21(b)): apesar das componentes do polímero localizadas a cerca de 1148 e 1111 cm⁻¹ subsistirem, três novos eventos aparecem a aproximadamente 1162, 1137 e 1090 cm⁻¹ e dois novos ombros surgem a 1175 e a 1080 cm⁻¹. Na amostra mais concentrada deste sistema (n = 5) o modo ν COC sofre as maiores modificações (Fig. 4.21(b)): o perfil da banda torna-se melhor resolvido, com bandas fortes a cerca de 1162, 1111 e 1090 cm⁻¹. As bandas a 1175 e a 1162 cm⁻¹ são atribuídas à vibração de *stretching* assimétrico do grupo CF₃. As bandas localizadas a aproximadamente 1137, 1090 e 1080 cm⁻¹ coincidem exactamente com as bandas observadas no espectro de infravermelho do complexo cristalino POE₃LiCF₃SO₃ [63], facto este que evidencia a ocorrência deste composto nos materiais d-U(2000)₁₀LiCF₃SO₃ e d-U(2000)₅LiCF₃SO₃. Contudo, a presença da banda a 1111 cm⁻¹ no espectro de FT-IR de ambos os compostos dá suporte à explicação de que cadeias de POE amorfas e não coordenadas possam coexistir com o composto cristalino a n = 10 e 5. Curiosamente, o complexo POE/LiCF₃SO₃ é apenas detectado a n = 1 por XRD (Fig. 4.7) e DSC (Fig. 4.8).

Apesar dos primeiros sinais espectroscópicos da ligação Li⁺/POE serem evidentes na região ν COC a n = 10, a concentração de sal à qual os cations Li⁺ começam efectivamente a interagir com os átomos de oxigénio do grupo éter da cadeia polimérica pode ser mais baixa. De facto, no caso das amostras di-ureasils mais diluídas (n > 10) é possível que a banda larga e forte centrada a 1111 cm⁻¹ (Fig. 4.21(b)) mascare a banda característica de cadeias POE amorfas coordenadas ao Li⁺.

Nos restantes sistemas di-ureasils dopados com **KCF₃SO₃** (n = 5 e 1)/ **Mg(CF₃SO₃)₂** (n = 10 e 5)/ **Zn(CF₃SO₃)₂** (n = 5) a banda larga a 1110 cm⁻¹ característica da banda ν COC é substituída por dois picos distintos e intensos, a 1116 - 1115 cm⁻¹ e a 1104 cm⁻¹ (Fig. 4.22(a)/Fig. 4.22(b)/ Fig. 4.23(a)). Ambas as bandas são indicativas da formação de um complexo cristalino, a saber, POE₁KCF₃SO₃ [64]/POE/Mg(CF₃SO₃)₂ [16,65,66]/ POE/Zn(CF₃SO₃)₂ [67], confirmando as conclusões retiradas dos resultados de XRD e de DSC. No caso do sistema dopado com Mg(CF₃SO₃)₂ o complexo foi detectado a apenas a n = 1 por XRD e a n ≤ 5 por DSC. O complexo POE/Zn(CF₃SO₃)₂ foi apenas detectado por XRD e DSC à composição n = 1. É importante referir que este complexo não se forma no sistema convencional POE_nZn(CF₃SO₃)₂ no mesmo intervalo de concentrações [68,69]. Wendsjö et al. [68,69] demonstraram que nos electrólitos com n = 24, 16 e 9, os iões

Zn^{2+} se coordenam aos átomos de oxigénio do grupo éter e que esta interacção se manifesta sob a forma de um deslocamento da banda intensa νCOC para 1080 cm^{-1} .

A análise dos espectros de FT-IR representados nas Figs. 4.24, 4.22(a), 4.22(b) e 4.23(b) permite concluir que a região rCH_2 ($1000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$) dos híbridos di-ureasils dopados com iões Li^+ ($200 \geq n > 10$), K^+ ($n \geq 10$), Mg^{2+} ($200 \geq n > 20$) e Zn^{2+} ($200 \geq n \geq 40$), respectivamente, se assemelha à da matriz (Fig. 4.20). Deste modo, deduz-se que as conformações das cadeias de POE da matriz d-U(2000) permanecem inalteradas pela presença de sal no intervalo de concentrações $n > 10$, $n \geq 10$, $n \geq 20$ e $n \geq 40$, respectivamente. Estas observações constituem um suporte para a conclusão de que os segmentos poliméricos desordenados não se encontram ligados aos iões Li^+ , K^+ , Mg^{2+} e Zn^{2+} nas gamas de composições citadas.

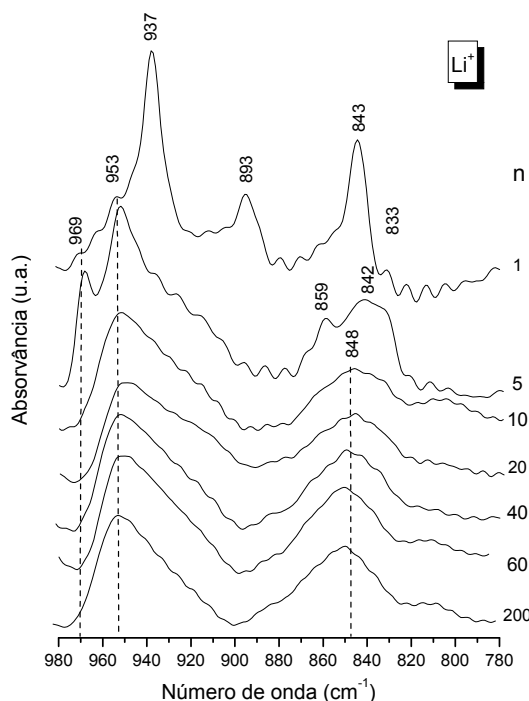


Fig. 4.24 - Espectro de FT-IR de amostras representativas do sistema $\text{d-U(2000)}_n\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ na região rCH_2 .

No caso do espectro de FT-IR do material $\text{d-U(2000)}_{10}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ são observados novos eventos: uma banda a 969 cm^{-1} , duas bandas de intensidade média a cerca de 842 e 833 cm^{-1} e uma banda fraca centrada a 859 cm^{-1} (Fig. 4.24). A elevada concentração de sal ($n = 5$), estas bandas tornam-se consideravelmente mais fortes e melhores definidas. A $n = 1$ as bandas mais intensas da região rCH_2 são os eventos a aproximadamente 937 e 843 cm^{-1} (Fig. 4.24), observando-se uma nova banda a

893 cm^{-1} (Fig. 4.24). A comparação do espectro de FT-IR do complexo $\text{POE}_3\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ estudado por Dissanayake e Frech [63] com os dos materiais $\text{d-U(2000)}_5\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ e $\text{d-U(2000)}_1\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ permite concluir que as bandas produzidas por ambos os híbridos concentrados a cerca de 969, 953, 937 e 833 cm^{-1} são também produzidas pelo complexo $\text{POE/LiCF}_3\text{SO}_3$ de estequiometria 3/1. Os resultados obtidos pela análise da região rCH_2 permitem, pois, concluir que o composto cristalino $\text{POE}_3\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ se forma nos híbridos di-ureasils dopados com iões Li^+ para $n \leq 10$.

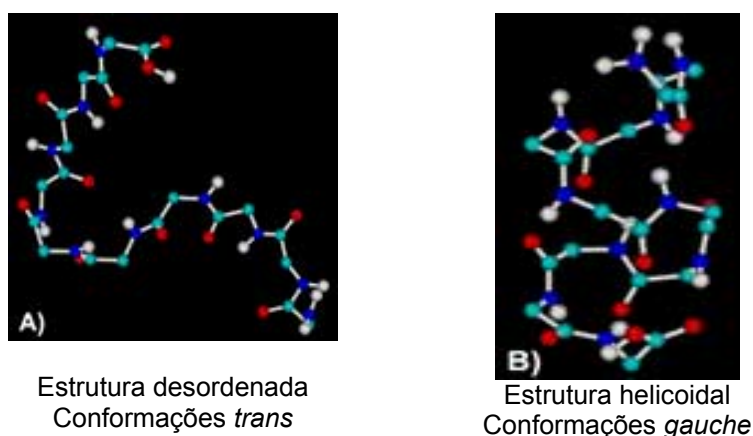
O perfil da região rCH_2 dos materiais híbridos **$\text{d-U(2000)}_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$** mais concentrados ($n = 5$ e 1) exibem também profundas modificações: as bandas tornam-se mais intensas e o perfil torna-se melhor definido (Fig. 4.22(a)). As alterações mais importantes detectadas no espectro de FT-IR destas amostras ricas em sal são: o aparecimento de duas novas bandas finas a 936 e 893 cm^{-1} e o deslocamento da banda a 848 para 843 cm^{-1} (Fig. 4.22(a)). As bandas a aproximadamente 936, 893 e 843 cm^{-1} representam uma prova inequívoca da formação do composto cristalino $\text{POE}_1\text{KCF}_3\text{SO}_3$ [16].

Após a adição de uma elevada quantidade de **$\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$** à matriz hospedeira ($n = 10$), uma banda fina começa a desenvolver-se a 937 cm^{-1} no espectro de FT-IR do híbrido. Um ombro é observado aproximadamente a 960 cm^{-1} e o máximo de intensidade do intervalo espectral 980-900 cm^{-1} sofre um deslocamento para 953 cm^{-1} (Fig. 4.22(b)). Porém, as mudanças mais drásticas ocorrem na região rCH_2 do híbrido di-ureasil dopado com $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ e $n = 5$: (1) a banda rCH_2 torna-se mais intensa e os seus contornos tornam-se mais bem definidos; (2) os eventos mais proeminentes são observados a cerca de 937 e 844 cm^{-1} ; (3) é observado um novo evento a 894 cm^{-1} . A região rCH_2 da amostra mais concentrada ($n = 1$) é composta essencialmente pelas bandas a aproximadamente 937, 894 e 844 cm^{-1} (Fig. 4.22(b)). Os eventos produzidos por estes materiais a cerca de 953, 937, 894 e 844 cm^{-1} evidenciam a formação de um complexo cristalino $\text{POE/Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ [16,65,66]. A análise espectral efectuada sugere que o início da coordenação do Mg^{2+} às cadeias de POE ocorre a $n = 10$. No entanto, os dados resultantes da análise térmica realizada neste sistema indicam que a interacção dos iões Mg^{2+} com os átomos de oxigénio dos grupos éter do POE tem aparentemente início a $n = 40$, ou seja, a valores mais elevados de n (menor concentração de sal) que o indicado pelos resultados de espectroscopia. Assim, a concentração de sal exacta a que corresponde o começo deste processo permanece incerta.

No espectro de FT-IR do material **$\text{d-U(2000)}_{20}\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$** notam-se algumas mudanças: três novos eventos aparecem a cerca de 936, 892 e 832 cm^{-1} , e em paralelo, as bandas a aproximadamente 950 e 847 cm^{-1} sofrem um deslocamento para

953 e 843 cm^{-1} , respectivamente (Fig. 4.23(b)). No espectro de FT-IR dos materiais mais concentrados dos híbridos dopados com $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($n = 5$ e 1), as bandas a 936 e a 843 cm^{-1} constituem os eventos mais intensos deste intervalo espectral (Fig. 4.23(b)). Além disso, no espectro de FT-IR do material híbrido $\text{d-U}(2000)_5\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ emerge um novo ombro a aproximadamente 961 cm^{-1} . Os eventos situados a cerca de 953, 936, 892 e 843 cm^{-1} no espectro de FT-IR dos materiais di-ureasils com $n \leq 20$ são consistentes com a formação do complexo cristalino $\text{POE}/\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

As modificações espectrais observadas nos materiais mais concentrados dos sistemas di-ureasils dopados com os iões Li^+ , K^+ , Mg^{2+} e Zn^{2+} podem ser interpretadas com base em estudos do espectro de infravermelho do polímero cristalino e amorfo de elevada massa molar poli(etileno glicol)dimetil éter (PEGDME) [59,60,70]. O PEGDME cristalino exibe uma banda característica a 844 cm^{-1} [70], que sofre um deslocamento para 855 cm^{-1} após aquecimento [59,60,70]. O polímero cristalino exibe outra banda típica a 937 cm^{-1} [70]. Deste modo, as mudanças detectadas no intervalo 1000 a 800 cm^{-1} no espectro de FT-IR dos materiais $\text{d-U}(2000)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$ com $\text{Y} = \text{Li}$ ($10 \geq n \geq 1$), K ($n = 5$ e 1), Mg ($20 \geq n \geq 1$) e Zn ($n \leq 20$) são consequência das alterações a que as cadeias de POE são sujeitas ao complexar os iões Li^+ , K^+ , Mg^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. Os resultados apresentados no presente trabalho permitem inferir que as cadeias de POE dos ormolitos $\text{d-U}(2000)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$ com $\text{Y} = \text{Li}$ ($10 \geq n \geq 1$), K ($n = 5$ e 1), Mg ($20 \geq n \geq 1$) e Zn ($200 \geq n \geq 40$) adoptam uma estrutura do tipo helicoidal (conformações *gauche*) na qual o ângulo torsional $-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-$ é similar ao adoptado pelas cadeias de POE no estado cristalino não complexado. Além disso, nos compostos $\text{d-U}(2000)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$ com $\text{Y} = \text{Li}$ ($n > 10$), K ($n \geq 10$), Mg ($n > 20$) e Zn ($n > 40$) as cadeias de POE se encontram num estado desordenado.



Esquema 4.2

4.1.3.4.2 Interacção dos nós de ligação ureia/catião

Na presente secção irá ser feita a análise da coordenação dos catiões aos átomos de oxigénio do carbonilo dos grupos ureia e avaliada a extensão das ligações de hidrogénio nas séries dos di-ureasils estudadas.

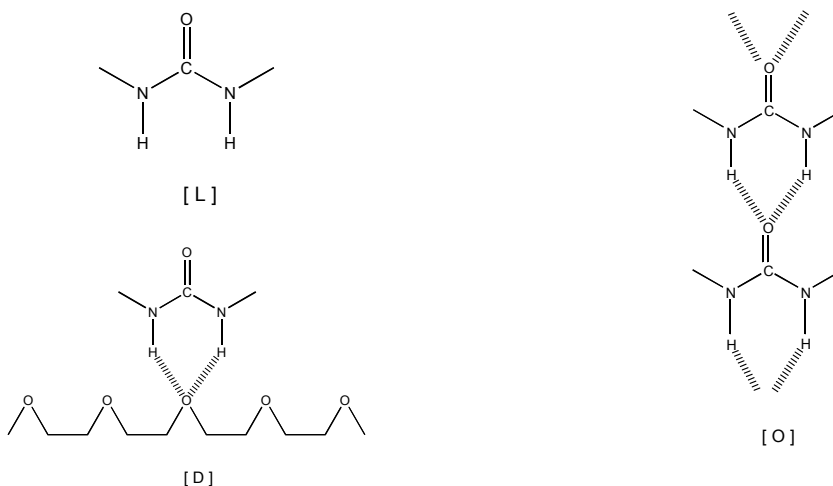
Após serem incorporadas na matriz di-ureasil d-U(2000) as espécies Y^+ podem interagir com os grupos C=O "livres" ou com grupos C=O envolvidos em ligações de hidrogénio. No último caso, os iões têm que quebrar as ligações de hidrogénio formadas entre os grupos ureia existentes em toda a extensão da matriz d-U(2000). É sabido que os grupos ureia vizinhos participam em interacções por ligações de hidrogénio de elevada especificidade originando efeitos impressionantes de auto-organização. Nos compostos bis-ureído, estas interacções foram consideradas como as responsáveis pelas excelentes propriedades de gelificação exibidas por estes materiais [71,72]. A geometria particular das ligações de hidrogénio dos grupos ureia explica este facto. Os grupos C=O de cada grupo ureia podem formar duas ligações de hidrogénio com as espécies N-H do grupo ureia vizinho, criando-se ligações de hidrogénio planares bifurcadas [71,72,73,74]. Estes factos podem explicar o elevado grau de empacotamento das cadeias adjacentes nos compostos bis-ureído, nos quais a distância entre os átomos de carbono dos grupos carbonilo de duas moléculas ureia adjacentes é de apenas 4.63 Å [73].

Em materiais di-ureasils não dopados incorporando cadeias de POE de comprimento variável formam-se associações via ligações de hidrogénio desordenadas e estruturas auto-associadas via ligações de hidrogénio de elevado grau de ordenação [75].

Região “amida I”: A região “amida I” dos materiais di-ureasils corresponde à região Amida I [76] das poliamidas [77]. O modo Amida I (ou modo *stretching* do grupo carbonilo, $\nu(C=O)$) é um modo vibracional muito complexo que recebe contribuição maioritária da vibração de *stretching* C=O e uma contribuição muito menor das vibrações de *stretching* do grupo C–N e da *deformation* do grupo C–C–N [77]. Este modo vibracional é sensível à especificidade e magnitude das ligações de hidrogénio. A banda Amida I compreende distintas componentes que correspondem a diferentes ambientes C=O, usualmente conhecidos como associações, agregados ou estruturas. Como os coeficientes de absorção dos grupos C=O envolvidos em diferentes agregados podem ser diferentes, não é possível comparar os valores de intensidade das diferentes componentes espectrais. Por conseguinte, apenas as mudanças

observadas para cada tipo de associação em termos de área integrada em função da variação de concentração de sal são analisadas [77,78].

A banda “amida I” da matriz d-U(2000) é decomposta em cinco componentes individuais situadas a aproximadamente 1751, 1720, 1686, 1662 e 1640 cm^{-1} (Fig. 4.20(a)). A banda a 1751 cm^{-1} está associada com a absorção dos grupos ureia nos quais os grupos N-H ou C=O estão livres de qualquer interação (Estrutura L do Esquema 4.3) [75]. As bandas centradas a 1720, 1686 e 1662 cm^{-1} são atribuídas à absorção de grupos C=O presentes em associações desordenadas POE/ureia de força crescente (Estrutura D do Esquema 4.3) [75]. Finalmente, a banda a 1640 cm^{-1} deve-se à absorção de grupos C=O incluídos em associações ureia-ureia significativamente mais ordenadas (Estrutura O do Esquema 4.3) [75].



Esquema 4.3

Região “amida II”. O modo “amida II” dos di-ureasils corresponde ao modo Amida II [76] das poliamidas [77]. A Amida II é um modo misto que recebe uma contribuição maioritária da vibração *bending no plano* do grupo N-H [77]. Este modo é sensível às conformações da cadeia e as ligações de hidrogénio. Além disso, fornece informação útil sobre a distribuição de forças das ligações de hidrogénio [77].

No espectro de FT-IR da matriz d-U(2000) o modo da “amida II” aparece como uma banda larga de intensidade média situada a cerca de 1560 cm^{-1} (Fig. 4.20) [75], a qual é decomposta em três componentes localizadas aproximadamente a 1571, 1555 e 1529 cm^{-1} (Fig. 4.20(a)). Estes resultados sugerem que na matriz híbrida hospedeira as associações via ligações de hidrogénio existentes possuem pelos menos três graus de ordem distintos.

Devido à elevada complexidade destas regiões espectrais, os resultados obtidos com os vários sistemas di-ureasils dopados estudados irão ser analisados separadamente.

a) Sistema híbrido di-ureasil d-U(2000)_nLiCF₃SO₃

De modo a determinar como o aumento da concentração de LiCF₃SO₃ afecta as ligações de hidrogénio nos xerogéis d-U(2000)_nLiCF₃SO₃ será feita nesta secção a inspecção das bandas “amida I” e “amida II” (intervalos 1800-1600 e 1600-1500 cm⁻¹, respectivamente). Os espectros de FT-IR de amostras representativas em ambas as regiões espectrais são apresentados na Fig. 4.25.

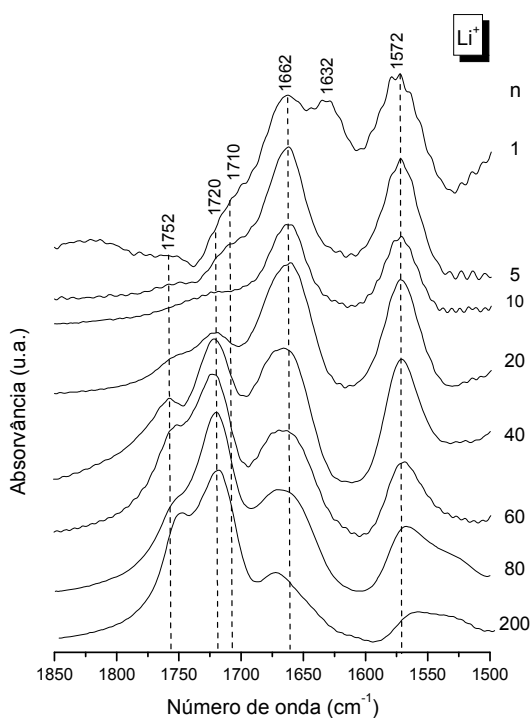


Fig. 4.25 - Espectros de FT-IR de amostras representativas do sistema di-ureasil d-U(2000)_nLiCF₃SO₃ nas regiões “amida I” e “amida II”.

A Fig. 4.25 demonstra que a adição de catiões Li⁺ à matriz d-U(2000) perturba bastante a região “amida I”, facto que constitui uma prova sólida de que os iões metálicos alcalinos se coordenam aos átomos de oxigénio dos grupos carbonilo das ligações ureia em todo o intervalo de concentrações analisado. O máximo de intensidade do modo “amida I”, situado a 1721 cm⁻¹ em amostras com n ≥ 40, é deslocado para 1662 cm⁻¹ no caso dos di-ureasils com n < 40 (Fig. 4.25). Esta

evidência sugere que as associações formadas a elevadas concentrações de sal são mais ordenadas (e conseqüentemente mais fortes) do que as observadas nos híbridos mais diluídas.

Globalmente, o aumento da concentração de LiCF_3SO_3 tem três principais conseqüências espectrais: (Fig. 4.25): (1) as bandas a aproximadamente 1752, 1720 e 1642 cm^{-1} , associadas com grupos C=O livres (L), agregados POE/ureia desordenados (D) e associações ureia/ureia ordenadas (O), respectivamente, sofrem uma diminuição considerável de intensidade e desaparecem a $n = 5$; (2) a intensidade da banda a 1662 cm^{-1} , devida a estruturas ordenadas POE/urea, sofre um aumento significativo; (3) dois novos eventos são observados a cerca de 1710 e 1632 cm^{-1} no caso dos materiais mais concentrados ($n = 5$ e 1).

De modo a compreender as mudanças que ocorrem na região da “amida I” dos materiais $\text{d-U}(2000)_n\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ com o aumento do sal, foi feita a desconvolução desta banda no intervalo 1800-1600 cm^{-1} . Os resultados obtidos são ilustrados na Fig. 4.26(a). A Fig. 4.26(b) mostra a dependência da área integrada das componentes individuais com a composição de sal.

A Fig. 4.26(b) revela que no xerogel diluído com $n = 200$ a proporção dos grupos não ligados C=O (L) e dos agregados desordenados POE/ureia (Agregados D1 e D2) aumenta ligeiramente relativamente à matriz d-U(2000), enquanto que a quantidade de agregados POE/ureia ordenados (Agregado D4) e de associações ureia-ureia (Agregados O) diminui. Com o aumento do teor em sal ($n = 80$) a tendência inversa é observada. No intervalo de composições $80 > n \geq 20$ a área da componente L sofre uma redução abrupta, a banda correspondente ao Agregado D3 é sujeita a um aumento substancial e os outros eventos permanecem praticamente constantes (Fig. 4.26(b)).

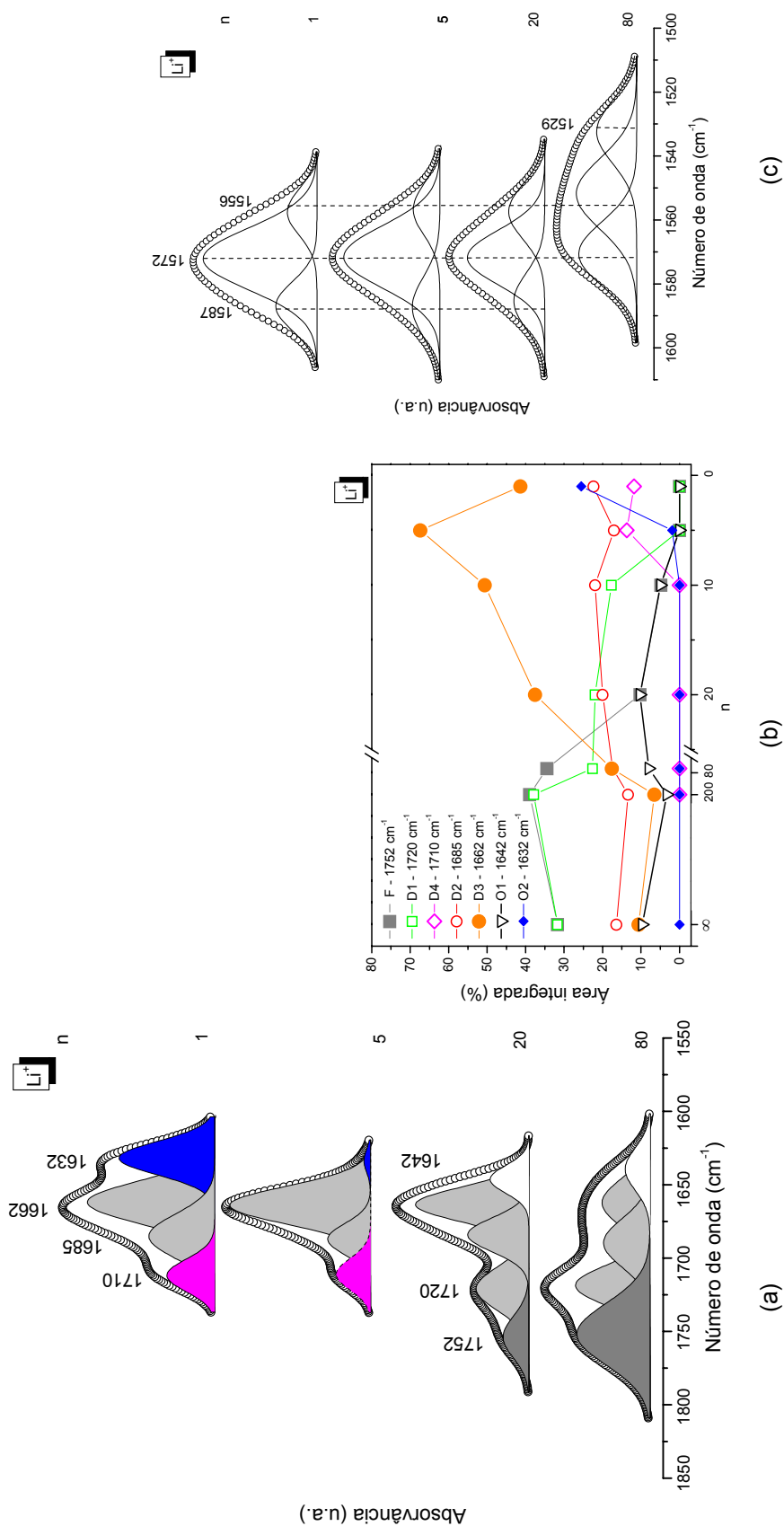


Fig. 4.26- Desconvolução dos espectros de FT-IR na região “amida I” (a); dependência da área integrada das diferentes componentes individuais da região “amida I” com a concentração de sal (b) e desconvolução dos espectros de FT-IR na região “amida II” (c) de amostras representativas do sistema di-ureasil $d-U(2000)_nLiCF_3SO_3$.

Tal como esperado, nas amostras com $n < 20$ são observadas modificações consideráveis à medida que o conteúdo de sal de lítio é aumentado (Fig. 4.26(b)). Os efeitos mais relevantes têm lugar a $n = 5$, observando-se em particular o crescimento de duas novas componentes a aproximadamente 1710 (Agregado D2) e 1632 cm^{-1} (Agregados O2) e o desaparecimento dos eventos a cerca de 1752 , 1720 e 1642 cm^{-1} . Estes resultados permitem concluir que a saturação das ligações ureia é atingida a esta composição (i.e., os grupos já não permanecem livres). No entanto, novos agregados desordenados POE/ureia (1710 cm^{-1}) e associações de elevado grau de ordem (1632 cm^{-1}) são formados à custa do rompimento de estruturas mais desordenadas POE/ureia da matriz d-U(2000) (1720 cm^{-1}) e das associações muito ordenadas ureia/ureia (1642 cm^{-1}) que dá origem ao aumento da componente 1662 cm^{-1} . Na banda “amida I” da amostra híbrida com $n = 1$ é claro um aumento acentuado da área da banda a 1632 cm^{-1} (Agregado O2) (Fig. 4.26(b)). A redução forte da proporção dos agregados POE/ureia responsável pela banda a 1662 cm^{-1} (Agregado D3) ocorre em paralelo (Fig. 4.26(b)). Este último evento espectral deve estar correlacionado com o facto de a esta concentração de sal os segmentos de POE serem requeridos para complexar os iões Li^+ de modo a formar o composto $\text{POE}_3\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ e deste modo não poderem interagir com os grupos N-H dos nós de ligação ureia por ligações de hidrogénio para formar associações ligadas.

A inclusão de sal afecta igualmente o modo “amida II” (Fig. 4.26(c)). A $n = 20$ o perfil da banda é alterado significativamente, devido à perda de uma componente a baixa frequência (1529 cm^{-1}) e ao crescimento de uma nova componente nas regiões de maiores frequências (1586 cm^{-1}) (Fig. 4.26(c)), passando o máximo de intensidade da banda “amida II” a situar-se por volta de 1571 cm^{-1} (Fig. 4.26(c)). Este resultado indica que nos materiais mais concentrados ($n \leq 20$) as ligações de hidrogénio são mais fortes que nos materiais menos concentrados, conclusão esta que está em perfeito acordo com os resultados da “amida I”.

b) Sistema híbrido di-ureasil d-U(2000)_nKCF₃SO₃

Os espectros de FT-IR na região da “amida I” ($1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) de amostras representativas do sistema di-ureasil d-U(2000)_nKCF₃SO₃ e os resultados da desconvolução são apresentados na Figs. 4.27(a) e 4.27(b), respectivamente.

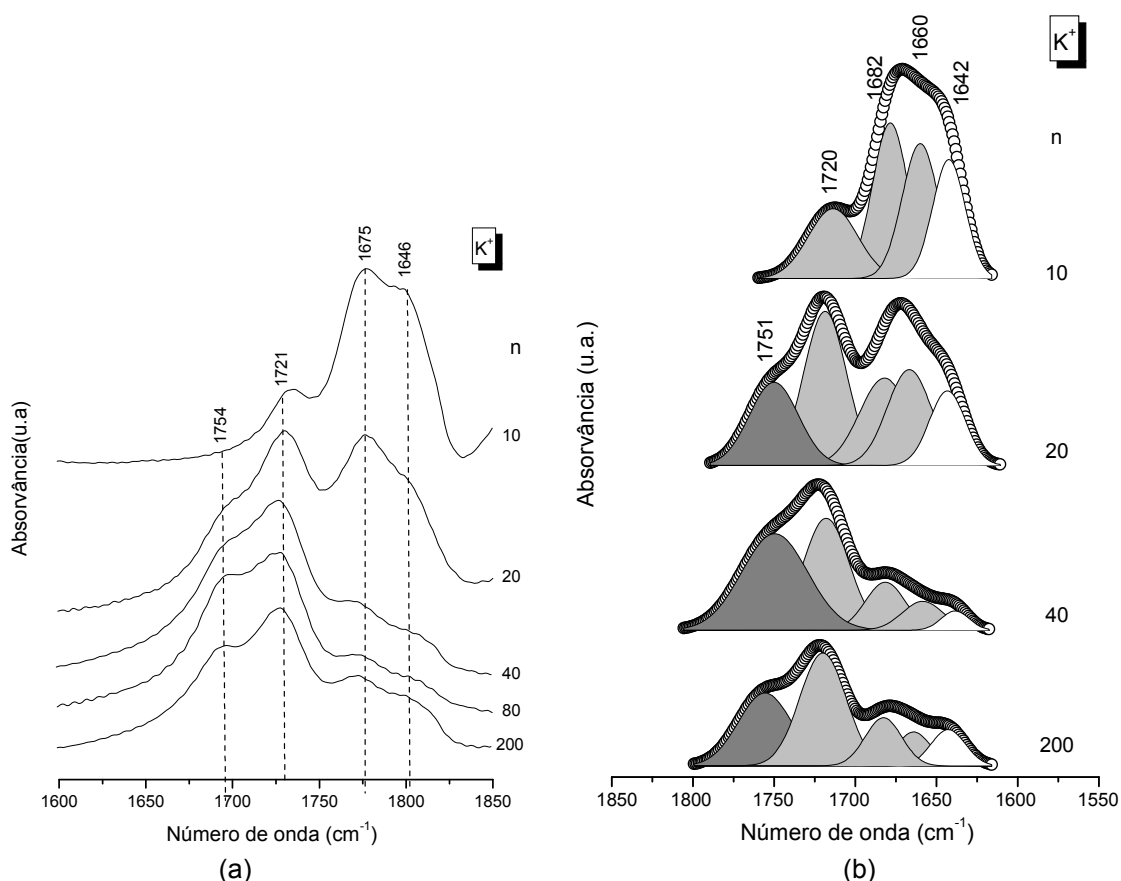


Fig. 4.27 - Espectros de FT-IR na região “amida I” (a) e os resultados da desconvolução realizada da mesma região (b) de amostras representativas do sistema di-ureasil d-U(2000)_nKCF₃SO₃.

A Fig. 4.27(b) demonstra que a intensidade das componentes da “amida I” (componentes a cerca de 1751 cm⁻¹ (espécies L), 1720, 1682 e 1660 cm⁻¹ (Agregados D) e 1642 cm⁻¹ (Agregados O)) não sofrem mudanças significativas com o aumento do conteúdo de sal nos híbridos com $n > 20$, i.e., o perfil da banda “amida I” dos di-ureasil d-U(2000)_nKCF₃SO₃ com $n = 200, 80$ e 40 é similar ao da matriz di-ureasil não dopada (figura (a) inserida na Fig. 4.20). Estes resultados significam que as associações formadas na matriz d-U(2000) são apenas perturbadas pela presença de sal para $n \leq 20$, pelo que se pode afirmar que a força das ligações de hidrogénio permanece praticamente a mesma nos materiais mais diluídos ($n \geq 40$). A Fig. 4.27(b) permite observar que a $n = 20$ a intensidade das bandas a cerca de 1751 e 1720 cm⁻¹ (espécies L e agregados D1, respectivamente) é reduzida ligeiramente, enquanto que a das bandas a aproximadamente 1680, 1660 e 1641 cm⁻¹ (Agregados D2, D3 e C) é significativamente aumentada. A teores elevados de sal ($n = 10$), a componente característica dos grupos C=O livres (1750 cm⁻¹) desaparece (Fig. 4.27(b)), indicando

que os grupos ureia ficam saturados a esta composição de sal. Em simultâneo, enquanto algumas associações desordenadas POE/urea (1720 cm^{-1}) se desfazem, mais agregados POE/urea ordenados (1680 e 1660 cm^{-1}) e agregados ureia-ureia (1641 cm^{-1}) são formados (Fig. 4.27(b)).

Globalmente, da análise da região “amida I” podemos deduzir que nos materiais híbridos di-ureasils dopados com KCF_3SO_3 as associações por ligações de hidrogénio formadas a $n \leq 20$ são mais ordenadas e deste modo mais fortes do que as associações da própria matriz d-U(2000). É provável que as associações formadas a elevadas concentrações de sal incluam grupos carbonilo ligados a iões K^+ .

c) Sistema d-U(2000)_nMg(CF₃SO₃)₂

Os espectros de FT-IR das amostras di-ureasils dopadas com $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ na região “amida I” são reproduzidos na Fig. 4.28(a). Os resultados da desconvolução e a dependência da área integrada das componentes individuais com a composição de sal são apresentados nas Figs. 4.28(b) e 4.28(c), respectivamente.

A Fig. 4.28(a) mostra que a adição de iões Mg^{2+} à matriz hospedeira d-U(2000) afecta o perfil da banda “amida I”, uma indicação que os iões alcalino-terrosos interagem com os átomos de oxigénio do grupo carbonilo do nó de reticulação ureia em todo o intervalo de concentração analisado.

A incorporação de iões de Mg^{2+} na matriz d-U(2000) tem duas consequências principais na região da “amida I” (Fig. 4.28(a)): (1) a frequência do máximo de intensidade da banda a 1720 cm^{-1} no caso das amostras com $n \geq 100$ sofre um deslocamento para 1645 cm^{-1} no espectro de FT-IR dos xerogéis com $80 \geq n \geq 10$ e para 1630 cm^{-1} no caso dos materiais di-ureasils com $n = 5$ e 1 ; (2) a intensidade das componentes a elevadas frequências ($1800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) sofre uma redução considerável, desaparecendo praticamente a $n = 20$, enquanto que a das componentes a baixas frequências ($1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) se vê significativamente aumentada. Estes resultados sugerem que as associações formadas a elevadas concentrações de sal são mais ordenadas (e por consequência mais fortes) do que as formadas nos híbridos menos concentrados. Além disso, podemos concluir que a saturação dos grupos C=O dos nós de ligação é alcançada a $n = 20$.

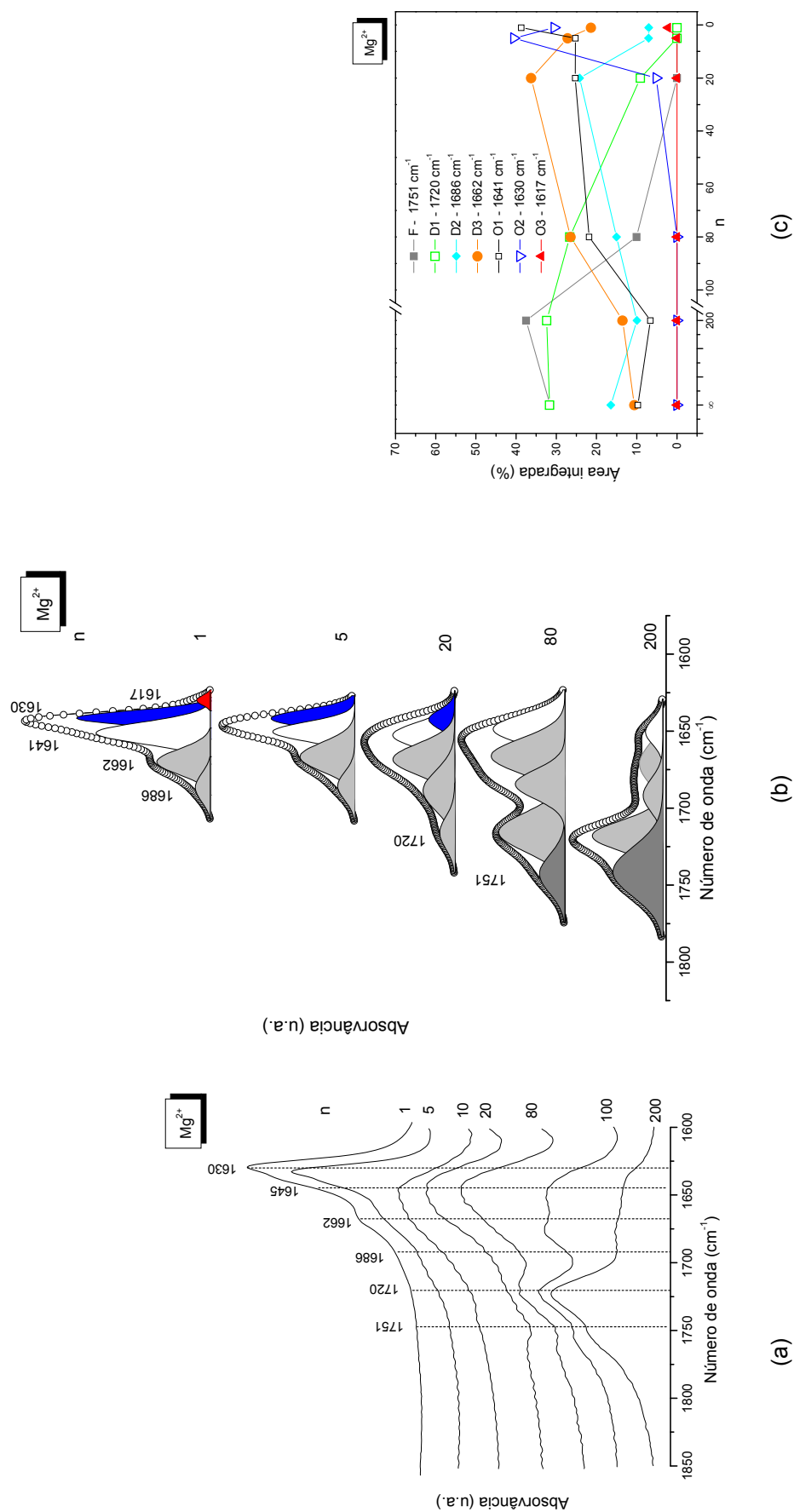


Fig. 4.28 - Espectros de FT-IR (a), resultados da desconvolução (b) e a dependência da área integrada das componentes individuais com a concentração de sal (c) da região "amida I" de amostras representativas do sistema di-ureasil d-U(2000)_nMg(CF₃SO₃)₂.

O gráfico da Fig. 4.28(b) permite analisar com mais detalhe as modificações sofridas pelos agregados da matriz quando é aumentada a concentração de $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$. No caso da amostra diluída com $n = 200$, as alterações detectadas relativamente à matriz d-U(2000) são muito subtis: a fracção de grupos $\text{C}=\text{O}$ livres (1751 cm^{-1}) (espécies L) e dos agregados ordenados POE/urea D3 (1662 cm^{-1}) aumenta ligeiramente, a proporção de agregados desordenados POE/urea D1 (1720 cm^{-1}) permanece constante e a quantidade de agregados ordenados POE/urea D2 (1686 cm^{-1}) e de associações O1 (1641 cm^{-1}) diminui ligeiramente (Figs. 4.28(b) e 4.28(c)). Com o aumento de sal ($n = 80$) a área da banda 1751 cm^{-1} sofre uma diminuição abrupta, a componente a 1720 cm^{-1} é reduzida, e as restantes componentes sofrem um aumento moderado (Figs. 4.28(b) e 4.28(c)). A $n = 20$ observa-se o crescimento de uma nova componente a 1630 cm^{-1} (Estrutura O2) e o desaparecimento da banda a 1751 cm^{-1} (Figs. 4.28(b)) e 4.28(c)). Na amostra com $n = 5$, a quantidade de agregados ureia/ureia O1 (1641 cm^{-1}) não é alterada, enquanto que a proporção de estruturas POE/ureia (1686 e 1662 cm^{-1}) sofre uma redução intensa. No material mais concentrado, as estruturas desordenadas POE/ureia D1 (1720 cm^{-1}) são totalmente quebradas (Figs. 4.28(b) e 4.28(c)). Porém, o efeito mais significativo a esta composição é o aumento rápido da área integrada da banda a 1630 cm^{-1} (Figs. 4.28(b) e 4.28(c)). A $n = 1$ nota-se a formação de mais associações ureia-ureia O1 (1641 cm^{-1}) e de uma pequena quantidade de novas associações (1617 cm^{-1}) (Agregado O3) – mais fortes que as identificadas nos materiais mais diluídos – e a continuação da destruição dos agregados ordenados POE/ureia D3 (1662 cm^{-1}). As estruturas de elevado grau de ordem que originam a componente a 1630 cm^{-1} , cuja proporção é bastante elevada a $n = 5$, sofre uma ligeira redução.

Os dados extraídos da região “amida I” permitem confirmar que a saturação dos grupos $\text{C}=\text{O}$ dos nós de ligação ureia pelos iões Mg^{2+} é atingida a $n = 20$. Além disso, os agregados observados nos di-ureasils com elevadas concentrações de sal (componentes a aproximadamente 1630 e 1617 cm^{-1} , a $n \leq 20$ e $n = 1$, respectivamente) são baseados em ligações de hidrogénio consideravelmente mais fortes do que as associações ureia-ureia. Estas estruturas muito ordenadas são essencialmente formadas à custa da destruição das estruturas POE/ureia da matriz d-U(2000), sendo esta destruição completa no caso dos agregados 1720 cm^{-1} e parcial no caso das associações 1686 e 1662 cm^{-1} . Estas evidências são consistentes com o facto de neste intervalo de concentrações de sal as cadeias de POE estarem fortemente comprometidas na complexação dos iões Mg^{2+} e como consequência não poderem interagir com a mesma extensão com os grupos N-H das pontes de ureia através de ligações de hidrogénio.

d) Sistema híbrido di-ureasil $d-U(2000)_nZn(CF_3SO_3)_2$

Na presente secção irá ser realizada a análise das regiões “amida I” e “amida II” dos espectros de FT-IR do sistema di-ureasil $d-U(2000)_nZn(CF_3SO_3)_2$ (Fig. 4.29(a)). Os resultados da desconvolução levada a cabo nesta região são apresentados na Fig. 4.29(b).

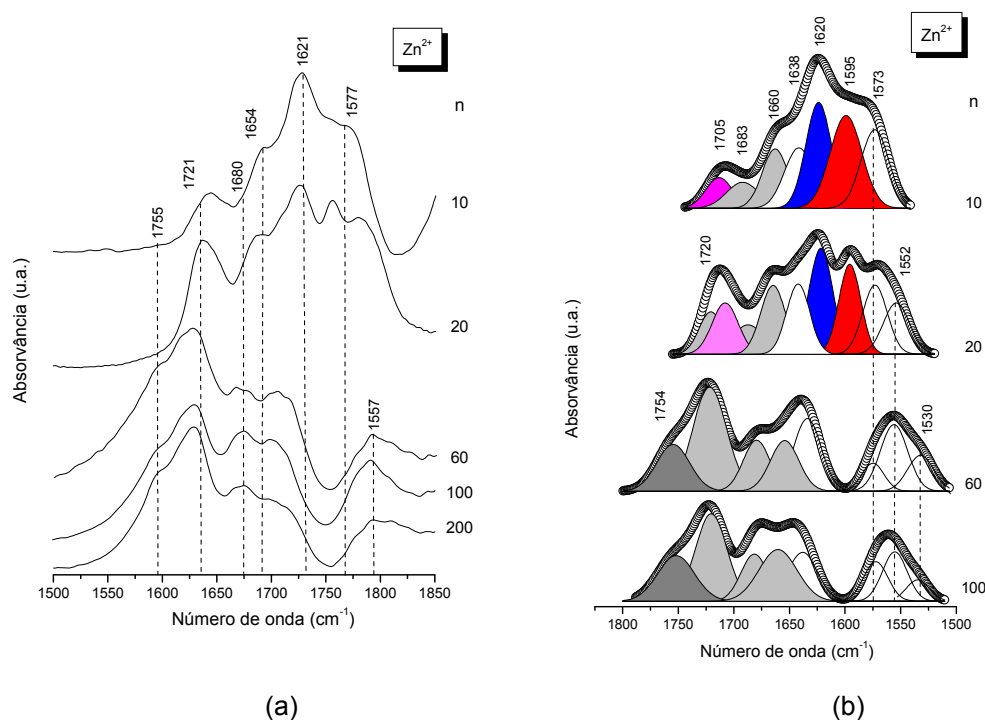


Fig. 4.29 - Espectros de FT-IR de amostras representativas do sistema di-ureasil $d-U(2000)_nZn(CF_3SO_3)_2$ nas regiões “amida I” e “amida II” (a) e resultados da desconvolução realizada nas mesmas regiões (b).

A Fig. 4.29(a) demonstra que a adição de iões Zn^{2+} à matriz híbrida $d-U(2000)$ afecta as regiões “amida I” e “amida II” de todos os materiais analisados, o que indica que os iões Zn^{2+} interagem com os átomos de oxigénio dos nós de ligação ureia em toda a gama de concentrações de sal analisada. A Fig. 4.29(a) revela que as modificações observadas na banda “amida I” a elevadas concentrações de sal ($n \leq 20$) são, no entanto, mais relevantes que as observadas no caso dos materiais mais diluídos.

No intervalo de composições de sal $200 > n \geq 60$ as alterações que resultam da adição de sal são o aumento da proporção dos agregados ordenados POE/ureia (1683 e 1660 cm^{-1}) (Estruturas D3 e D4, respectivamente) e das associações ureia/ureia (1638 cm^{-1}) (Estrutura O1) e a redução do número de grupos $C=O$ disponíveis (1754 cm^{-1}) (Estrutura L) (Fig. 4.29(b)). A $n = 20$ observa-se a saturação dos grupos $C=O$ dos nós de ligação ureia (Fig. 4.29(b)). Além disso, uma fracção dos agregados

desordenados POE/ureia (1720 cm^{-1}) (Estrutura D1) é destruída e formam-se agregados POE/ureia mais fortes (1705 cm^{-1}) (Estruturas D2) (Fig. 4.29(b)). Novas associações são observadas (1620 e 1595 cm^{-1}) (Estruturas O2 e O3, respectivamente), envolvendo ligações de hidrogénio mais ordenadas que as dos agregados ureia-ureia inicialmente presentes na matriz híbrida d-U(2000). As estruturas formadas a elevadas concentrações de $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, deverão presumivelmente incluir grupos $\text{C}=\text{O}$ a interagir com iões Zn^{2+} . A adição de elevadas quantidades de sal ($n = 10$) conduz à destruição completa das estruturas desordenadas POE/ureia D1 (1720 cm^{-1}) e à ruptura parcial dos agregados POE/ureia D2 associados com a componente 1705 cm^{-1} (Fig. 4.29(b)). A destruição destas estruturas pode estar correlacionada com o facto de a esta concentração de sal as cadeias de POE serem requeridas para a complexação do iões de Zn^{2+} .

No caso dos materiais híbridos di-ureasils $\text{d-U}(2000)_{20}\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ e $\text{d-U}(2000)_{10}\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ as bandas “amida I” e “amida II” estão sobrepostas. A existência de apenas uma componente na zona “amida II” (1573 cm^{-1}) a $n = 10$ e a presença da banda 1595 cm^{-1} na zona da “amida I” à mesma composição de sal é uma prova de que as ligações de hidrogénio são extremamente fortes.

É importante referir que a interpretação da região “amida I” proposta para os materiais di-ureasils dopados com vários catiões se baseia no carácter não higroscópico da matriz d-U(2000). A água presente nas amostras, que têm origem essencialmente no sal, é Cap. 5), sendo esta remoção confirmada pela baixa intensidade da banda correspondente do *stretching* do grupo OH na região de altas frequências do espectro de FT-IR reproduzido na Fig. 4.20. Deste modo, podemos eliminar qualquer contribuição do modo *bending* da água (esperado a 1640 cm^{-1} na água pura) para a componente a 1638 cm^{-1} observada na região “amida I” de todos os materiais analisados.

4.1.3.4.3 Interacção catião/anião

Os átomos de oxigénio do anião triflato constituem o terceiro tipo de centro de coordenação disponível para os catiões.

De modo a avaliar a natureza e a extensão da agregação iónica dos materiais di-ureasils dopados em função da concentração de $\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$, irá ser feita a análise de bandas diagnósticas do ião triflato que são sensíveis aos efeitos de coordenação: vibrações de *stretching* simétrico e assimétrico do grupo SO_3 ($\nu_s\text{SO}_3$ e $\nu_a\text{SO}_3$,

respectivamente), vibração de *stretching* simétrico do grupo CF_3 ($\nu_s\text{CF}_3$) e vibração de *bending* simétrico do grupo CF_3 (δCF_3).

Região $\nu_s\text{SO}_3$: O modo não-degenerado $\nu_s\text{SO}_3$ do ião CF_3SO_3^- “livre” origina uma componente localizada a 1032 cm^{-1} [69].

Região $\nu_a\text{SO}_3$: O modo $\nu_a\text{SO}_3$ é observado por volta de 1272 cm^{-1} [68,69,79,80] no caso do ião CF_3SO_3^- “livre” (não coordenado). Como pode ser visto no espectro de FT-IR da matriz híbrida d-U(2000) reproduzido na Fig. 4.20, as bandas associadas com os modos vibracionais do polímero são relativamente intensas na região $\nu_a\text{SO}_3$ (intervalo $1350\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$). Deste modo foi necessário eliminar a contribuição do polímero de modo a se poder determinarem sem ambiguidade os ambientes do ião CF_3SO_3^- . Para este efeito, subtraiu-se o espectro de FT-IR da matriz d-U(2000) ao espectro FT-IR das amostras dopadas.

Região $\nu_s\text{CF}_3$: A banda $\nu_s\text{CF}_3$ do ião CF_3SO_3^- “livre” ocorre a 1225 cm^{-1} [80].

Região $\delta_s\text{CF}_3$: O modo $\delta_s\text{CF}_3$ localiza-se próximo de 754 cm^{-1} quando o ião está “livre” [80]. Muitos autores consideram que o modo $\delta_s\text{CF}_3$ é o mais seguro para identificar os iões CF_3SO_3^- em diferentes ambientes de coordenação do que o modo $\nu_s\text{SO}_3$ [81,82].

As várias séries de materiais híbridos di-ureasils consideradas no âmbito desta tese irão ser estudadas separadamente devido à complexidade da respectiva análise.

a) Sistema di-ureasil d-U(2000)_nLiCF₃SO₃

Região $\nu_s\text{SO}_3$: Após a coordenação do ião triflato com os catiões Li^+ , a banda $\nu_s\text{SO}_3$ sofre um deslocamento para números de onda mais ou menos elevados [63,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90].

Os espectros de FT-IR/FT-Raman de amostras representativas do sistema di-ureasil dopado com iões Li^+ na região $\nu_s\text{SO}_3$ e os resultados da desconvolução realizada nesta região são apresentados nas Figs. 4.30(a) e 4.30(b)/ Figs. 4.31(a) e 4.31(b), respectivamente.

A região $\nu_s\text{SO}_3$ dos espectros de FT-IR de amostras pouco concentradas ($n = 40$ e 20) foi resolvida em quatro componentes: uma banda larga a 1031 cm^{-1} e três ombros fracos posicionados a cerca de 1043 , 1037 e 1024 cm^{-1} (Fig. 4.30(b)). À composição $n = 10$ o perfil da banda $\nu_s\text{SO}_3$ muda drasticamente devido ao aumento de intensidade das componentes 1037 e 1043 cm^{-1} e ao desaparecimento da banda a 1024 cm^{-1}

(Fig. 4.30(b)). No espectro de FT-IR do material concentrado $n = 5$ detectam-se modificações importantes: os eventos a aproximadamente 1037 e 1031 cm^{-1} persistem, a componente a 1043 cm^{-1} torna-se a banda mais intensa e um novo ombro localizado a cerca de 1054 cm^{-1} aparece (Fig. 4.30(b)). A banda $\nu_s\text{SO}_3$ do espectro de FT-IR do di-ureasil mais concentrado ($n = 1$) foi decomposta em cinco bandas localizadas a aproximadamente 1063 , 1054 , 1043 , 1037 e 1031 cm^{-1} (Fig. 4.30(b)). As componentes situadas a 1054 , 1043 e 1037 cm^{-1} apresentam intensidades semelhantes (Fig. 4.30(b)).

A região $\nu_s\text{SO}_3$ dos espectros de FT-Raman dos materiais híbridos com $n \geq 7$ foi decomposta em quatro componentes: uma banda larga a 1032 cm^{-1} , dois ombros fracos localizados a cerca de 1039 e 1025 cm^{-1} e uma banda bastante fraca a 1045 cm^{-1} (Fig. 4.31(b)). Neste intervalo de concentrações de sal a componente 1032 cm^{-1} é consideravelmente mais forte do que os ombros, embora a introdução de quantidades elevadas de sal de lítio origine o aumento moderado da intensidade das componentes a 1045 e a 1039 cm^{-1} (Fig. 4.31(b)), e a redução simultaneamente da intensidade do ombro a 1025 cm^{-1} (Fig. 4.31(b)). No espectro de FT-Raman do material concentrado $n = 5$ observam-se várias mudanças: apesar do evento a 1032 cm^{-1} persistir como a banda mais forte desta região espectral, a componente a 1025 cm^{-1} desaparece, as componentes a aproximadamente 1045 e 1039 cm^{-1} tornam-se significativamente mais intensas e um novo ombro aparece a 1052 cm^{-1} (Fig. 4.31(b)). O perfil de FT-Raman da banda $\nu_s\text{SO}_3$ do híbrido mais concentrado ($n = 1$) foi ajustado com cinco componentes centradas a aproximadamente 1063 , 1052 , 1045 , 1039 e 1032 cm^{-1} (Fig. 4.31(b)). A componente mais forte situa-se a 1052 cm^{-1} , seguida das bandas a 1045 , 1039 e 1032 cm^{-1} (Fig. 4.31(b)).

A presença da banda a $1031/1032\text{ cm}^{-1}$ nos espectros de FT-IR/FT-Raman de todos os di-ureasils dopados confirma a presença de aniões “livres” [69] em todo o intervalo de concentrações de sal analisado. Não podemos, no entanto, eliminar a contribuição de pares iónicos separados pelo nó de ligação ureia para esta banda a 1032 cm^{-1} [65,91]. Este facto explicaria o aumento regular desta componente à medida que a concentração de LiCF_3SO_3 é progressivamente aumentada e principalmente a intensidade elevada encontrada a $n = 1$.

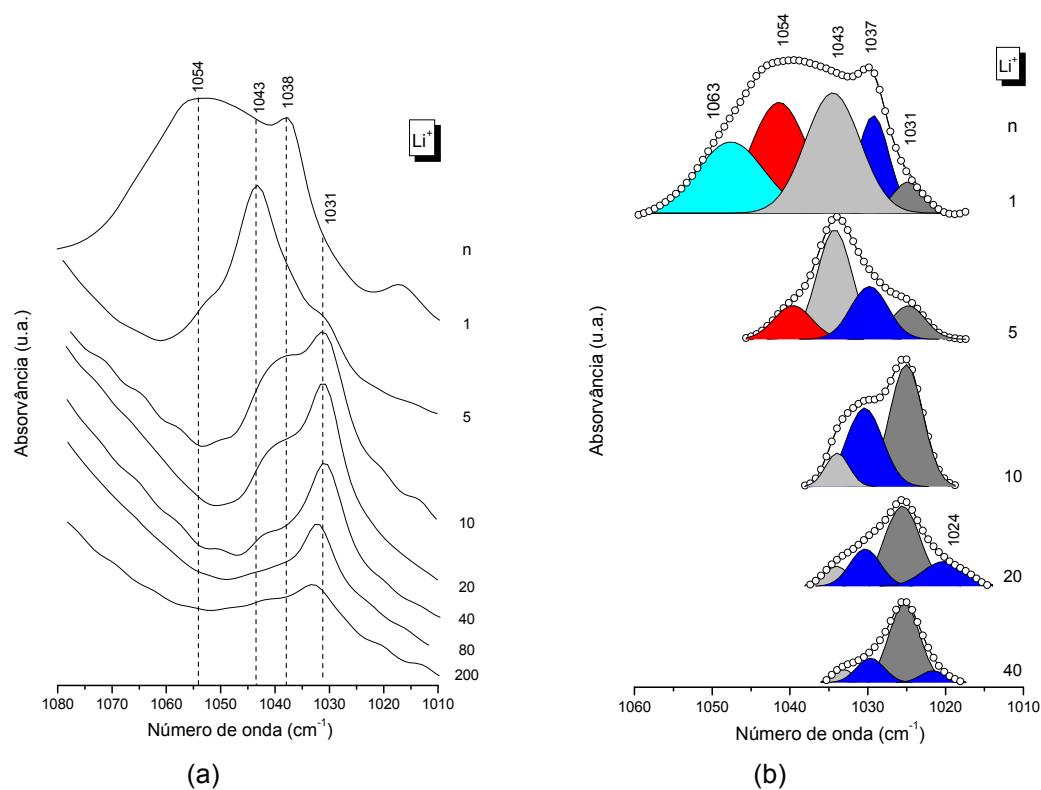


Fig. 4.30 - Espectros de FT-IR na região $\nu_s\text{SO}_3$ do sistema híbrido $d\text{-U}(2000)\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ (a) e resultados da desconvolução realizada na mesma região (b).

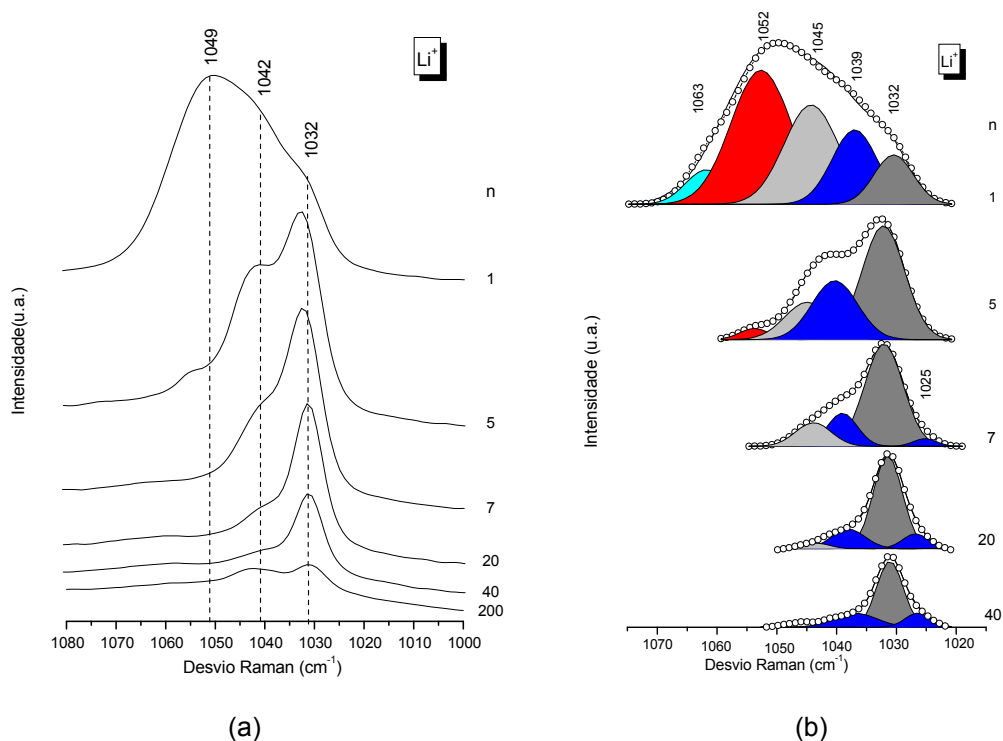
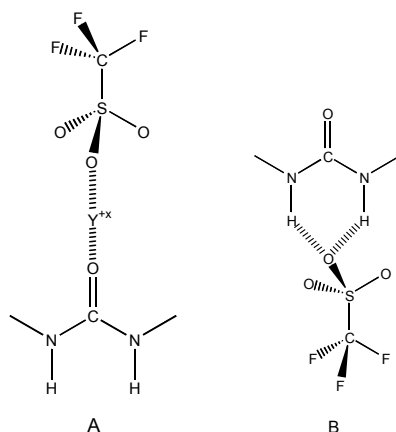


Fig. 4.31 - Espectros de FT-Raman na região $\nu_s\text{SO}_3$ do sistema híbrido di-ureasil $d\text{-U}(2000)\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ (a) e os resultados da desconvolução realizada na mesma região (b).

Os ombros a 1038/1039 e a 1025 cm^{-1} observados nos espectros de FT-IR/FT-Raman estão associados a iões triflato fracamente coordenados em dois ambientes possíveis distintos: (1) espécies CF_3SO_3^- fracamente ligadas a iões Li^+ , as quais simultaneamente interagem com átomos de oxigénio do carbonilo dos nós de ligação ureia (Estrutura A do Esquema 4.4) [92]; (2) iões CF_3SO_3^- ligados por ligações de hidrogénio aos grupos N-H dos nós de ligação ureia (Estrutura B do Esquema 4.4) [92].



Esquema 4.4

A componente localizada a 1043/1045 cm^{-1} nos espectros de FT-IR/FT-Raman em amostras com $n \leq 40$ é atribuída à formação de pares iónicos monodentados $\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ou de tripletos carregados negativamente $[\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^-$ [85,86,88].

A componente observada a 1054/1052 cm^{-1} nos espectros de FT-IR/FT-Raman dos di-ureasils com $n = 5$ e 1 é atribuída à existência de um agregado bidentado (agregado I) [85] (tripleto carregado positivamente $[\text{Li}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^+$) [85,86,88]. Este resultado está relacionado com a deteção do complexo cristalino $\text{POE}_3\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ [18,81,82] a $n = 5$ e 1. De facto, neste composto o ião triflato vibra essencialmente como entidade $[\text{Li}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^+$, uma vez que dois átomos de oxigénio do ião CF_3SO_3^- se ligam em ponte segundo uma combinação monodentada a dois iões Li^+ adjacentes na hélice polimérica [18,81,82].

A banda a 1063 cm^{-1} observada na região $\nu_s\text{SO}_3$ dos espectros de FT-IR e de FT-Raman no di-ureasil mais concentrado ($n = 1$) está associada com a presença de agregados tridentados em ponte (agregado II) [85], que são multipletos de carga positiva divalente $[\text{Li}_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^{2+}$. A ausência da banda a 1077 cm^{-1} na região $\nu_s\text{SO}_3$ das amostras analisadas exclui a presença de sal cristalino puro [89], confirmando os resultados de XRD e DSC (secção 4.1.3.1).

A comparação dos resultados obtidos por FT-IR e FT-Raman na região $\nu_s\text{SO}_3$ permite concluir que, apesar do número de componentes e as frequências coincidirem

em amostras com a mesma composição, a intensidade relativa das mesmas difere consideravelmente. Por exemplo, enquanto a banda 1031 cm^{-1} é o evento mais forte no espectro de FT-Raman do material $\text{d-U(2000)}_5\text{LiCF}_3\text{SO}_3$, no espectro de FT-IR do mesmo di-ureasil a banda mais intensa encontra-se a 1043 cm^{-1} . Estas observações podem estar relacionadas com o facto deste modo ser activo em IR, mas fraco em Raman, o que significa que a vibração que lhe está associada pode provocar alterações no momento dipolar, mas não na polarizabilidade das espécies em questão.

Região δCF_3 : A interacção do anião com o catião provoca deslocamentos do modo $\delta_s\text{CF}_3$ para números de onda mais elevados [18,63,83,81,82]. Os espectros de FT-Raman de amostras representativas do sistema $\text{d-U(2000)}_n\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ na região $\delta_s\text{CF}_3$ e os resultados da desconvolução efectuada nesta região são reproduzidos nas Figs. 4.32(a) e 4.32(b), respectivamente.

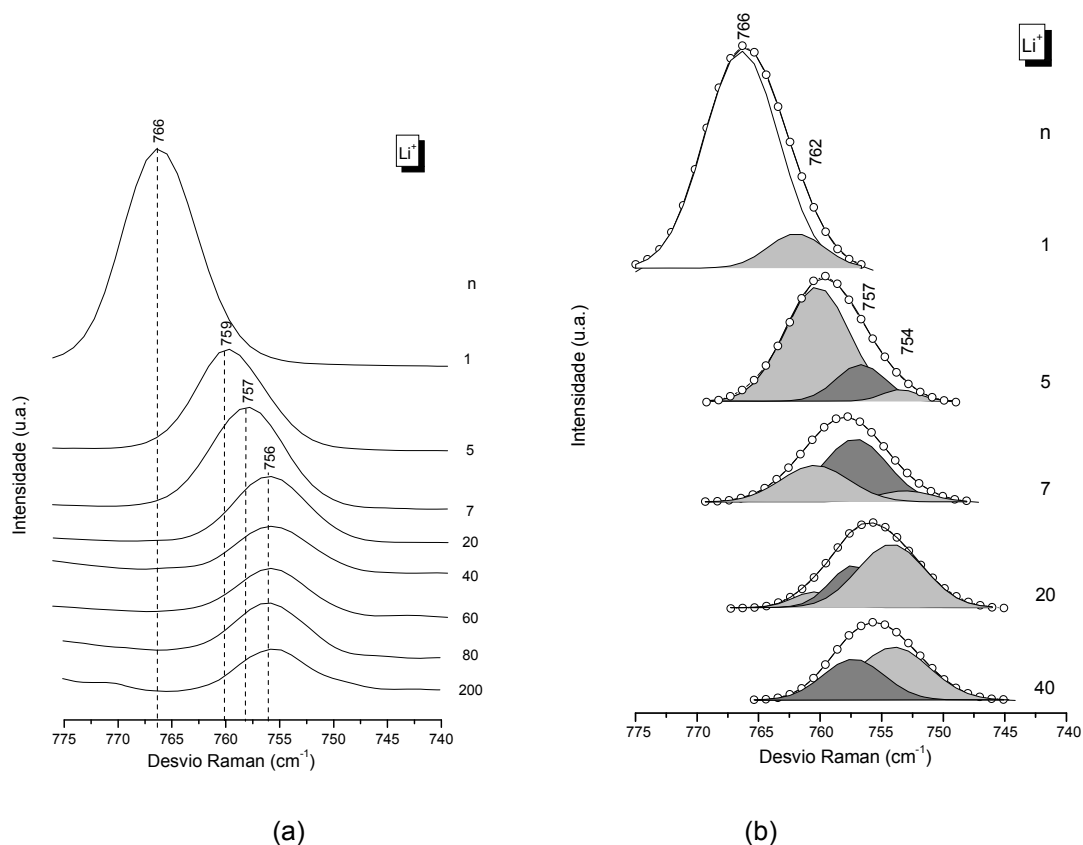


Fig. 4.32 - Espectros de FT-Raman na região δCF_3 de amostras representativas do sistema di-ureasil $\text{d-U(2000)}_n\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ (a) e os resultados da desconvolução da mesma região (b).

A banda $\delta_s\text{CF}_3$ do material híbrido com $n = 40$ foi decomposta em duas componentes situadas a cerca de 754 e 757 cm^{-1} . Com o aumento de concentração de sal ($20 \geq n \geq 5$) o contorno da banda é ajustado com uma banda adicional a 762 cm^{-1}

cuja intensidade cresce com o conteúdo de sal (Fig. 4.32(b)). Nesta gama de composições de sal observa-se uma diminuição da intensidade da componente a 754 cm^{-1} (Fig. 4.32(b)). A banda $\delta_s\text{CF}_3$ do material di-ureasil concentrado com $n = 1$ foi decomposta numa banda proeminente a 766 cm^{-1} e numa componente de menor intensidade a aproximadamente 762 cm^{-1} (Fig. 4.32(b)).

Com base na atribuição de Huang et al. [85], as componentes a cerca de 754 , 757 , 762 e 766 cm^{-1} presentes nos espectros de FT-Raman dos compósitos $\text{d-U(2000)}_n\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ estão associadas, respectivamente, a iões triflato “livres”, pares iónicos $\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ (ou tripletos $[\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^+$), agregados I ($[\text{Li}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^+$) e agregados II ($[\text{Li}_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^{2+}$), como já foi visto. Estas espécies manifestam-se na região $\nu_s\text{SO}_3$ sob a forma de bandas a aproximadamente 1032 , 1045 , 1052 e 1063 cm^{-1} , respectivamente.

A comparação dos resultados da desconvolução obtidos para as regiões $\nu_s\text{SO}_3$ e $\delta_s\text{CF}_3$ permite concluir que não existe uma correspondência directa entre o número de componentes. Por exemplo, no caso da amostra com $n = 1$, a banda $\delta_s\text{CF}_3$ resulta essencialmente na presença do agregado II, enquanto a banda $\nu_s\text{SO}_3$ apresenta quatro ambientes diferentes de coordenação para o triflato. Esta evidência pode estar relacionada com o facto de a extremidade CF_3 do ião triflato nos sistemas di-ureasils ser aparentemente menos perturbada pela associação iónica do que a extremidade do SO_3 . Esta situação, era esperada, considerando que, como a carga negativa do ião triflato se encontra deslocalizada no grupo SO_3 , este grupo deve ligar-se preferencialmente ao catião.

A principal conclusão emanada do estudo espectroscópico realizado para o sistema di-ureasil $\text{d-U(2000)}_n\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ é que as espécies carregadas da amostra que exhibe a condutividade iónica mais elevada (a $n = 20$) são aniões “livres” e espécies fracamente coordenadas.

b) Sistema di-ureasil $\text{d-U(2000)}_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$

Região $\nu_s\text{SO}_3$: A coordenação dos iões K^+ ao triflato provoca um deslocamento da banda $\nu_s\text{SO}_3$ para números de onda mais elevados [16].

Os espectros de FT-IR e de FT-Raman de amostras representativas do sistema di-ureasil $\text{d-U(2000)}_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$ na região $\nu_s\text{SO}_3$ ($1080\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) são apresentados nas Figs. 4.22(a) e 4.33, respectivamente. Os resultados da desconvolução realizada na banda $\nu_s\text{SO}_3$ dos espectros de FT-IR e FT-Raman são apresentados nas Figs. 4.34(a) e 4.34(b), respectivamente.

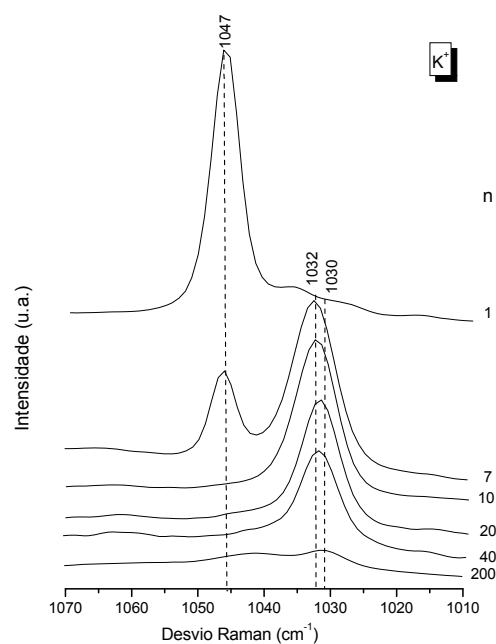


Fig. 4.33- Espectros de FT-Raman na região $\nu_s\text{SO}_3$ de amostras representativas do sistema di-ureasil $\text{d-U}(2000)_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$.

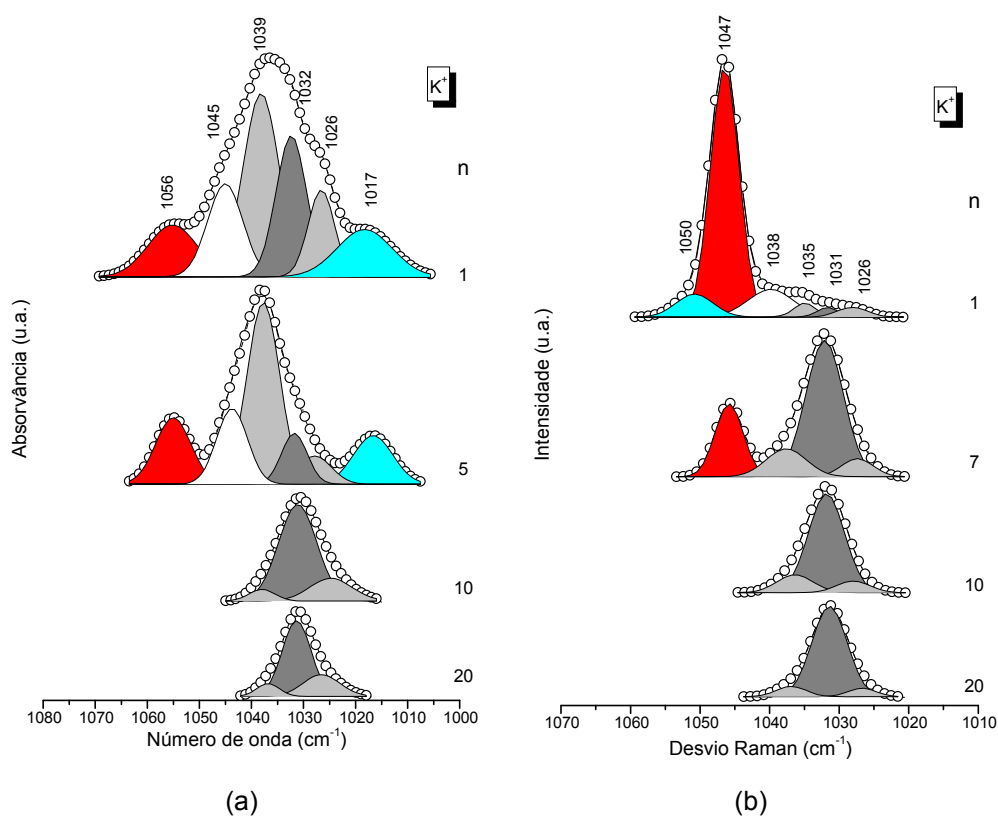


Fig. 4.34 - Resultados da desconvolução realizada na região $\nu_s\text{SO}_3$ dos espectros de FT-IR (a) e de FT-Raman (b) de amostras representativas do sistema di-ureasil $\text{d-U}(2000)_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$.

O máximo da banda $\nu_s\text{SO}_3$ nos espectros de FT-IR e de FT-Raman dos sistemas di-ureasils dopados com cátions K^+ e $n \geq 10$ é observado a cerca de 1032 cm^{-1} (Figs. 4.22(a) e 4.33, respectivamente). No caso do composto $\text{d-U(2000)}_1\text{KCF}_3\text{SO}_3$, o máximo de intensidade dos espectros de FT-IR e de FT-Raman na região $\nu_s\text{SO}_3$ está localizado a aproximadamente 1038 cm^{-1} (Fig. 4.22(a)) e 1047 cm^{-1} (Fig. 4.33), respectivamente.

Os espectros de FT-IR (Fig. 4.22(a)) / FT-Raman (Fig. 4.33) do modo $\nu_s\text{SO}_3$ das amostras com $n \geq 10$ foram decompostos em três componentes individuais: uma banda a $1032/1031\text{ cm}^{-1}$ e dois ombros a cerca de $1039/1038$ e 1026 cm^{-1} (Figs. 4.34(a)/4.34(b)). Na região $\nu_s\text{SO}_3$ dos espectros de FT-IR dos materiais concentrados com $n = 5$ e 1 (Fig. 4.34(a)) a banda a 1039 cm^{-1} torna-se o evento dominante e três novas componentes (ombros) emergem a aproximadamente 1056 , 1045 e 1017 cm^{-1} . Na região $\nu_s\text{SO}_3$ dos espectros de FT-Raman dos compósitos $\text{d-U(2000)}_7\text{KCF}_3\text{SO}_3$ e $\text{d-U(2000)}_1\text{KCF}_3\text{SO}_3$ (Fig. 4.34(b)) são observados três novos eventos: uma banda forte a 1047 cm^{-1} e dois ombros localizados a cerca de 1050 e 1035 cm^{-1} .

A banda a 1032 cm^{-1} , presente nos espectros de FT-IR e de FT-Raman de todos os materiais analisados, é atribuída a iões CF_3SO_3^- “livres” [69].

Os ombros a 1026 e a $1039/1038\text{ cm}^{-1}$ presentes nos espectros de FT-IR e de FT-Raman correspondem a aniões fracamente coordenados em dois ambientes diferentes (Estruturas A e B do Esquema 4.4) [92].

O evento a $1045/1047\text{ cm}^{-1}$ nos espectros de FT-IR e de FT-Raman das amostras mais concentradas ($n = 7$, 5 e 1) deve-se a pares iónicos de contacto.

As bandas a cerca de 1056 e 1017 cm^{-1} que aparecem nos espectros de FT-IR dos materiais híbridos di-ureasils com $n = 5$ e 1 indiciam a formação provável de agregados iónicos. Em princípio, a vibração envolvida em ambos os modos não implica uma mudança na polarizabilidade das espécies em questão, uma vez que este par de bandas não é observado no espectro de FT-Raman.

Os eventos fracos a aproximadamente 1050 e 1035 cm^{-1} presentes no espectro de FT-Raman do material mais concentrado suportam a presença de uma pequena quantidade de sal livre cristalino KCF_3SO_3 , resultado este que corrobora os dados de XRD (secção 4.1.3.1).

A principal conclusão que podemos retirar da interpretação dos presentes resultados é que as cargas responsáveis pelo máximo de condutividade do material $\text{d-U(2000)}_{20}\text{KCF}_3\text{SO}_3$ são aniões “livres” e espécies aniónicas fracamente coordenadas.

c) Sistema di-ureasil d-U(2000)_nMg(CF₃SO₃)₂

Região $\nu_s\text{SO}_3$: Após coordenação do íon Mg^{2+} ao triflato, a banda $\nu_s\text{SO}_3$ sofre um deslocamento para comprimentos de onda mais ou menos elevados [93].

Os espectros de FT-IR e de FT-Raman na região $\nu_s\text{SO}_3$ dos di-ureasils dopados com $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ são apresentados nas Figs. 4.22(b) e 4.35, respectivamente. As componentes isoladas nesta região são reproduzidas nas Figs. 4.36(a) e 4.36(b), respectivamente.

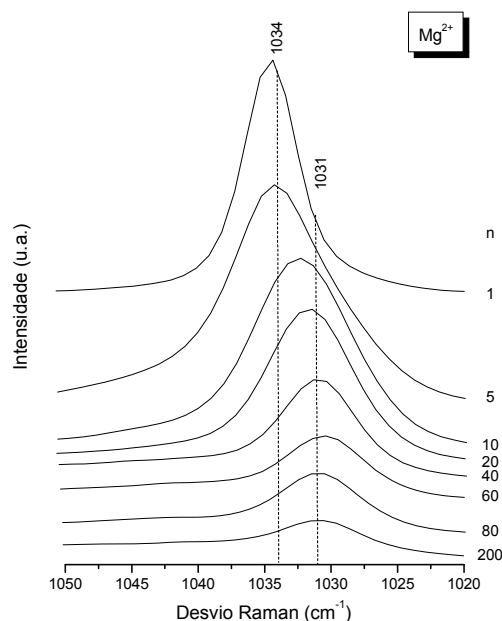


Fig. 4.35 - Espectros de FT-Raman na região $\nu_s\text{SO}_3$ de amostras representativas do sistema di-ureasil d-U(2000)_nMg(CF₃SO₃)₂.

Os espectros de FT-IR na região $\nu_s\text{SO}_3$ das amostras d-U(2000)_nMg(CF₃SO₃)₂ com $n \geq 100$ foram resolvidos em três componentes: uma banda a 1031 cm^{-1} e dois ombros a cerca de 1038 e 1025 cm^{-1} (Fig. 4.36(a)). A $n = 40$ um novo evento é observado a aproximadamente 1044 cm^{-1} (Fig. 4.36(a)). As quatro bandas persistem até $n = 10$ (Fig. 4.36(a)). Após a introdução de mais quantidade de sal ($n = 5$), o perfil da banda $\nu_s\text{SO}_3$ do espectro de FT-IR muda drasticamente, devido ao crescimento de novos eventos a frequências mais altas e mais baixas (a aproximadamente 1064 (muito fraca), 1055 e 1017 cm^{-1}) e ao desaparecimento da banda a 1025 cm^{-1} (Fig. 4.36(a)). No material mais concentrado analisado ($n = 1$) um novo evento surge a 1074 cm^{-1} (Fig. 4.36(a)). É necessário referir que a banda a 1031 cm^{-1} é o evento mais intenso no espectro de FT-IR na região $\nu_s\text{SO}_3$ dos materiais com $n \geq 10$. No entanto, na amostra com $n = 5$ a intensidade da componente a 1038 cm^{-1} excede largamente a das outras

componentes (Fig. 4.36(a)). No espectro de FT-IR do material híbrido com $n = 1$ a banda mais intensa está situada a 1055 cm^{-1} (Fig. 4.36(a)).

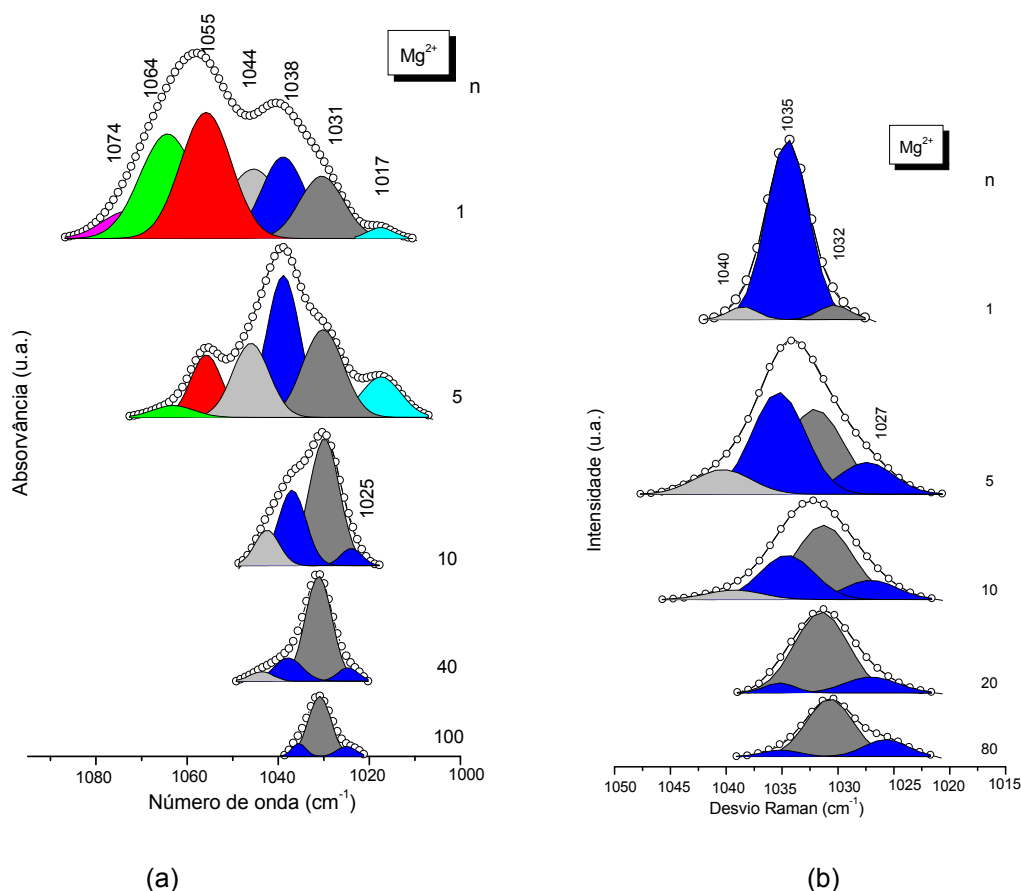


Fig. 4.36 - Resultados da desconvolução dos espectros de FT-IR (a) e de FT-Raman (b) na região $\nu_s\text{SO}_3$ de amostras representativas do sistema di-ureasil $\text{d-U}(2000)_n\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

Os espectros de FT-Raman na região $\nu_s\text{SO}_3$ dos di-ureasils com $n \geq 20$ foram decompostos em três componentes (Fig. 4.36(b)): uma banda larga a 1032 cm^{-1} e dois ombros localizados a 1035 e a 1027 cm^{-1} . A $n = 10$ a intensidade do evento a 1035 cm^{-1} aumenta significativamente em relação à da banda a 1032 cm^{-1} (Fig. 4.36(b)). O crescimento de uma nova componente a 1040 cm^{-1} é também evidente a esta composição (Fig. 4.36(b)). Com a adição de mais sal ($n = 5$) a componente a 1035 cm^{-1} é transformada na componente mais intensa desta região. Além disso, neste espectro as bandas a cerca de 1040 e 1027 cm^{-1} apresentam intensidades semelhantes (Fig. 4.36(b)). Por fim, na amostra analisada mais concentrada ($n = 1$), o evento a 1035 cm^{-1} torna-se o mais forte, a componente a 1027 cm^{-1} desaparece e a intensidade da banda a 1032 cm^{-1} é bastante reduzida (Fig. 4.36(b)). A banda $\nu_s\text{SO}_3$ característica do sal cristalino puro localizada a cerca de 1099 cm^{-1} no espectro de FT-Raman não está presente no espectro de FT-Raman do material

d-U(2000)₁Mg(CF₃SO₃)₂, o que prova que não existe sal livre nesta amostra, como sugerido por XRD (ver secção 4.1.3.1).

A existência das bandas a cerca de 1031 cm⁻¹ em todo o intervalo de concentrações de sal analisado confirma a existência de aniões “livres” [69]. Os ombros a aproximadamente 1038/1035 e 1025/1027 cm⁻¹ detectados nos espectros de FT-IR/FT-Raman são atribuídos a iões fracamente coordenados em dois ambientes aniônicos distintos (Estruturas A e B do Esquema 4.4) [92]. O evento a 1044/1040 cm⁻¹ observado nos espectros FT-IR/FT-Raman é atribuído a pares iónicos de contacto [92]. As componentes a aproximadamente 1074, 1064 e 1017 cm⁻¹ detectadas nos espectros de FT-IR estão associados a agregados iónicos, relacionadas provavelmente com a formação do complexo cristalino POE/Mg(CF₃SO₃)₂.

A análise espectroscópica levada a cabo permite inferir que as cargas carregadas presentes no material híbrido d-U(2000)₂₀Mg(CF₃SO₃)₂, o máximo de condutividade deste sistema di-ureasil, são aniões “livres” e espécies aniónicas fracamente coordenadas.

Região $\nu_a\text{SO}_3$: A coordenação do ião triflato ao catião origina o levantamento da dupla degenerência do modo $\nu_a\text{SO}_3$ e à separação deste em duas componentes. Este efeito foi reportado em complexos polímero/sal a elevada concentração de sal [62,66,69,80,82].

Os resultados da desconvolução dos espectros de FT-IR de amostras representativas do sistema d-U(2000)_nMg(CF₃SO₃)₂ na região $\nu_a\text{SO}_3$ são apresentados na Fig. 4.37.

O modo $\nu_a\text{SO}_3$ dos materiais di-ureasils com $200 \geq n > 40$ do sistema di-ureasil d-U(2000)_nMg(CF₃SO₃)₂ foi resolvido numa banda a 1275 cm⁻¹ e em dois ombros a cerca de 1291 e 1261 cm⁻¹ (Fig. 4.37). A $n = 40$ o perfil da banda $\nu_a\text{SO}_3$ é modificado, devido ao crescimento de novas componentes por volta de 1314 e 1249 cm⁻¹ (Fig. 4.37). Nos materiais híbridos com $n = 10$ e 5 a banda a 1249 cm⁻¹ torna-se o evento dominante (Fig. 4.37). Com o aumento progressivo de sal de metal alcalino-terroso a intensidade relativa entre a banda a 1275 cm⁻¹ e o par de bandas a 1291/1261 cm⁻¹ diminui, apresentando praticamente a mesma intensidade no espectro de FT-IR do material mais concentrado (Fig. 4.37). Nos compostos d-U(2000)₁₀Mg(CF₃SO₃)₂, d-U(2000)₅Mg(CF₃SO₃)₂ e d-U(2000)₁Mg(CF₃SO₃)₂ observa-se um novo evento a 1238 cm⁻¹ (Fig. 4.37).

A banda a 1275 cm⁻¹ exibida por todos os materiais dopados é devida à presença de iões CF₃SO₃⁻ “livres” [68,69,80,83].

A separação entre as componentes $\nu_a\text{SO}_3$ presentes nos espectros de FT-IR dos materiais di-ureasils dopados com $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ e $n \leq 40$ (65 cm^{-1}) é da mesma ordem de grandeza que a separação reportada nos materiais análogos mono-uretanosils [93]. Deste modo, o par de bandas a $1314/1249 \text{ cm}^{-1}$ é atribuído à quebra de degenerescência do modo $\nu_a\text{SO}_3$ após interacção do ião CF_3SO_3^- com os iões Mg^{2+} e subsequente formação de pares iónicos de contacto.

As bandas observadas a aproximadamente 1291 e 1261 cm^{-1} na região $\nu_a\text{SO}_3$ são associadas a iões fracamente coordenados localizados em dois ambientes distintos [93]: (1) iões CF_3SO_3^- fracamente ligados a iões Mg^{2+} , que simultaneamente interagem com os átomos de oxigénio do grupo carbonilo dos nós de ligação ureia (Estrutura A do Esquema 4.4); (2) iões CF_3SO_3^- ligados por ligações de hidrogénio a grupos N-H (Estrutura B do Esquema 4.4).

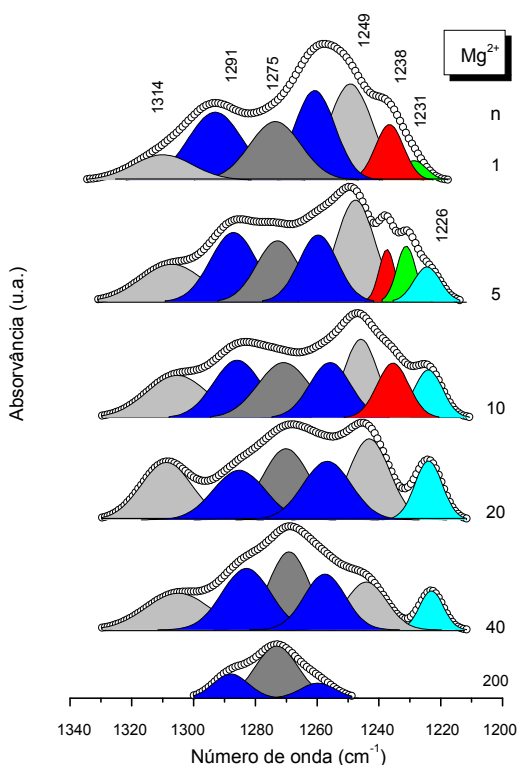


Fig. 4.37 - Resultados da desconvolução de amostras representativas do sistema di-ureasil d-U(2000)_nMg(CF₃SO₃)₂ na região $\nu_a\text{SO}_3$.

A banda a 1238 cm^{-1} observada nos espectros de FT-IR dos materiais dopados com $n = 10, 5$ e 1 (Fig. 4.37) é tentativamente associada com a formação do complexo cristalino POE/Mg(CF₃SO₃)₂. Esta atribuição é baseada no facto do complexo cristalino POE₃LiCF₃SO₃ apresentar a banda do modo $\nu_a\text{CF}_3$ ao mesmo número de onda [94].

O número total de componentes encontradas sugere que no meio d-U(2000) dopado com iões Mg^{2+} os aniões encontram-se em três diferentes ambientes de coordenação.

Região $\nu_s\text{CF}_3$: O modo $\nu_s\text{CF}_3$ sofre deslocamentos para números de onda mais elevados após coordenação com o anião. A banda característica dos iões CF_3SO_3^- não coordenados (1226 cm^{-1}) é detectada a $n = 40$ (Fig. 4.37). A componente a cerca de 1231 cm^{-1} no espectro de FT-IR nas amostras com $n \leq 5$ é atribuída a aniões coordenados [80,83].

d) Sistema di-ureasil d-U(2000) $_n$ Zn(CF₃SO₃)₂

Região $\nu_s\text{SO}_3$: Os espectros de FT-IR/FT-Raman na região $\nu_s\text{SO}_3$ e os resultados da desconvolução na mesma região de amostras representativas são apresentados nas Figs. 4.38(a) e 4.38(b)/Figs. 4.39(a) e 4.39(b), respectivamente. A evolução da área integrada das componentes dos espectros de FT-IR e FT-Raman em função da composição de sal é observada, respectivamente, no gráfico inserido na Fig. 4.38 e no gráfico inserido na Fig. 4.39.

Após coordenação dos aniões aos iões de Zn^{2+} o evento $\nu_s\text{SO}_3$ permanece inalterado [68]. Os espectros de FT-IR na região $\nu_s\text{SO}_3$ do sistema d-U(2000) $_n$ Zn(CF₃SO₃)₂ com $n \geq 40$ foram decompostos em três componentes: uma banda a 1032 cm^{-1} e dois ombros a 1038 e a 1027 cm^{-1} (Fig. 4.38(b)). A intensidade relativa das componentes permanece praticamente inalterada neste intervalo de concentrações de sal ((Fig. 4.38(b)). Podemos observar que nos materiais di-ureasils dopados com $n \geq 40$ mais de 60% dos aniões estão livres (gráfico inserido na Fig. 4.38(a)). A fracção destas espécies atinge o máximo a $n = 60$ (aproximadamente 75%) (no gráfico inserido na Fig. 4.38). A $n = 20$ notam-se novos eventos a aproximadamente 1055 , 1043 e 1017 cm^{-1} (Fig. 4.38(b)). Nesta amostra a fracção de área integrada das bandas a 1032 cm^{-1} (à volta de 35%) e a 1038 cm^{-1} (à volta de 35%) excede largamente a das outras componentes presentes (Fig. 4.38(b) e gráfico inserido na Fig. 4.38). Nas amostras com $20 > n \geq 5$ observa-se um aumento da intensidade das bandas a cerca de 1055 , 1043 , 1038 e 1017 cm^{-1} e, em simultâneo, uma perda drástica da intensidade das bandas a 1032 e a 1027 cm^{-1} (Fig. 4.38(b) e gráfico inserido na Fig. 4.38). No espectro de FT-IR do modo $\nu_s\text{SO}_3$ do di-ureasil mais concentrado analisado ($n = 1$) observam-se várias alterações (Fig. 4.38(b)): as componentes a cerca de 1032 e 1027 cm^{-1} tornam-se consideravelmente mais fortes,

enquanto as componentes a aproximadamente 1055 e 1038 cm^{-1} enfraquecem (Fig. 4.38(b)).

Os espectros de FT-Raman na região $\nu_s\text{SO}_3$ dos di-ureasils com $n > 20$ foram decompostos num evento a 1031 cm^{-1} e dois ombros a aproximadamente 1035 e 1027 cm^{-1} (Fig. 4.39(b)). Neste intervalo de composições de sal a intensidade do evento a 1031 cm^{-1} sofre uma pequena redução, enquanto a intensidade dos ombros é aumentada (gráfico inserido na Fig. 4.39). A $n = 20$ observa-se a presença de uma nova componente a 1040 cm^{-1} (Fig. 4.39 (b)). Com o aumento de sal ($n \leq 10$) o evento a 1035 cm^{-1} aumenta de intensidade e observa-se a redução das componentes a 1031 e a 1027 cm^{-1} (Fig. 4.39(b)). A $n = 1$ a banda a 1035 cm^{-1} torna-se o evento mais intenso do espectro de FT-Raman (Fig. 4.39(b)). O modo $\nu_s\text{SO}_3$ característico do sal puro cristalino $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ localizado tipicamente a 1086 cm^{-1} está ausente do espectro de FT-Raman do material $\text{d-U}(2000)_1\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, o que prova a ausência de sal livre nas amostras, tal como sugerido por XRD (ver secção 4.1.3.1).

A banda a $1032/1031\text{ cm}^{-1}$ visível nos espectros de FT-IR/FT-Raman confirma a presença de aniões “livres” [69] em toda a gama de concentrações de sal analisada. Os ombros a aproximadamente $1038/1035\text{ cm}^{-1}$ e 1027 cm^{-1} detectados nos espectros de FT-IR/FT-Raman são atribuídos à presença de iões triflato fracamente coordenados em dois ambientes aniónicos diferentes (Estruturas A e B do Esquema 4.4) [92].

Os eventos a $1043/1040\text{ cm}^{-1}$ presentes nos espectros FT-IR/FT-Raman dos materiais híbridos dopados com iões Zn^{2+} e $n \leq 20$ são atribuídos a pares iónicos de contacto [64,92]. Nos espectros de FT-IR dos polímeros electrólitos $\text{POE}/\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ não são observados estes eventos [68,69]. As bandas a cerca de 1055 e 1017 cm^{-1} que apenas aparecem nos espectros de FT-IR dos materiais di-ureasils com $n \leq 20$ são devidas provavelmente a agregados iónicos relacionados com a formação do complexo cristalino $\text{POE}/\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

A análise espectroscópica levada a cabo sugere que as principais espécies carregadas presentes no material $\text{d-U}(2000)_{60}\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ são essencialmente iões “livres”.

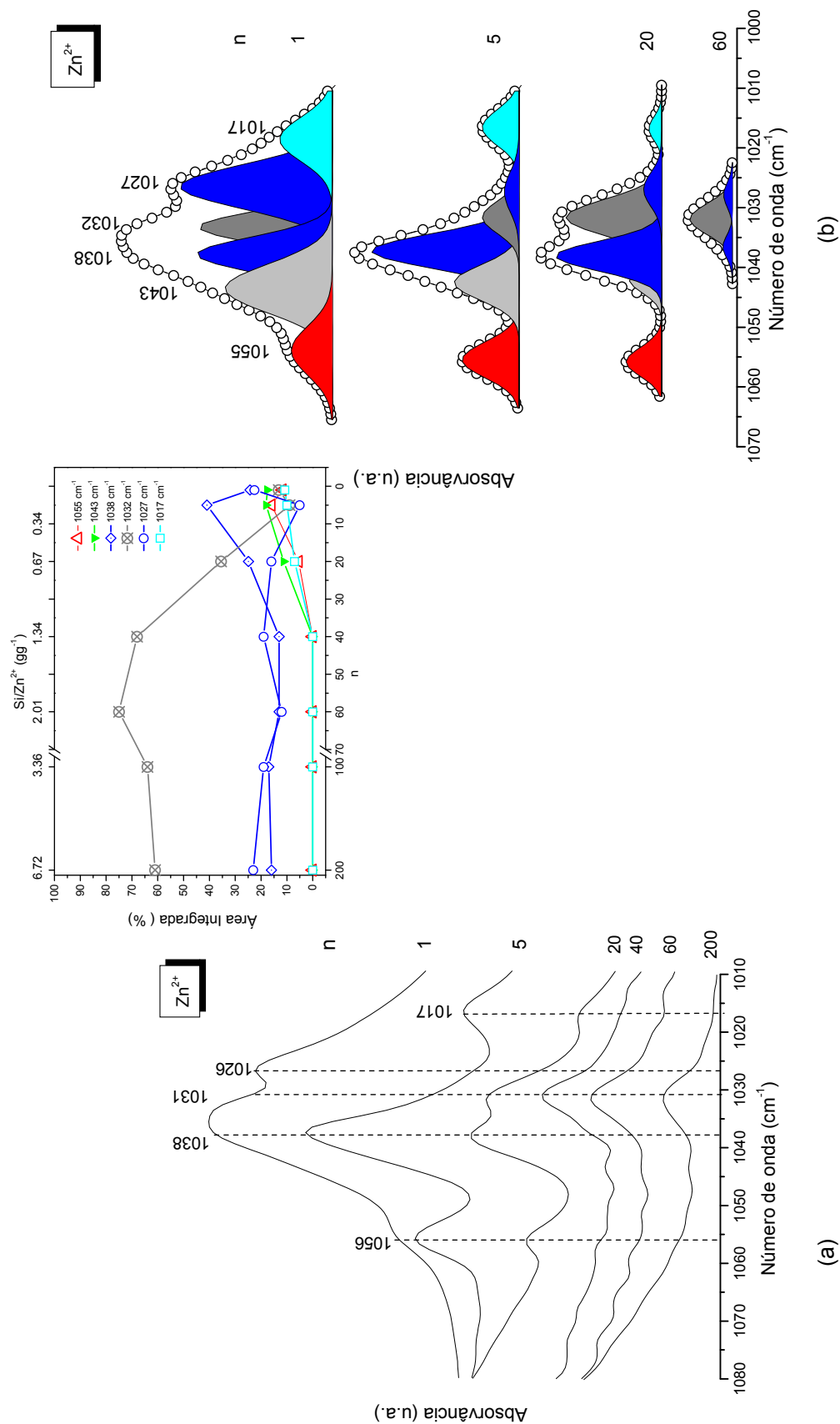


Fig. 4.38 - Espectros de FT-IR na região $\nu_s\text{SO}_3$ de amostras representativas do sistema di-ureasil d-U(2000) $_n$ Zn(CF₃SO₃)₂ (a) e resultados da desconvolução na mesma região (b). A figura inserida mostra a dependência da área integrada das componentes individuais da mesma região com a concentração de sal.

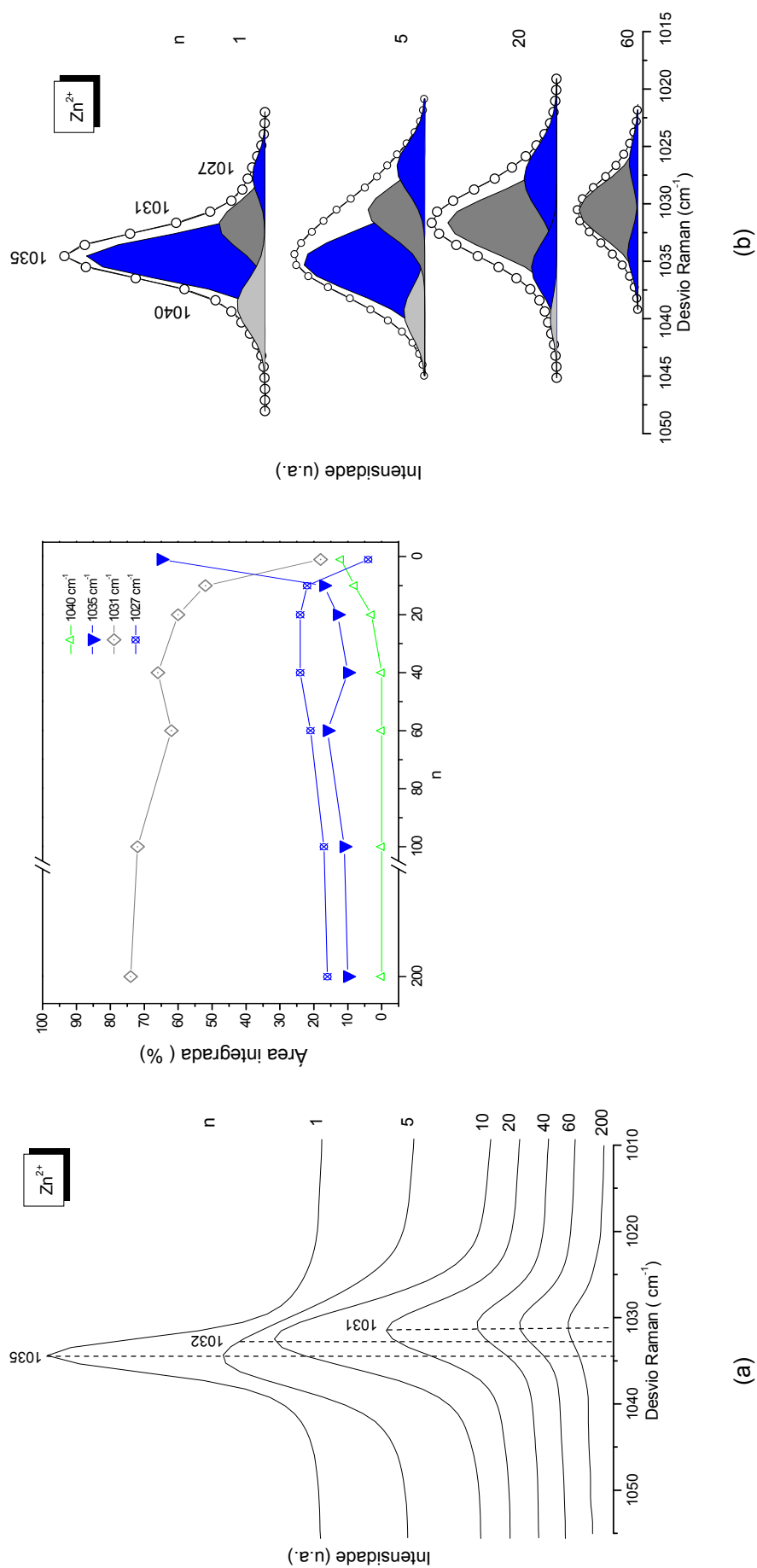


Fig. 4.39 - Espectros de FT-Raman na região ν_{SO_3} de amostras representativas do sistema di-ureasil d-U(2000) $_n$ Zn(CF $_3$ SO $_3$) $_2$ (a) e resultados da desconvolução na mesma região (b). A figura inserida mostra a dependência da área integrada das componentes individuais da mesma região com a concentração de sal.

Região $\nu_a\text{SO}_3$: Para realizar a interpretação da região $\nu_a\text{SO}_3$ dos materiais híbridos di-ureasils dopados com íons Zn^{2+} , foi necessário subtrair o espectro de FT-IR da matriz híbrida ao espectro de FT-IR das amostras com $n \geq 40$. A subtração restringiu-se a este intervalo, porque nas amostras mais concentradas as cadeias sofrem mudanças morfológicas como resultado da sua coordenação aos íons Zn^{2+} (ver secção 4.1.3.3.1).

Os resultados da desconvolução realizada na região $\nu_a\text{SO}_3$ do espectro de FT-IR de amostras representativas do sistema $\text{d-U}(2000)_n\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ são apresentados na Fig. 4.40.

A presença da banda a 1274 cm^{-1} na região $\nu_a\text{SO}_3$ de todos os híbridos di-ureasils dopados com íons Zn^{2+} (Fig. 4.40) confirma a existência de aniões “livres” em toda a gama de concentrações de sal analisada [68,69,79,80].

As bandas observadas a cerca de 1284 e 1263 cm^{-1} são atribuídas a íons CF_3SO_3^- fracamente coordenados localizados em ambientes diferentes [92] (Estruturas A e B do Esquema 4.4).

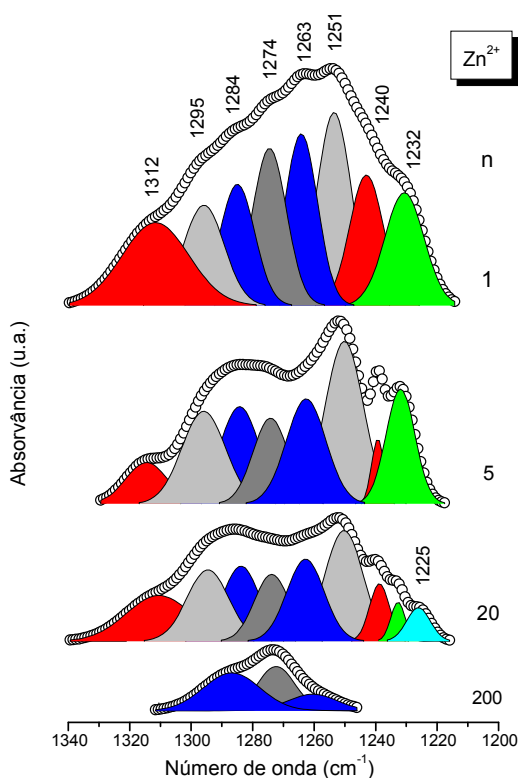


Fig. 4.40 - Espectros de FT-IR na região $\nu_a\text{SO}_3$ (a) e resultados da desconvolução de amostras representativas do sistema di-ureasil $\text{d-U}(2000)_n\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

As bandas a aproximadamente 1312 e 1240 cm^{-1} produzidas pelas amostras com $n \leq 20$ (Fig. 4.40) são devidas à formação de pares iónicos de contacto. A separação observada ($1312-1240 = 72 \text{ cm}^{-1}$) é ligeiramente inferior à reportada para o sistema análogo convencional $\text{POE}_n\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($1320-1239 = 81 \text{ cm}^{-1}$) [68], mas idêntica à detectada em estudos de $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ em soluções de acetonitrilo ($1313-1241 = 72 \text{ cm}^{-1}$) [68]. Os eventos a cerca de 1295 e 1251 cm^{-1} presentes no mesmo intervalo de composições (Fig. 4.40) estão associados à presença de pares iónicos separados pelo nó de ligação ureia [92].

Região $\nu_s\text{CF}_3$: A banda $\nu_s\text{CF}_3$ sofre deslocamentos para números de ondas mais elevados após coordenação com o anião [80,83]. Na região $\nu_s\text{CF}_3$ dos materiais di-ureasils dopados com $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ a banda característica dos iões CF_3SO_3^- não coordenados é apenas detectada a $n = 20$ (Fig. 4.40). A componente situada a 1232 cm^{-1} no espectro de FT-IR das amostras com $n = 20, 5$ e 1 , cuja intensidade aumenta com o conteúdo de sal, é atribuída a aniões coordenados [80,83]. Considerando que o complexo cristalino $\text{POE}/\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ formado no sistema di-ureasil d-U(2000) $_n\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ apresenta o evento $\nu_s\text{CF}_3$ a 1238 cm^{-1} , propomos que a banda a 1240 cm^{-1} observada nos materiais híbridos d-U(2000) $_{20}\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, d-U(2000) $_5\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ e d-U(2000) $_1\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, que se deve a formação de pares iónicos de contacto, também recebe a contribuição do modo $\nu_s\text{CF}_3$ característico do composto cristalino $\text{POE}/\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

4.1.4 Matriz Híbrida di-ureasil dopada com outros sais de lítio

4.1.4.1 Perclorato de lítio

4.1.4.1.1 Análise Estrutural

a) Sistema híbrido di-ureasil d-U(900) $_n\text{LiClO}_4$

Os difractogramas dos di-ureasils d-U(900) $_n\text{LiClO}_4$ reproduzidos na Fig. 4.41 permitem concluir que as amostras com $n = 20$ e 5 são amorfas. O pico característico amorfo largo, de forma Gaussiana, e centrado aproximadamente a 21.4° nestes difractogramas é atribuído à difracção coerente dos domínios siliciosos [9]. Distâncias estruturais unitárias de 4.2 e 4.1 Å, respectivamente, foram obtidas para estes híbridos usando a Lei de Bragg (Equação 2.5). O comprimento de coerência L para o qual a

unidade estrutural sobrevive nestas amostras foi estimado usando a equação de Scherrer modificada (Equação 2.7), tendo-se obtido os valores de 13 e 12 Å, respectivamente.

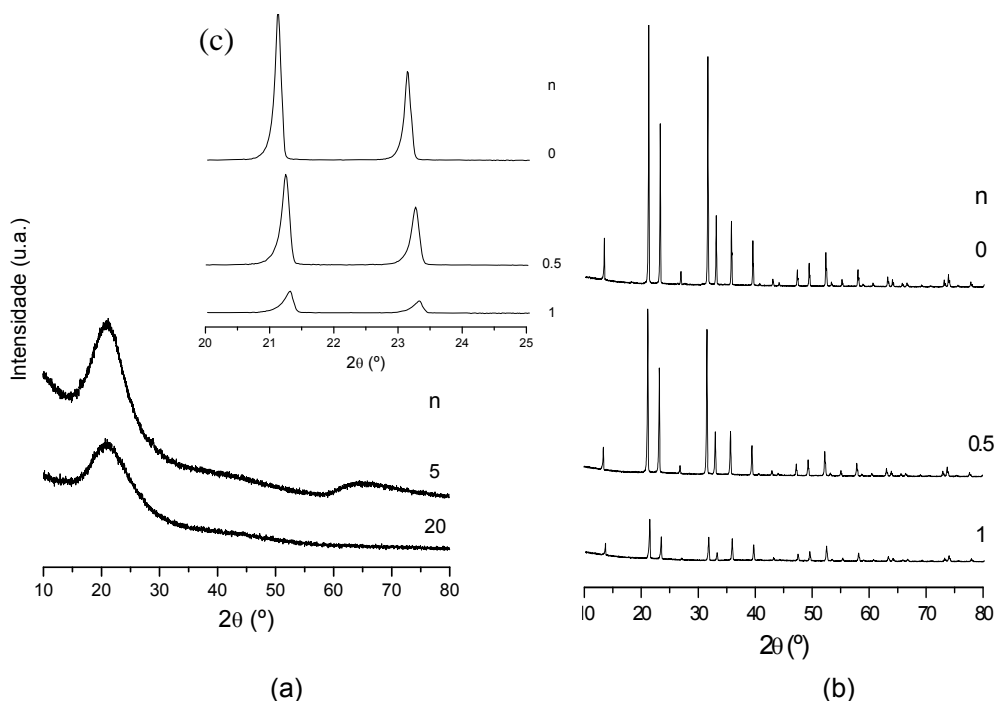


Fig. 4.41 - Difractogramas de XRD de amostras representativas dos materiais di-ureasils $d\text{-U}(900)_n\text{LiClO}_4$: (a) $n \geq 5$; (b) $n \leq 1$; (c) ampliação de (b).

Nos difractogramas de XRD dos xerogéis com $n = 1$ e 0.5 é detectada uma série de picos de Bragg finos, cuja intensidade aumenta com a adição de sal (Fig. 4.41(b)). A Fig. 4.41(c) revela que os picos a baixos ângulos presentes nestes difractogramas e no do sal são assimétricos, evidenciando no lado de menores ângulos uma expansão. Uma possível explicação para a existência desta cauda assimétrica é a ocorrência de um fenómeno de intercrescimento entre sal com diferentes estados de hidratação (i.e., defeito de empilhamento) [95]. De acordo com o refinamento de Rietveld dos resultados de XRD (Powder Cell 2.4) [96] a estrutura é consistente com uma célula hexagonal (P63mc) [97] (Tabela 4.5).

Os parâmetros de célula calculados para as amostras secas e não-secas são apresentados na Tabela 4.6. Após secagem, os parâmetros de célula do sal e do ormolito com $n = 0.5$ diminuem, observando-se um aumento para o ormolito com $n = 1$. Os tamanhos das cristalites, calculados através do refinamento Rietveld Powder Cell, encontram-se num intervalo de 120 a 150 nm.

Tabela 4.5 – Parâmetros cristalográficos e estruturais do sal $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Parâmetros da célula					
Sistema cristalográfico		hexagonal			
Grupo espacial		P63mc (186)			
Dimensões da célula unitária		a (Å)= 7.7130	α (°)= 90.000		
		b (Å) = 7.7130	β (°) = 90.000		
		c (Å) = 5.4443	γ (°) = 120.000		
	Posições atômicas				
	x	y	z	OCC	β (térmico)
Li	0.0000	0.0000	0.7500	1.0000	0
Cl	0.3333	0.6667	1.0000	1.0000	0
O1	0.3333	0.6667	0.2510	1.0000	0
O2	0.5653	0.4347	0.4080	1.0000	0
Água 1	0.8800	0.1200	0.9867	1.0000	0.5000

Tabela 4.6 – Parâmetros de célula hexagonal das amostras di-ureasils sem e com secagem

n	Sem secagem		Com secagem	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
0	7.720	5.449	7.705	5.439
0.5	7.713	5.443	7.709	5.442
1	7.714	5.445	7.725	5.456

A necessidade de se afectar a secagem dos materiais antes de se realizarem as medições de XRD, uma vez que este procedimento altera os parâmetros da célula, motivou o estudo do sal por DSC e ATG. A curva de DSC do sal utilizado representada na Fig. 4.42 exibe dois picos endotérmicos: um pico forte com início a 93 °C e um pico largo multicomponente, com início a aproximadamente 125 °C.

A análise quantitativa da curva de ATG correspondente, também apresentada na Fig. 4.42, permite concluir que os eventos anteriores correspondem, respectivamente, à perda de duas e de uma moléculas de água provenientes da esfera de coordenação do catião. Esta evidência indica que, após a manipulação do sal ao ar, o sal perclorato usado neste trabalho (adquirido no estado anidro) contém três moléculas de hidratação. Estes resultados confirmam que apenas a secagem a temperaturas elevadas origina um sal anidro. Isto explica porque é que nos estudos espectroscópicos levados a cabo por Chabanel et al. [98], o sal LiClO_4 utilizado foi seco durante 6h sob vácuo e posteriormente submetido a secagem a 300 °C.

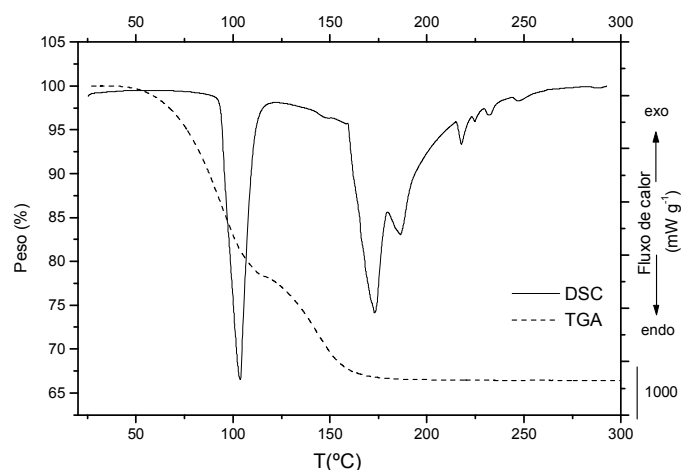


Fig. 4.42 - Curva de ATG (eixo esquerdo) e DSC (eixo direito) de $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

A imagem da estrutura do sal puro, deduzida a partir do software Jmol [99] com base nos dados da Tabela 4.5, mostra que no sal $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ os íons Li^+ , os quais se encontram alinhados ao longo do eixo-c, estão localizados no interior de canais regulares de forma hexagonal formados pelas moléculas de água (Fig. 4.43(a)). A Fig. 4.43(a) permite concluir que os canais de água estão por sua vez situados no interior e canais de tipo hexagonal compostos por tetraedros de ClO_4^- exibindo uma sequência de empacotamento ABAB (planos A compostos apenas por átomos de oxigênio e planos B incluindo os íons Cl^-) (Fig. 4.43(b)).

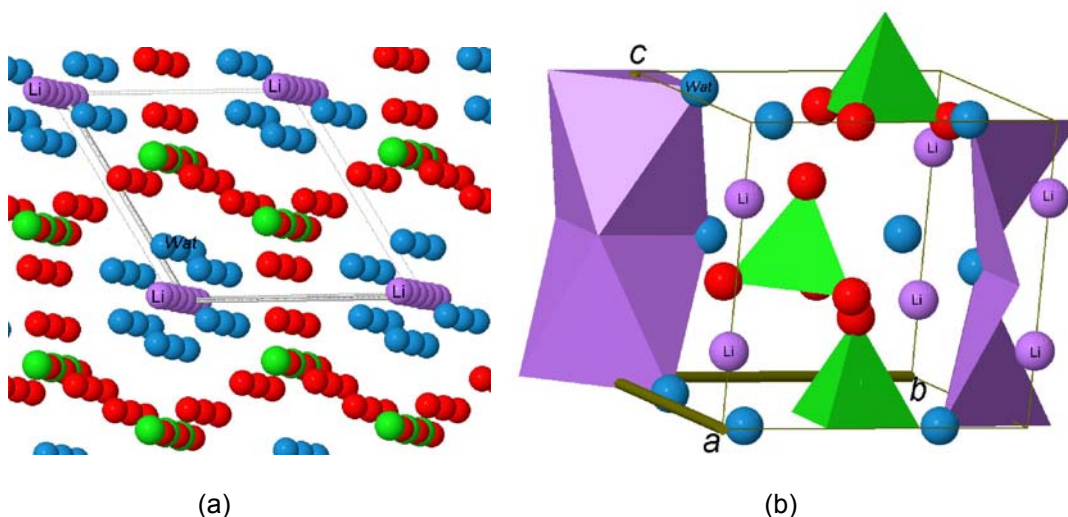


Fig. 4.43

b) Sistema híbrido di-ureasil d-U(2000)_nLiClO₄

Os difractogramas dos di-ureasils $\text{d-U}(2000)_n\text{LiClO}_4$ com $n \geq 5$ apresentados na Fig. 4.44 permitem concluir que as amostras são totalmente amorfas. O pico

característico amorfo e largo, de forma Gaussiana e centrado a aproximadamente 21.4° nestes difractogramas, é atribuído à difracção coerente dos domínios siliciosos [9]. Distâncias para as unidades estruturais de 4.2 \AA foram obtidas para estes híbridos utilizando a Lei de Bragg (Equação 2.5). O comprimento de coerência L para o qual a unidade estrutural sobrevive nas amostras $n = 10$ e 5 foi estimado usando a equação de Scherrer modificada (Esquema 2.7), tendo-se obtido valores no intervalo $10 - 9 \text{ \AA}$.

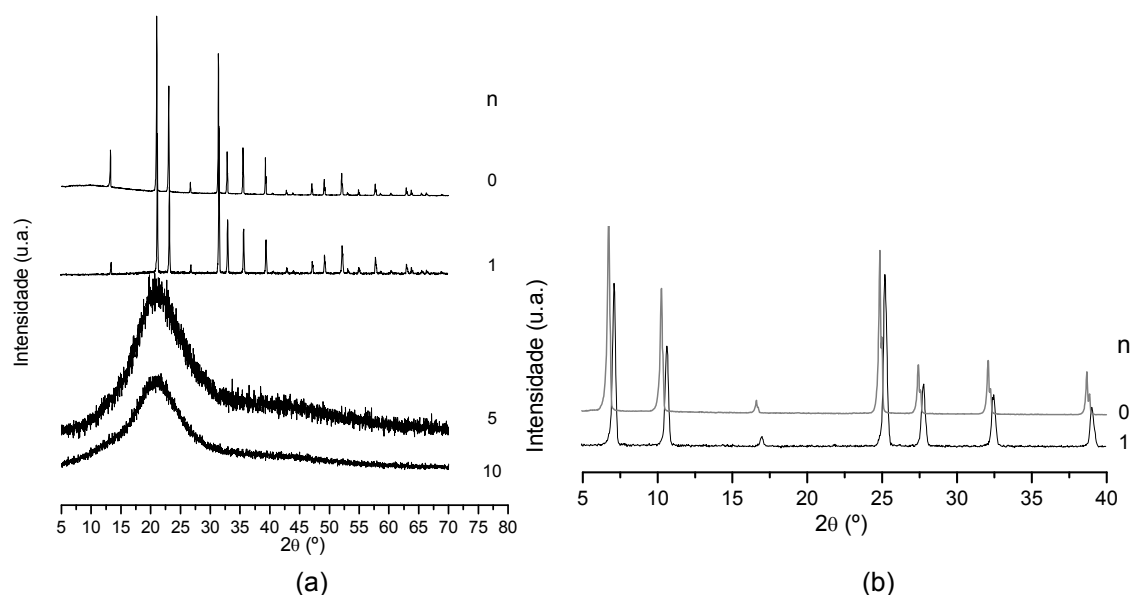


Fig. 4.44 - Difractogramas de amostras representativas dos materiais di-ureasils $d-U(2000)_nLiClO_4$ (a), ampliação dos difractogramas das amostras $d-U(2000)_nLiClO_4$ com $n = 1$ e 0 .

No difractograma do xerogel com $n = 1$ é detectada uma série de picos finos (Fig. 4.44). A análise da Fig. 4.44(b) revela que os picos desta amostra e do sal são assimétricos, exibindo expansão no lado dos baixos ângulos, situação esta semelhante à detectada no sistema $d-U(900)_nLiClO_4$ (ver secção 4.1.4.1.1)

4.1.4.1.2 Análise do ambiente catiónico/aniónico

Na presente secção é apresentada a interpretação dos dados espectroscópicos obtidos com as redes híbridas di-ureasils $d-U(2000)$ e $d-U(900)$ dopadas com $LiClO_4$, de modo a examinar as interacções catião/anião, catião/POE e catião/nó de ligação ureia. Estas amostras foram sintetizadas em colaboração com a Dra. Paula Barbosa,

aluna de doutoramento do Departamento de Química da Universidade do Minho [100,101].

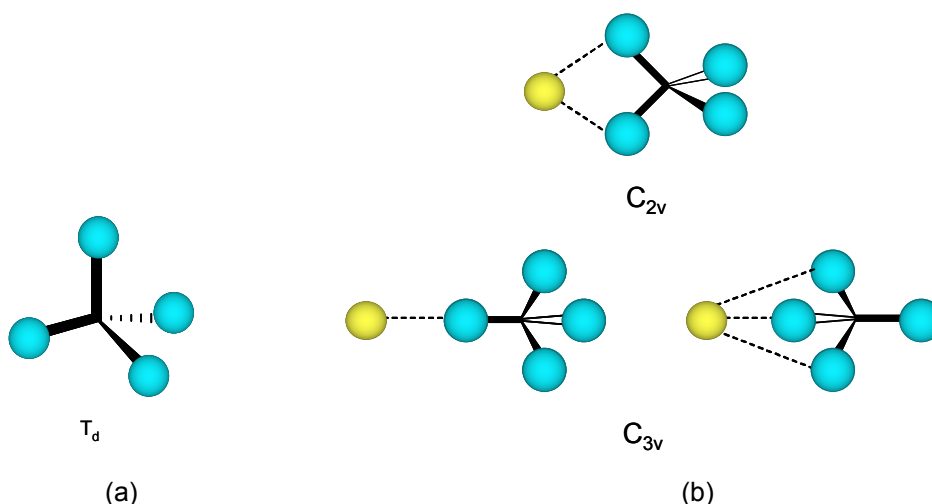
É de referir que, tal como o ião CF_3SO_3^- , o ião ClO_4^- é considerado uma boa sonda iónica, uma vez que permite a avaliação da associação iónica.

4.1.4.1.2.1 Interação catião/anião

O anião “livre” ClO_4^- adopta uma simetria tetraédrica (T_d) e tem nove graus de liberdade de vibração distribuídos segundo quatro modos: $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$, $\nu_3(T_2)$ e $\nu_4(T_2)$ [102,103]. Destes modos, $\nu_1(A_1)$ e $\nu_2(E)$ são inactivos no IR. Com base em estudos dos espectros de IR do anião em diferentes solventes, foram deduzidos os seguintes números de onda para o ião ClO_4^- “livre”: $\nu_1(A_1) = 931 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(T_2) = 1100 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_4(T_2) = 624 \text{ cm}^{-1}$. O número de onda médio de 458 cm^{-1} foi obtido para o modo $\nu_2(E)$ no espectro de Raman [102]. O abaixamento da simetria local à volta do anião ClO_4^- resultante da interacção com um catião, origina a separação das bandas correspondentes a modos vibracionais degenerados e o deslocamento das bandas correspondentes a vibrações não-degeneradas. Além disso, os modos $\nu_1(A_1)$ e $\nu_2(E)$ proibidos no IR tornam-se activos. A magnitude da separação e o deslocamento da frequência dependem da força da associação iónica.

A associação de um ou três dos átomos de oxigénio do ClO_4^- com o catião (coordenação monos ou tridentada, respectivamente) baixa a simetria do anião para C_{3v} (Tabela 4.7). Por sua vez, a associação do catião com dois átomos de oxigénio do anião ClO_4^- (coordenação bidentada) reduz a simetria a C_{2v} (Tabela 4.7). A configuração bidentada do anião ClO_4^- pode ser reconhecida pela separação da vibração duplamente degenerada ν_2 em duas bandas (A_1 e A_2) [104] no espectro de Raman e pela separação das vibrações triplamente degeneradas ν_3 e ν_4 em três componentes (A_1 , B_1 e B_2) nos espectros de IR e de Raman (Tabela 4.7). As configurações mono- e tridentadas manifestam-se através da separação das vibrações triplamente degeneradas ν_3 e ν_4 em duas componentes (A_1 e E) nos espectros de IR e de Raman (Tabela 4.7).

Aceita-se que a simetria de anião ClO_4^- se reduz a C_{3v} quando o anião forma pares iónicos de contacto com catião (exemplo, $\text{Li}^+ \cdots \text{ClO}_4^-$) e a C_{2v} no dímero (exemplo $\text{Li}_2(\text{ClO}_4)_2$) [105].



Esquema 4.5 – Representação do anião ClO_4^- “livre” (a) e das configurações correspondentes à coordenação dos íons Li^+ ao anião ClO_4^- (b). A azul átomos de oxigênio e a amarelo os cátions.

Na discussão, que se segue, analisaremos separadamente a assinatura dos modos ν_1 , ν_2 e ν_4 dos sistemas $\text{d-U}(900)_n\text{LiClO}_4$ e $\text{d-U}(2000)_n\text{LiClO}_4$.

Tabela 4.7 - Correlação entre os modos vibracionais do ClO_4^- em ambientes com abaixamento de simetria (activo: IR- infravermelho; R –Raman). [98]

Simetria	$\nu_1(\text{A}_1)$	$\nu_2(\text{E})$	$\nu_3, \nu_4 (\text{T}_2)$
T_d	$\text{A}_1(\text{R})$	$\text{E}(\text{R})$	$\text{T}_2(\text{IR}, \text{R})$
C_{3v}	$\text{A}_1(\text{IR}, \text{R})$	$\text{E}(\text{IR}, \text{R})$	$\text{A}_1(\text{IR}, \text{R}) + \text{E}(\text{IR}, \text{R})$
C_{2v}	$\text{A}_1(\text{IR}, \text{R})$	$\text{A}_1(\text{IR}, \text{R}) + \text{A}_2(\text{R})$	$\text{A}_1(\text{IR}, \text{R}) + \text{B}_1(\text{IR}, \text{R}) + \text{B}_2(\text{IR}, \text{R})$

Região $\nu_1\text{ClO}_4$: A vibração de *stretching* simétrica não-degenerada do grupo ClO_4^- “livre” ($\nu_1\text{ClO}_4$) no espectro de FT-Raman está localizada à volta de $930 - 933 \text{ cm}^{-1}$ [105,106,107,108,109,110,111,112]. Após coordenação, a banda $\nu_1\text{ClO}_4$ sofre um deslocamento para números de onda mais elevados [105-112].

a) Sistema híbrido di-ureasil $\text{d-U}(900)_n\text{LiClO}_4$

Os espectros de FT-Raman de amostras representativas do sistema híbrido $\text{d-U}(900)_n\text{LiClO}_4$ na região $\nu_1\text{ClO}_4$ e os resultados da desconvolução realizada na mesma região são exibidos nas Figs. 4.45(a) e 4.45(b), respectivamente. A variação

da fracção da área integrada das componentes individuais com a composição de sal é resumida na Tabela 4.8 e representada no gráfico da Fig. 4.46.

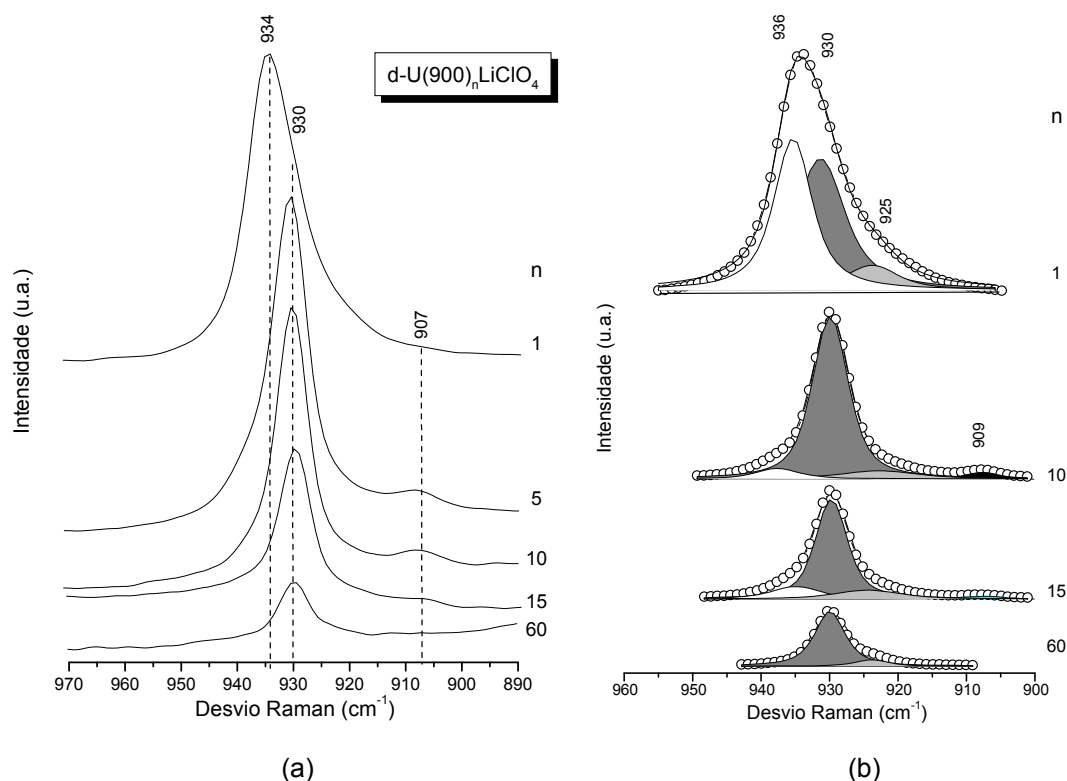


Fig. 4.45- Espectros de FT-Raman na região ν_1ClO_4 de amostras representativas do sistema di-ureasil $d-U(900)_nLiClO_4$ (a) e resultados da desconvolução realizada na mesma região (b).

Os espectros de FT-Raman na região ν_1ClO_4 de amostras representativas do sistema híbrido $d-U(900)_nLiClO_4$ com $n \geq 60$ foram decompostos em três componentes (Fig. 4.45(b) e Tabela 4.8): uma banda a 930 cm⁻¹ e dois ombros a cerca de 925 e 909 cm⁻¹. A amostra $d-U(900)_{15}LiClO_4$ exibe uma nova componente a 936 cm⁻¹. A região ν_1ClO_4 do espectro de FT-Raman da amostra mais concentrada com $n = 1$ foi resolvida em três componentes a aproximadamente 936, 930 e 925 cm⁻¹ (Fig. 4.45(b) e Tabela 4.8).

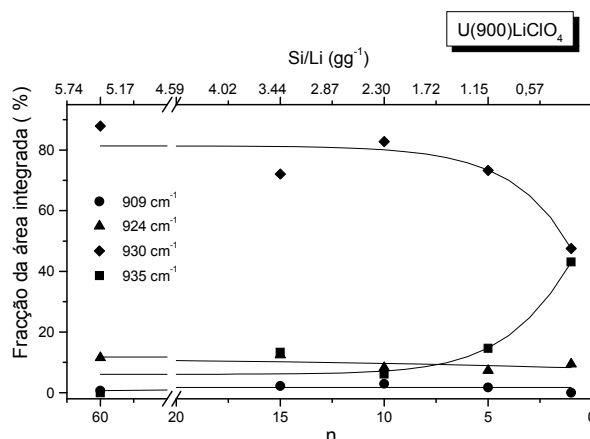


Fig. 4.46 - Dependência fracção da área integrada das componentes isoladas na banda $\nu_1\text{ClO}_4$ de FT-Raman com a composição de sal (n) do sistema di-ureasil d-U(900) $_n$ LiClO $_4$.

b) Sistema híbrido di-ureasil d-U(2000) $_n$ LiClO $_4$

Os espectros de FT-Raman na região $\nu_1\text{ClO}_4$ de amostras representativas do sistema híbrido d-U(2000) dopado com LiClO $_4$ são reproduzidos na Fig. 4.47(a). Os resultados da desconvolução realizada nesta região são apresentados nas Figs. 4.47(b) e 4.47(c). A variação da fracção da área integrada das componentes isoladas com a composição de sal é colectada na Tabela 4.8 e representada no gráfico da Fig. 4.48.

A análise da Fig. 4.47(a) permite constatar que nos sistemas híbridos d-U(2000) $_n$ LiClO $_4$ com $n > 5$ o máximo de intensidade dos espectros de FT-Raman na região $\nu_1\text{ClO}_4$ está centrado a 930 cm^{-1} . Com o aumento da quantidade de sal ($n = 1$ e 0.5) o máximo de intensidade desta banda desloca-se para 935 cm^{-1} .

Os espectros de FT-Raman na região $\nu_1\text{ClO}_4$ do sistema d-U(2000) dopado com LiClO $_4$ e $n = 40$ foram decompostos em três componentes: duas bandas a cerca de 930 e 910 cm^{-1} e um ombro a 925 cm^{-1} (Fig. 4.47(b)). No intervalo de concentrações de sal de $25 \geq n \geq 5$ detecta-se uma nova componente a 936 cm^{-1} (Figs. 4.48(b) e 4.48(c)). A $n \geq 5$ a intensidade relativa das componentes anteriores mantém-se praticamente constante (Fig. 4.47(b) e Tabela 4.8). Na região $\nu_1\text{ClO}_4$ dos espectros de FT-Raman dos di-ureasils mais concentrados analisados ($n = 1$ e 0.5) a banda a 936 cm^{-1} torna-se o evento mais intenso desta região (Fig. 4.47(c) e Tabela 4.8). Por último, a $n = 0.5$ observa-se a presença de uma nova banda a 941 cm^{-1} (Fig. 4.47(c) e Tabela 4.8).

Tabela 4.8 – Dependência da fração da área integrada (%) das componentes (cm^{-1}) das regiões $\nu_1\text{ClO}_4$, $\nu_2\text{ClO}_4$ e $\nu_4\text{ClO}_4$ dos espectros de FT-Raman com a composição de sal dos sistemas híbridos di-ureais d-U(900) $_n$ LiClO $_4$ e d-(2000) $_n$ LiClO $_4$.

Modo ClO ₄ ⁻	Rede híbrida																								Atribuição
	d-U(900)												d-U(2000)												
	n																								
	60		15		10		5		1		40		25		10		5		1		0.5				
	ν	A	ν	A	ν	A	ν	A	ν	A	ν	A	ν	A	ν	A	ν	A	ν	A	ν	A			
											-	-			-	-	-	-	-	-	941	7.2			
-		-	935	13.3	936	6.2	935	14.7	935	43.1	-	-	935	6.22	935	7.1	935	20.8	936	44.2	935	45.7			
930	87.9	930	72.1	930	82.7	930	73.3	930	47.5	931	47.5	930	74.5	930	74.9	930	75.9	931	57.2	932	44.3	931	29.0		
924	11.5	925	12.4	923	8.2	923	7.3	923	9.4	925	9.4	924	17.8	924	12.0	924	10.0	925	14.3	924	11.4	925	18.1		
912	0.66	909	2.2	909	2.9	909	1.7	-	-	-	-	909	7.7	909	6.9	909	7.1	910	7.65	-	-	-	-		
-	-	-	-	-	-	-	-	-	639	18.4	-	-	-	-	-	-	-	-	638	26.1	639	28.0			
		630	2.8	630	6.6	628	21.0	632	40.9	632	40.9	-	-	-	-	634	4.2	-	632	39.4	630	37.0			
		623	97.2	623	93.4	623	79.0	623	40.7	623	40.7	623	100	623	100	623	95.8	-	624	34.5	623	35.0			
-	-	-	-	-	463	26.3	465	18.5	463	53.3	466	6.8	462	40.6	463	21.1	465	17.5	457	19.1	-	-			
-	-	-	-	-	457	60.8	458	54.7	460	37.7	459	59.0	458	45.9	457	52.4	458	50.7	462	47.9	-	-			
-	-	-	-	-	451	12.9	454	26.7	454	9.8	454	34.0	454	40.6	454	26.5	454	31.7	464	33.0	-	-			

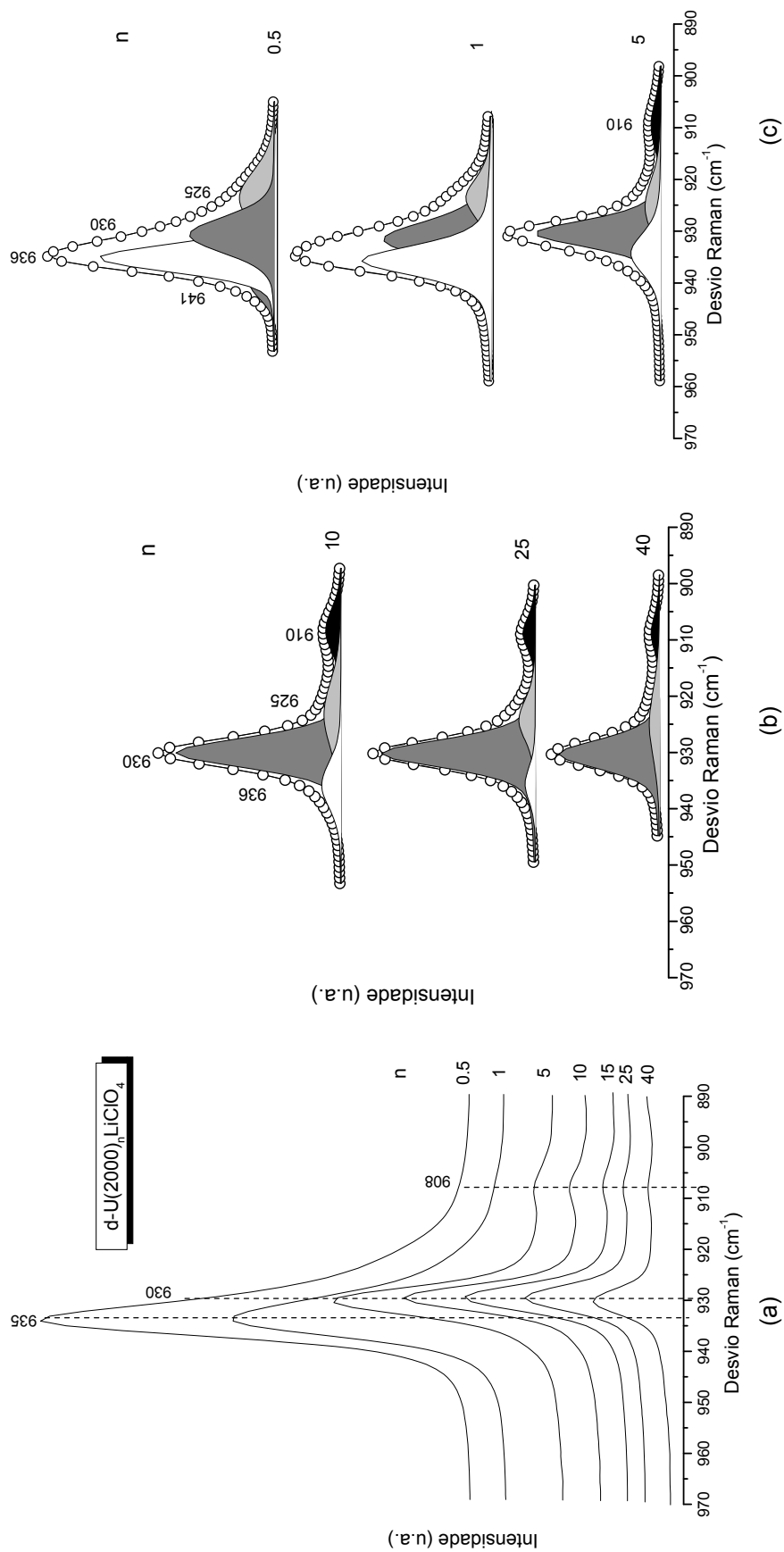


Fig. 4.47 - Espectros de FT-Raman na região $\nu_1(ClO_4)$ de amostras representativas do sistema híbrido $d-U(2000)_nLiClO_4$ (a) e resultados da desconvolução realizada na mesma região (b) e (c).

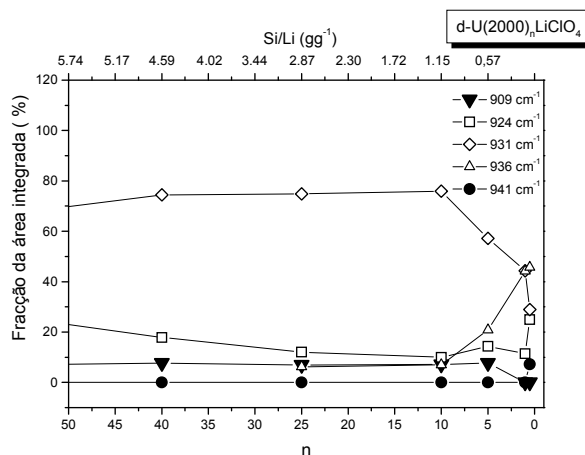


Fig. 4.48 - Dependência da fração da área integrada das componentes isoladas na região $\nu_1\text{ClO}_4$ do FT-Raman do sistema di-ureasil $\text{d-U}(2000)_n\text{LiClO}_4$ com a composição n .

A banda a 930 cm^{-1} , que permanece na mesma posição em todos os espectros de FT-Raman independentemente das concentração de sal, é atribuída a iões ClO_4^- “livres” [105-112]. Com base na atribuição proposta na literatura [98,106,109,110], o evento fraco a 910 cm^{-1} observado nos espectros de FT-Raman dos sistemas di-ureasils $\text{d-U}(2000)$ e $\text{d-U}(900)$ dopados com iões de Li^+ e $n \geq 5$ é associado com o primeiro harmónico do modo de deformação $\nu_2(\text{E})$ do ião ClO_4^- ($2\nu_2\text{ClO}_4$), cuja intensidade é aumentada em virtude de pré-ressonância de Fermi com o modo fundamental $\nu_1\text{ClO}_4$. A banda a 936 cm^{-1} detectada nas amostras com $n \leq 15/25$ nos sistemas híbridos $\text{d-U}(900)/\text{d-U}(2000)$ é atribuída a pares iónicos de contacto coordenados segundo uma configuração monodentada ($\text{Li}^+-\text{ClO}_4^-$) (simetria C_{3v}) [98,106,109,110,111,112] (Esquema 4.5). A presença desta banda significa que um ião Li^+ se encontra directamente coordenado a um átomo de oxigénio do perclorato [106-112]. A componente que aparece a 941 cm^{-1} no espectro de FT-Raman da amostra com $n = 0.5$ no sistema híbrido $\text{d-U}(2000)$ indica a presença de agregados iónicos ordenados [107,110]. De acordo com Chabanel et al. [98], o ombro a 925 cm^{-1} pode estar relacionado com a presença de espécies C_{2v} (Esquema 4.5(b)). Não existe indicação da formação de espécies dimerizadas ou de agregados superiores aos dímeros (948 e 961 cm^{-1} , respectivamente [98]).

O gráfico do sistema híbrido $\text{d-U}(900)_n\text{LiClO}_4$ na região $\nu_1\text{ClO}_4$ apresentado na Fig. 4.46 demonstra que a intensidade relativa das três componentes detectadas nos espectros de FT-Raman da região $\nu_1\text{ClO}_4$ permanece praticamente inalterada nos

materiais xerogéis com $60 \geq n \geq 5$. Após adição de mais sal ($n = 1$) a concentração de íões ClO_4^- monodentados aumenta significativamente, observando-se em simultâneo uma redução da proporção de dos aniões “livres” (Fig. 4.46).

O gráfico da Fig. 4.48 demonstra que a concentração de íões ClO_4^- “livres” permanece praticamente constante nos materiais xerogéis com $40 \geq n \geq 10$. Este resultado está de acordo com o facto de que a condutividade iónica nesta gama de composições de sal permanece essencialmente a mesma. Nas amostras do sistema $\text{d-U(2000)}_n\text{LiClO}_4$ com $n < 10$ é observada uma elevada tendência para a associação iónica, a qual ocorre à custa da redução da concentração de íões “livres” (Fig. 4.48). Estes resultados são consistentes com a diminuição significativa da condutividade iónica [101].

Região $\nu_2\text{ClO}_4$: O modo de deformação duplamente degenerado do ião ClO_4^- ($\nu_2\text{ClO}_4$) no espectro de FT-Raman está localizado a aproximadamente 458 cm^{-1} [113,114,115].

a) Sistema híbrido di-ureasil $\text{d-U(900)}_n\text{LiClO}_4$

Os espectros de FT-Raman na região $\nu_2\text{ClO}_4$ do sistema híbrido $\text{d-U(900)}_n\text{LiClO}_4$ são reproduzidos na Fig. 4.49(a). Os resultados da desconvolução realizada nesta região de amostras representativas são apresentados na Fig. 4.49(b). A variação da fracção da área integrada das componentes isoladas com a composição de sal encontra-se resumida na Tabela 4.8.

Os espectros de FT-Raman na região $\nu_2\text{ClO}_4$ dos materiais dopados com $n = 10$ e 5 foram decompostos em três componentes (Fig. 4.49(b) e Tabela 4.8): uma banda a 460 cm^{-1} e dois ombros a cerca de 465 e 453 cm^{-1} . A região $\nu_2\text{ClO}_4$ do espectro de FT-Raman do di-ureasil com $n = 1$ foi também decomposta em três componentes (Fig. 4.49(b) e Tabela 4.8). No entanto, no último caso o evento a 465 cm^{-1} domina nesta região, seguido da banda a 460 cm^{-1} e finalmente a banda a 453 cm^{-1} (Fig. 4.49(b) e Tabela 4.8).

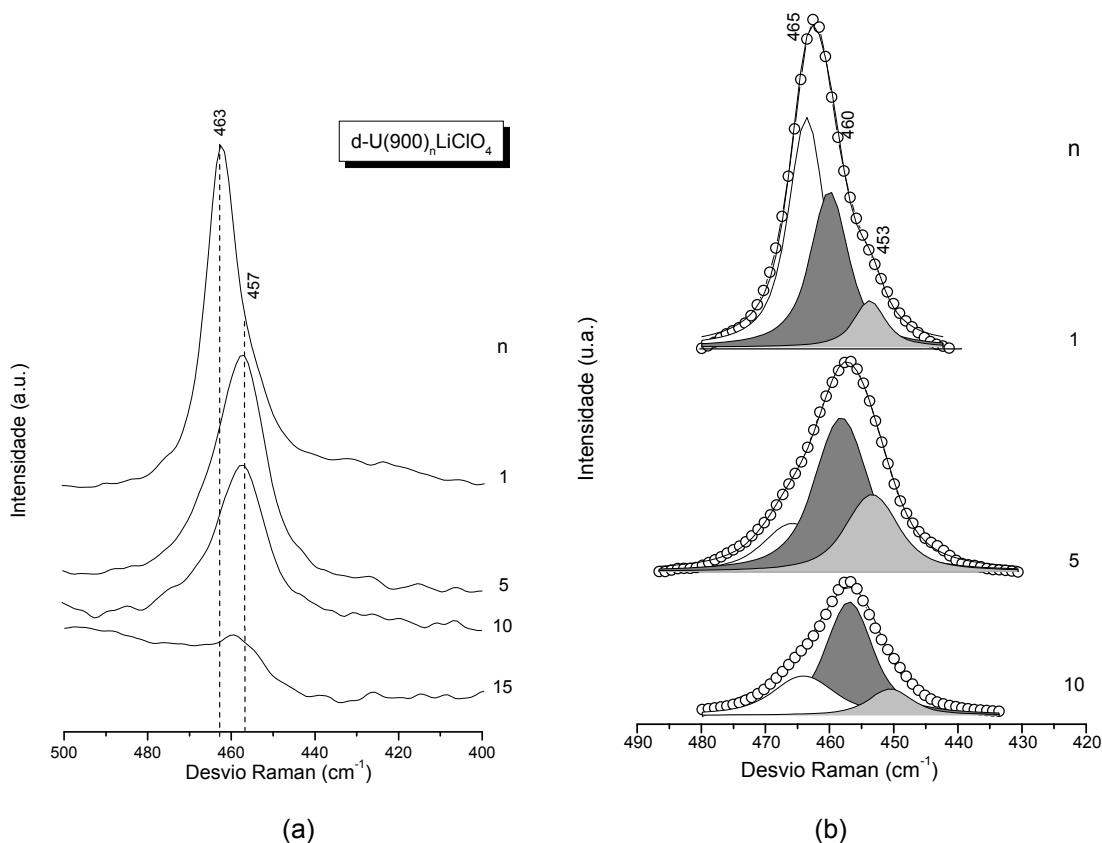


Fig. 4.49 - Espectros de FT-Raman na região ν_2ClO_4 de amostras representativas do sistema di-ureasil $d-U(900)_nLiClO_4$ (a) e resultados da desconvolução realizada na mesma região (b).

b) Sistema híbrido di-ureasil $d-U(2000)_nLiClO_4$

Os espectros de FT-Raman na região ν_2ClO_4 do sistema híbrido $d-U(2000)_nLiClO_4$ são reproduzidos na Fig. 4.50(a). Os resultados da desconvolução realizada nesta região para amostras representativas são apresentados na Fig. 4.50(b). A variação da fracção da área integrada das componentes isoladas nesta região está colectada na Tabela 4.8.

A região ν_2ClO_4 dos espectros de FT-Raman de amostras representativas do sistema $d-U(2000)_nLiClO_4$ com $n \geq 1$ foi decomposta em três componentes (Fig. 4.50(b) e Tabela 4.8): uma banda a 460 cm^{-1} e dois ombros a cerca de 465 e 453 cm^{-1} . O ombro a 453 cm^{-1} aumenta de intensidade com o aumento da composição de sal ($n = 5$). Os eventos a aproximadamente 465 e 460 cm^{-1} detectados no espectro de FT-Raman da região ν_2ClO_4 da amostra híbrida $n = 1$ apresentam a mesma intensidade, sendo os mais fortes deste intervalo de números de onda (Fig. 4.50(b). e Tabela 4.8).

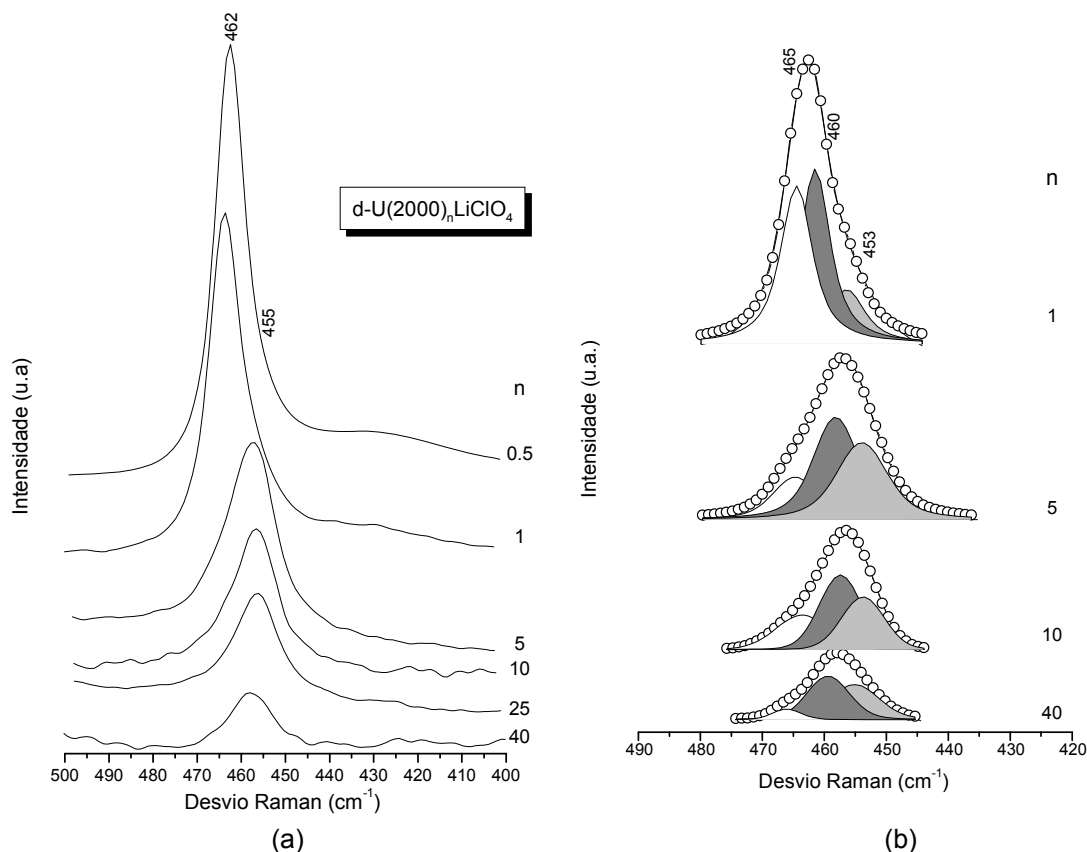


Fig. 4.50 - Espectros de FT-Raman na região ν_2ClO_4 de amostras representativas do sistema di-ureasils $d-U(2000)_nLiClO_4$ (a) e resultados da desconvolução realizada na mesma região (b).

A banda a 460 cm^{-1} é atribuída a iões ClO_4^- “livres”. A existência de duas bandas adicionais suporta a ocorrência de simetria C_{2v} , i.e., observa-se a presença de associações de contacto bidentado entre Li^+ e ClO_4^- [98]. Por conseguinte, as componentes a 465 e a 453 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, aos modos $\nu_2(A_1)$ e $\nu_2(A_2)$ [98].

Regiões ν_3ClO_4 e νCOC : O modo de *stretching* assimétrico triplamente degenerado do ião ClO_4^- (ν_3ClO_4) sobrepõe-se ao modo νCOC . Deste modo, iremos analisar estas duas regiões em conjunto.

Os espectros de FT-IR na região ν_3ClO_4 e na região νCOC dos sistemas híbridos $d-U(900)_nLiClO_4$ e $d-U(2000)_nLiClO_4$ são apresentados nas Figs. 4.51(a) e 4.51(b), respectivamente.

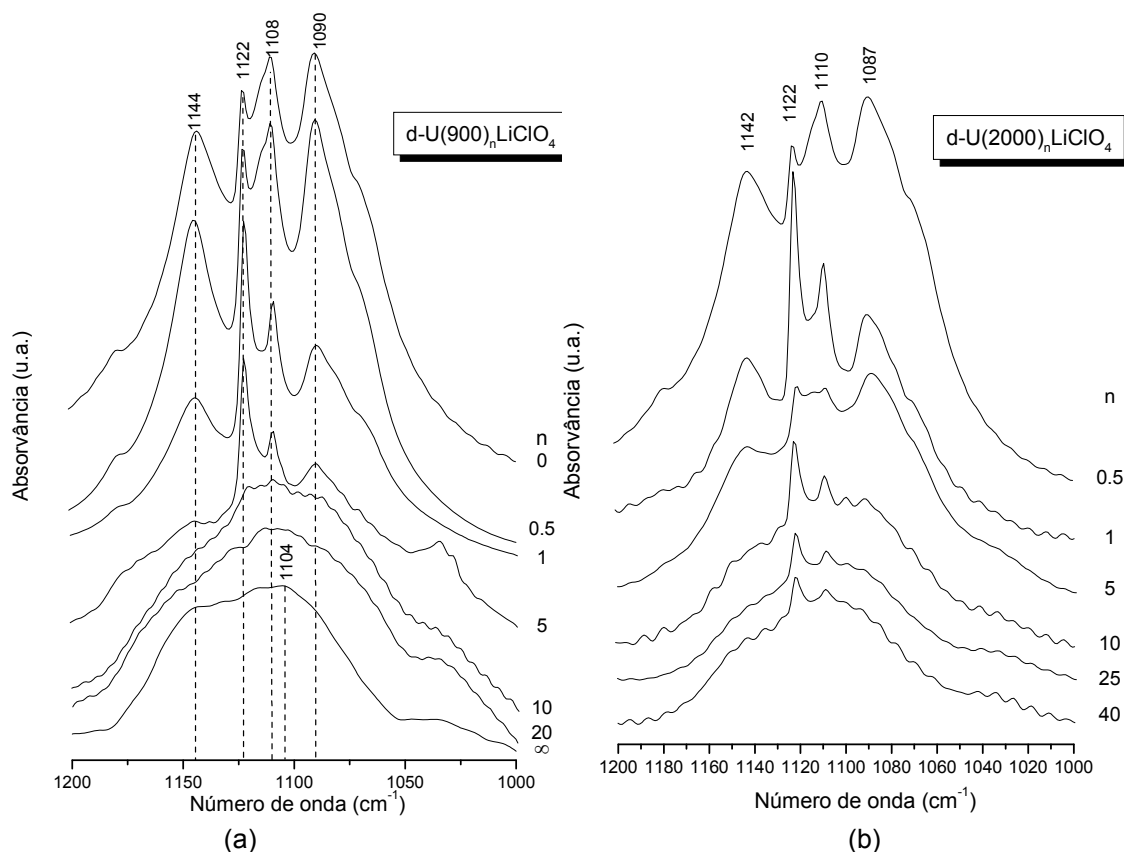


Fig. 4.51 - Espectros de FT-IR nas regiões $\nu_3\text{ClO}_4$ e νCOC de amostras representativas dos sistemas híbridos di-ureais $\text{d-U}(900)_n\text{LiClO}_4$ (a) e $\text{d-U}(2000)_n\text{LiClO}_4$ (b).

a) Sistema híbrido di-ureasil $\text{d-U}(900)_n\text{LiClO}_4$

O espectro de FT-IR da matriz híbrida $\text{d-U}(900)$ no intervalo espectral $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ exibe uma banda forte a 1110 cm^{-1} e um ombro a 1145 cm^{-1} (Fig. 4.51(a)) [75]. Estes eventos são atribuídos ao modo vibracional νCOC e à vibração acoplada dos modos νCOC e rCH_2 , respectivamente, e são característicos de cadeias poliéter amorfas e não complexadas [59,60]. Como a intensidade e a frequência de ambos os eventos permanecem praticamente inalteradas nas amostras com $n \geq 20$, concluímos que neste intervalo de composições de sal os átomos de oxigênio das cadeias poliméricas não participam na coordenação dos íons Li^+ e que as cadeias permanecem amorfas. Com o aumento da concentração de sal ($n = 5$) observa-se a presença de quatro bandas (Fig. 4.51(a)): dois eventos intensos a cerca de 1122 e 1108 cm^{-1} e duas bandas bem definidas e largas a aproximadamente 1144 e 1090 cm^{-1} . A Fig. 4.51(a) demonstra que a subsequente adição de sal ($n = 1$) origina o crescimento das bandas a aproximadamente 1144 , 1108 e 1090 cm^{-1} .

b) Sistema híbrido di-ureasil d-U(2000)_nLiClO₄

O perfil da banda dos espectros de FT-IR do sistema híbrido d-U(2000)_nLiClO₄ (Fig. 4.51(b)) no intervalo espectral 1200-1000 cm⁻¹ é diferente do da matriz d-U(2000) (Fig. 4.20), o que permite concluir que no intervalo de composições de sal $n \leq 40$, os átomos de oxigênio das cadeias poliméricas participam na coordenação dos íons Li⁺. No entanto, as alterações mais drásticas detectadas nesta região são observadas a $n = 1$ e 0.5. No espectro de FT-IR da amostra d-U(2000)₄₀LiClO₄ observa-se a presença de duas bandas, bem definidas e fracas a cerca de 1122 e 1110 cm⁻¹ (Fig. 4.51(b)). Com o aumento da concentração de sal a intensidade destas duas bandas aumenta. A $n = 5$ são detectadas mais duas bandas a aproximadamente 1142 e 1087 cm⁻¹, tornando-se estas mais intensas e melhor definidas com o aumento de concentração de sal ($n = 1$ e 0.5).

O levantamento da tripla degenerescência do modo $\nu_3\text{ClO}_4$ em três componentes sugere fortemente que o ambiente local do ClO_4^- deve ser C_{2v} [98]. A diferença entre as frequências das componentes mais separadas da região $\nu_3\text{ClO}_4$ (1144/1142 – 1092/1087 = 52/55 cm⁻¹) dos sistemas híbridos d-U(900)_nLiClO₄/d-U(2000)_nLiClO₄ é da mesma ordem de grandeza que a observada nos estudos com percloratos sólidos de metais alcalinos [98], mas consideravelmente inferior ao valor reportado para matrizes de argon (226 cm⁻¹) [116]. A banda a 1122 cm⁻¹ pode ser tentativamente atribuída à presença de íons coordenados ClO_4^- em configuração C_{3v} [98]. As bandas a aproximadamente 1144/1142, 1122 e 1108/1110 cm⁻¹ são características da vibração $\nu_3(\text{T}_2)$ do sal puro cristalino [98].

Região $\nu_4\text{ClO}_4$: O modo vibracional de deformação triplamente degenerado do íon ClO_4^- ($\nu_4\text{ClO}_4$) está localizado a cerca de 623 cm⁻¹.

a) Sistema híbrido di-ureasil d-U(900)_nLiClO₄

Os espectros de FT-IR e de FT-Raman na região $\nu_4\text{ClO}_4$ de amostras representativas do sistema híbrido d-U(900)_nLiClO₄ são reproduzidos, respectivamente, nas Figs. 4.52(a) e 4.53(a). Os resultados da desconvolução realizada com os espectros de FT-IR e de FT-Raman nesta região espectral para amostras representativas são apresentados nas Figs. 4.52(b) e 4.53(b), respectivamente. A variação da fracção da área integrada das componentes individuais dos espectros FT-Raman/FT-IR com a composição é apresentada na Tabela 4.8/Tabela 4.9.

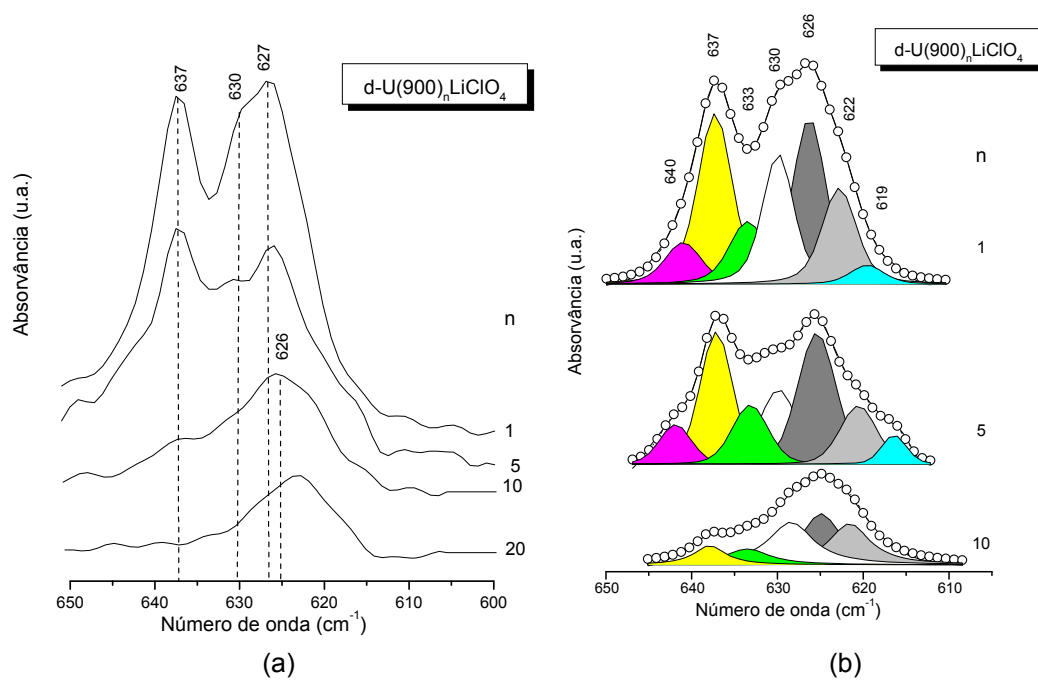


Fig. 4.52 - Espectros de FT-IR na região $\nu_4\text{ClO}_4$ de amostras representativas do sistema híbrido di-ureasil $\text{d-U}(900)_n\text{LiClO}_4$ (a) e resultados da desconvolução efectuada na mesma região (b).

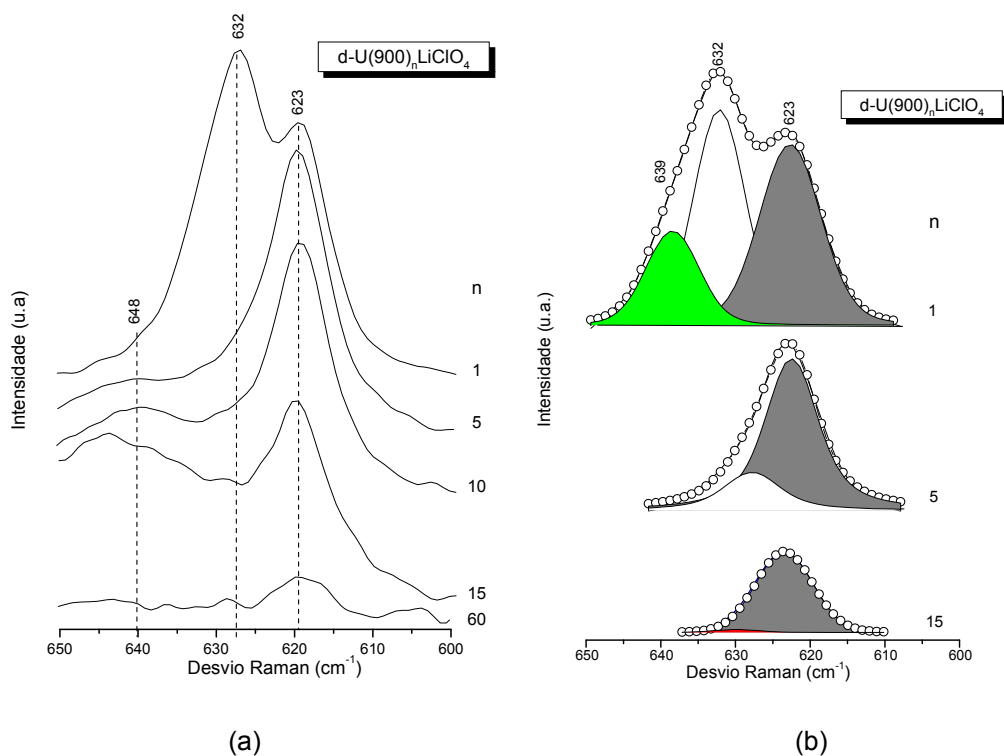


Fig. 4.53 - Espectros de FT-Raman na região $\nu_4\text{ClO}_4$ de amostras representativas do sistema di-ureasil $\text{d-U}(900)_n\text{LiClO}_4$ (a) e resultados da desconvolução efectuada na mesma região (b).

O espectro de FT-IR do modo $\nu_4\text{ClO}_4$ do híbrido $\text{d-U(900)}_{10}\text{LiClO}_4$ foi decomposto em cinco componentes a aproximadamente 637, 633, 630, 626 e 622 cm^{-1} (Fig. 4.52(b) e Tabela 4.8). Nas amostras com $n = 5$ e 1 observa-se a presença de mais duas componentes a 640 e a 619 cm^{-1} , respectivamente (Fig. 4.52(b) e Tabela 4.9).

Os espectros de FT-Raman na região $\nu_4\text{ClO}_4$ nos espectros de FT-Raman dos materiais d-U(900) dopados com $n = 15, 10$ e 5 foram resolvidos em apenas duas componentes: uma banda a 623 cm^{-1} e um ombro a 632 cm^{-1} (Fig. 4.53(b) e Tabela 4.8). Após a adição de mais sal ($n = 1$), o ombro torna-se o evento mais forte da região $\nu_4\text{ClO}_4$ e uma nova componente surge a 639 cm^{-1} (Fig. 4.53(b) e Tabela 4.8).

Tabela 4.9 – Dependência da fracção da área integrada (%) das componentes individuais (cm^{-1}) do modo $\nu_4\text{ClO}_4$ na região FT-IR dos materiais di-ureasils mais concentrados $\text{d-U(900)}_n\text{LiClO}_4$ com a composição.

n						Atribuição
10		5		1		
ν (cm ⁻¹)	Área	ν (cm ⁻¹)	Área	ν (cm ⁻¹)	Área	
		642	6.8	640	6.4	ClO ₄ ⁻ monodentado (Li ⁺ ClO ₄ ⁻)
637	8.5	637	23.7	637	25.3	ClO ₄ ⁻ monodentado (Li ⁺ ClO ₄ ⁻)
633	9.9	633	11.7	633	9.9	ClO ₄ ⁻ bidentado
628	27.3	630	14.9	630	17.6	³⁷ ClO ₄ ⁻ isotópico
625	29.1	626	27.4	626	24.0	ClO ₄ ⁻ “livre” e configuração bidentado
622	24.1	621	11.6	623	14.1	ClO ₄ ⁻ bidentado
-	-	617	3.9	620	2.7	³⁷ ClO ₄ ⁻ isotópico

b) Sistema híbrido di-ureasil $\text{d-U(2000)}_n\text{LiClO}_4$

Os espectros de FT-Raman e os resultados da desconvolução na região $\nu_4\text{ClO}_4$ de amostras representativas do sistema híbrido $\text{d-U(2000)}_n\text{LiClO}_4$ são reproduzidos nas Figs. 4.54(a) e 4.54(b), respectivamente. A variação da fracção da área integrada das componentes individuais na mesma região com a composição encontra-se resumida na Tabela 4.8.

A região $\nu_4\text{ClO}_4$ dos espectros de FT-Raman dos materiais baseados na rede d-U(2000) com $n \geq 5$ foi decomposta em apenas duas componentes: uma banda a 623 cm^{-1} e um ombro a 632 cm^{-1} (Fig. 4.54(b) e Tabela 4.8). Após a adição de mais sal ($n = 1$), detecta-se uma nova componente a aproximadamente 639 cm^{-1} e o ombro a 632 cm^{-1} torna-se a componente mais forte desta região espectral (Fig. 4.54(b) e Tabela 4.8).

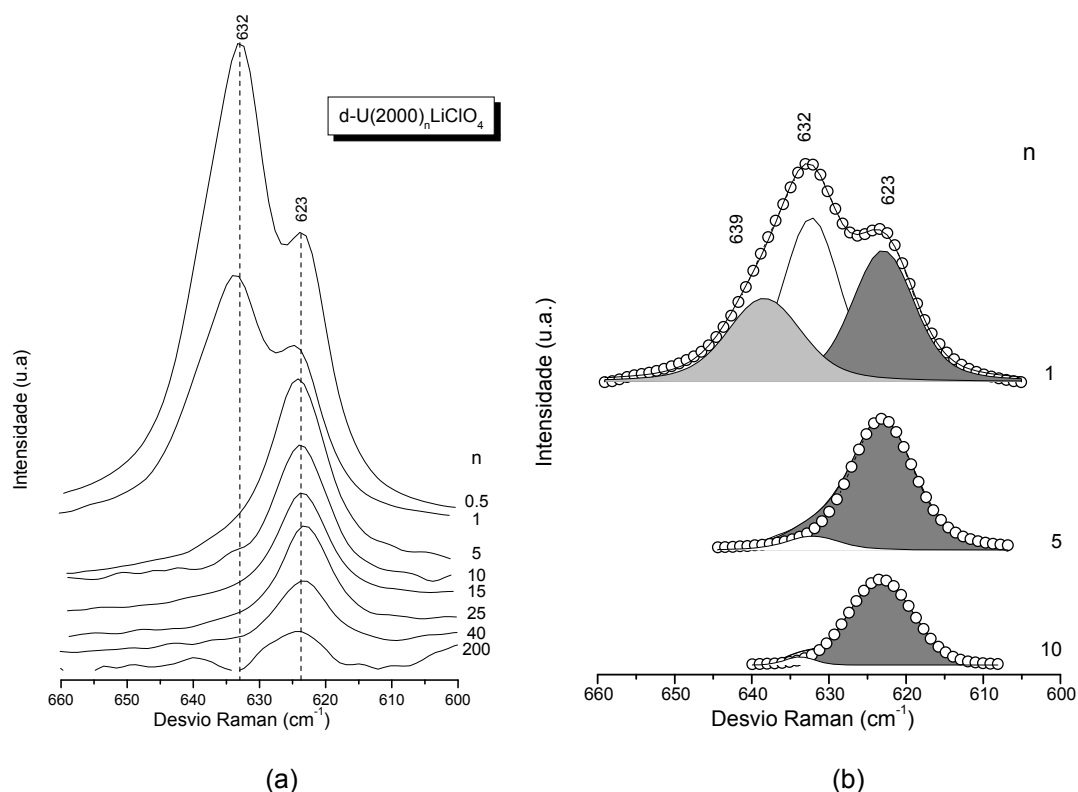


Fig. 4.54 - Espectros de FT-Raman na região $\nu_4\text{ClO}_4$ de amostras representativas do sistema híbrido di-ureasil $\text{d-U}(2000)_n\text{LiClO}_4$ (a) e resultados da desconvolução na mesma região (b).

A presença de três componentes na região $\nu_4\text{ClO}_4$ dos espectros de FT-Raman nos materiais híbridos $\text{d-U}(900)_1\text{LiClO}_4$ (Fig. 4.53(b)) e $\text{d-U}(2000)_1\text{LiClO}_4$ (Fig. 4.54(b)) suporta a explicação de que nestes xerogéis a simetria local em torno do anião ClO_4^- é C_{2v} [98]. Deste modo, propôs-se que a banda a 623 cm^{-1} detectada no espectro de FT-Raman é simultaneamente associada com aniões ClO_4^- “livres” e iões em coordenação bidentada [98].

As bandas a aproximadamente 633 , 626 e 623 cm^{-1} observadas na região $\nu_4\text{ClO}_4$ do espectro de FT-IR da amostra $\text{d-U}(900)_1\text{LiClO}_4$ (Fig. 4.52(b)) são atribuídas aos aniões ClO_4^- em configuração bidentada, sugerindo que a simetria local em torno do ClO_4^- deva ser C_{2v} [98]. A banda a 626 cm^{-1} observada nos espectros de FT-IR é atribuída a iões ClO_4^- “livres” e ClO_4^- em configuração bidentada [102,103,104]. As bandas a cerca de 630 e 619 cm^{-1} nos espectros de FT-IR correspondem a isotómeros $^{37}\text{ClO}_4$ [98]. O evento a 637 cm^{-1} e o ombro a 640 cm^{-1} detectados nos espectros de FT-IR são associados com iões ClO_4^- ligados segundo uma coordenação monodentada [98,111].

4.1.4.1.2.2 Interação catião/amida

Nesta secção irão ser examinados os espectros de FT-IR dos sistemas híbridos d-U(900)_nLiClO₄ e d-U(2000)_nLiClO₄ nas regiões “amida I” e “amida II” (Figs. 4.55(a) e 4.55(b), respectivamente), com o objectivo de determinar o intervalo de concentrações de sal no qual os átomos de oxigénio do nó de ligação ureia se ligam aos iões Li⁺. Esta análise permitirá obter em paralelo informação sobre a extensão das ligações de hidrogénio nestes xerogéis.

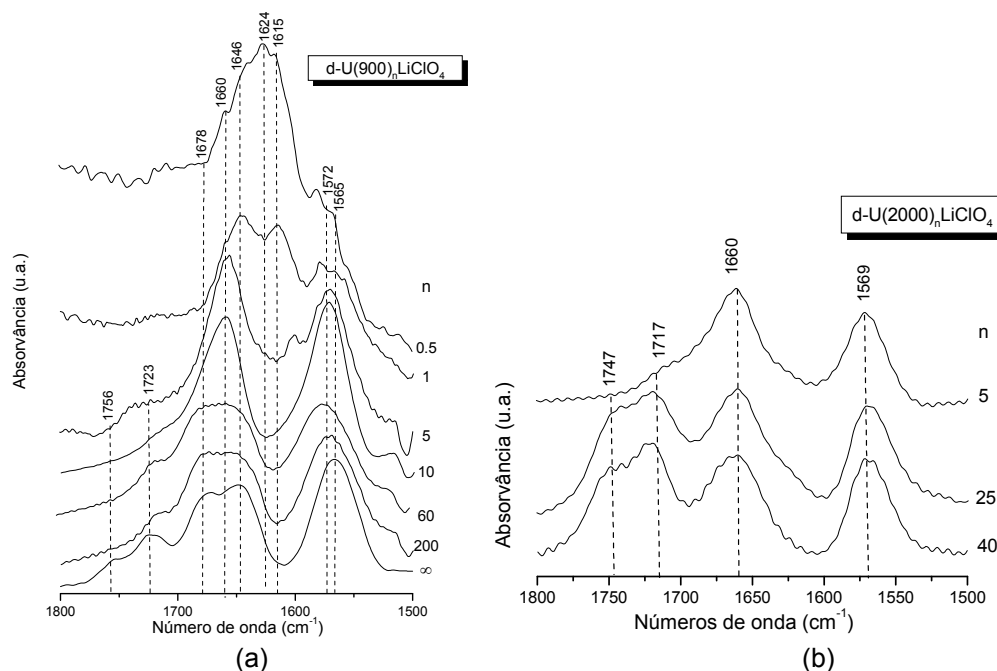


Fig. 4.55 - Espectros de FT-IR nas regiões “amida I” (1800-1600 cm⁻¹) e “amida II” (1600-1500 cm⁻¹) de amostras representativas dos sistemas híbridos di-ureais d-U(900)_nLiClO₄ (a) e d-U(2000)_nLiClO₄ (b).

A análise das Figs. 4.55(a) e 4.55(b) demonstra que adição de iões Li⁺ às matrizes hospedeiras d-U(900) e d-U(2000), respectivamente, afecta as regiões “amida I” e “amida II” dos di-ureais analisados, o que indica que os iões Li⁺ interagem com os átomos de oxigénio dos nós de ligação ureia em toda a extensão do intervalo de concentrações de sal considerado.

a) Sistema híbrido di-ureasil d-U(900)_nLiClO₄

A desconvolução da região “amida I” da matriz híbrida d-U(900) não dopada (Fig. 4.56) permite identificar duas componentes fortes a cerca de 1678 e 1642 cm⁻¹ e dois ombros localizados a aproximadamente 1756 e 1723 cm⁻¹. A banda a 1756 cm⁻¹ está associada com a absorção dos grupos ureia nos quais os grupos N-H ou C=O não estão comprometidos em qualquer tipo de interacção [75]. As bandas centradas a

1723 e a 1678 cm^{-1} são atribuídas à absorção de grupos C=O envolvidos via ligações de hidrogénio em associações desordenadas POE/ureia de força crescente [75]. Por último, o evento a 1642 cm^{-1} é atribuído à absorção de grupos C=O presentes em associações fortes ureia/ureia [75]. A banda a 1565 cm^{-1} é atribuída ao modo “amida II” (Fig. 4.55(a)).

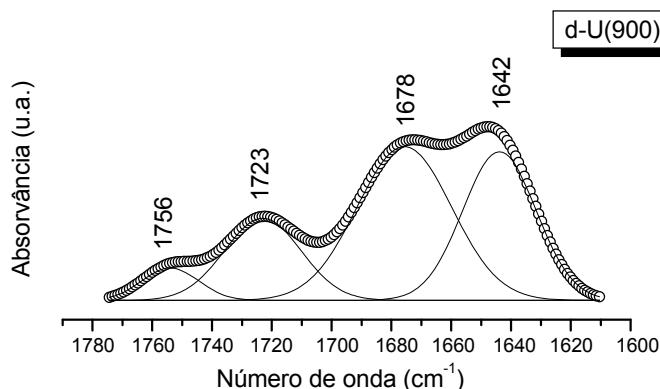


Fig. 4.56 - Resultados da desconvolução da região “amida I” da matriz híbrida d-U(900).

As bandas mais intensas do modo “amida I” da matriz d-U(900), situadas a cerca de 1678 e 1646 cm^{-1} , originadas pelas estruturas POE/ureia, são substituídas por uma banda larga centrada a 1660 cm^{-1} nas amostras com $n = 10$ e 5 (Fig. 4.55(a)). As bandas a 1756 e a 1723 cm^{-1} desaparecem praticamente após a adição de mais sal. A $n = 1$ a saturação dos grupos ureia é alcançada (Fig. 4.55(a)). Além disso, a esta composição de sal, a banda a 1660 cm^{-1} torna-se mais fraca e a banda a 1646 cm^{-1} , atribuída aos agregados ureia/ureia, é transformada no evento mais intenso. A $n = 0.5$ o máximo de intensidade localiza-se a 1624 cm^{-1} (Fig. 4.55(a)). Estes resultados sugerem que as associações formadas a elevada concentração de sal são mais ordenadas (i.e. mais fortes) do que as observadas nos híbridos menos concentrados.

O modo intenso “amida II” da matriz d-U(900) centrado a 1565 cm^{-1} (Fig. 4.55(a)) desloca-se para 1572 cm^{-1} após adição de sal, uma indicação de que as ligações de hidrogénio são mais fortes do que as observadas na matriz hospedeira não dopada. Nos materiais mais concentrados com $n = 1$ e 0.5 as bandas “amida I” e “amida II” sobrepõem-se (Fig. 4.55(a)).

b) Sistema híbrido di-ureasil d-U(2000)_nLiClO₄

Os resultados da desconvolução realizada na região da “amida I” do sistema híbrido di-ureasil d-U(2000)_nLiClO₄ são apresentados na Fig. 4.57.

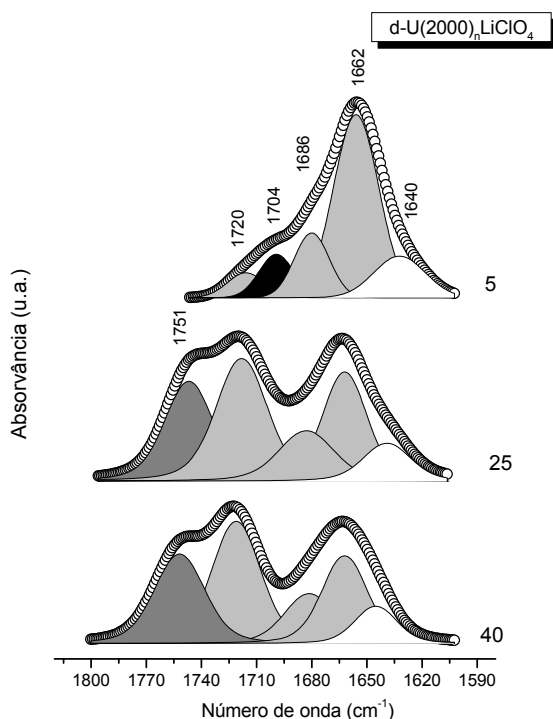


Fig. 4.57 - Resultados da desconvolução realizada na região “amida I” do sistema híbrido di-ureasil d-U(2000)_nLiClO₄.

A análise da Fig. 4.57 permite concluir que no sistema di-ureasil d-U(2000)_nLiClO₄ com $n \geq 25$ a proporção dos grupos não ligados C=O (espécies L), dos agregados desordenados POE/ureia (agregados D1, D2 e D3) e dos agregados ordenados ureia/ureia (agregados O) permanece praticamente constante. Além disso, a proporção destas componentes é da mesma ordem de grandeza da encontrada na matriz híbrida d-U(2000). Os efeitos mais relevantes têm lugar a $n = 5$, observando-se o aparecimento de uma nova componente a 1704 cm⁻¹, o desaparecimento da banda a 1751 cm⁻¹ e o aumento da fracção da área do agregado POE/ureia a 1662 cm⁻¹ (Agregado D3) (Fig. 4.57). Estes resultados permitem concluir que a saturação das ligações ureia é atingida a esta composição (i.e., nenhum grupo C=O permanece livre). A presença de um novo agregado desordenado POE/ureia e o aumento da fracção da área do agregado D3 ocorrem à custa do rompimento de estruturas mais desordenadas POE/ureia (Agregados D1) da matriz d-U(2000) (1720 cm⁻¹).

O máximo de intensidade do modo “amida II” do sistema híbrido d-U(2000)_nLiClO₄ permanece centrado a 1572 cm⁻¹ (Fig. 4.55(b)) em todo o intervalo de concentrações de sal analisado.

A análise espectroscópica realizada na presente secção permite concluir que as amostras mais concentradas dos sistema híbridos di-ureasils d-U(900)_nLiClO₄ e U(2000)_nLiClO₄ com $n \leq 15$ apresentam uma grande tendência para a associação iónica. Esta observação é consistente com a diminuição significativa da condutividade iónica observada a $n < 8$ e $n < 20$, respectivamente [100]. No entanto, a interpretação levada a cabo deve ser vista com algum cuidado, uma vez que apesar das frequências das bandas do ClO₄⁻ nos espectros de FT-IR e de FT-Raman dos materiais híbridos coincidirem exactamente com os valores reportados pelo mesmo anião em soluções de LiClO₄ em vários solventes doadores apróticos [102], as espécies responsáveis pelas bandas observadas nos materiais di-ureasils podem ser consideravelmente diferentes. Apenas as medidas de números de transferência, estudo este que sai fora do âmbito deste estudo, poderão confirmar que as espécies ClO₄⁻ livres são os principais transportadores de carga nas amostras exibindo maior condutividade iónica.

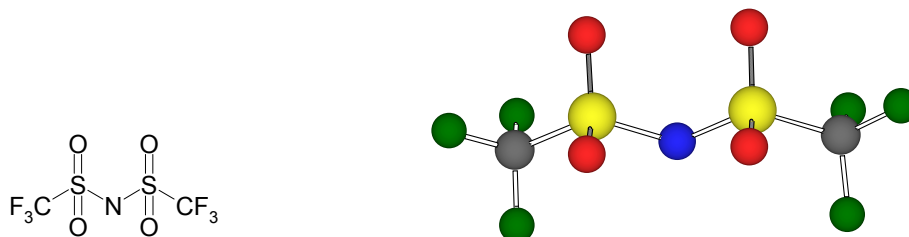
Os sistemas híbridos di-ureasils d-U(900) e d-U(2000) dopados com LiClO₄ com elevada a moderada condutividade iónica ($n \geq 5$) são amorfos. Aniões ClO₄⁻ livres são as principais espécies carregadas responsáveis pelo máximo de condutividade iónica destas séries de materiais, localizado no intervalo de concentrações $15 \leq n \leq 8$ [100] e $25 \leq n \leq 8$ [101] no sistemas híbridos d-U(900)_nLiClO₄ e U(2000)_nLiClO₄, respectivamente. Os dados estruturais e espectroscópicos revelam que a $n \leq 1$ existe sal “livre”.

Nos sistemas híbridos di-ureasils d-U(900)_nLiClO₄ ($n \leq 15/n \leq 10$) e U(2000)_nLiClO₄ ($n \leq 25/n \leq 25$) são detectados iões ClO₄⁻ coordenados através de configurações mono/tri- e bidentadas (simetrias C_{3v} e C_{2v}, respectivamente).

4.1.4.2 Trifluorosulfonimida de lítio

A rede híbrida di-ureasil d-U(2000) foi dopada com LiTFSI (Esquema 4.6). Estas amostras foram sintetizadas no quadro de uma colaboração com a Dra. Paula Barbosa, aluna de doutoramento do Departamento de Química da Universidade do Minho. No presente estudo, só são apresentados os resultados espectroscópicos realizados com o objectivo de detectar as espécies responsáveis pelo máximo de condutividade iónica encontrado a $n = 10$ [117].

As vibrações fundamentais do anião TFSI⁻ estão situadas abaixo de 1400 cm⁻¹ [118]. Se assumirmos que o anião adoptar uma simetria C₂, as suas 39 vibrações internas podem ser distribuídas nos modos 20 A e 19 B, os quais são polarizados no Raman. Além disso, para a simetria C₂, cada um destes modos pode desdobrar-se em duas componentes: em fase (A) e fora-de-fase (B) devido à interacção entre os dois grupos SO₂ [118].



Esquema 4.6 – Representação do anião TFSI⁻ “livre”

4.1.4.2.1 Interacção catião/polímero

Na Fig. 4.58(a) são apresentados os espectros de FT-IR de amostras representativas do sistema híbrido di-ureasil d-U(2000)_nLiTFSI no intervalo 1210-1040 cm⁻¹. Os resultados da desconvolução dos espectros de amostras representativas nesta região são observados na Fig. 4.58(b). A frequência das componentes isoladas nesta região e a sua atribuição são listadas na Tabela 4.10.

A região νCOC das amostras híbridas d-U(2000)_nLiTFSI com $n \geq 200$ apresenta uma banda forte e larga centrada a aproximadamente 1108 cm⁻¹ e um ombro a cerca de 1146 cm⁻¹ (Fig. 4.58(a) e Tabela 4.10). Estes eventos, atribuídos respectivamente ao modo vibracional νCOC e ao acoplamento dos modos vibracionais νCOC e rCH₂, estão associados, como já foi dito atrás, com cadeias de POE desordenadas e não coordenadas [59,60]. O evento a 1108 cm⁻¹ normalmente desloca-se para números de onda mais baixos como resultado das alterações que ocorrem no ambiente químico dos átomos de oxigénio do éter causado pela interacção destes com os catiões. A magnitude deste deslocamento, como já se notou, depende da força da interacção catião/POE. Este efeito é observado no espectro de FT-IR das amostras com $n \leq 40$, onde três eventos emergem: uma banda centrada a 1194 cm⁻¹ e dois ombros a aproximadamente 1137 e 1060 cm⁻¹ (Fig. 4.58(b)). Neste intervalo de concentrações o modo νCOC foi decomposto nas seguintes bandas (Fig. 4.58(b) e Tabela 4.10): 1146, 1137, 1108, 1082 e 1060 cm⁻¹.

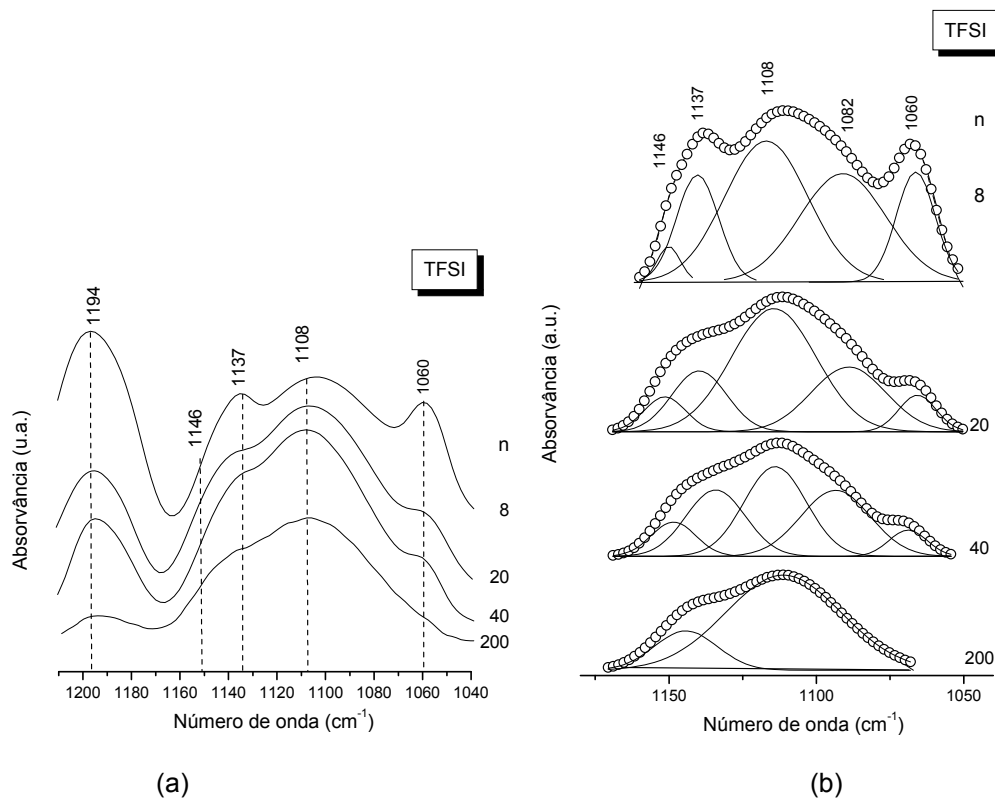


Fig. 4.58 - Espectros de FT-IR de amostras representativas do sistema híbrido di-ureasil d-U(2000)_nLiTFSI no intervalo vibracional 1210-1040 cm⁻¹ (modos ν_{COC} , ν_{CH_2} , ν_{sCF_3} , ν_{aSNS} e ν_{sSO_2}).

A banda a 1082 cm⁻¹ é indicativa da complexação dos cátions aos segmentos poliméricos [57]. Como a banda a 1108 cm⁻¹ persiste nos espectros de FT-IR de todas as amostras analisadas (Fig. 4.58(b)), podemos concluir que uma proporção significativa das cadeias permanece não complexada. As componentes a aproximadamente 1194 e 1137 cm⁻¹, características do ião imida “livre”, são atribuídas respectivamente ao modo de *stretching* assimétrico do grupo CF₃ (ν_{aCF_3}) e ao modo de *stretching* fora-de-fase do grupo SO₂ ($\nu_{\text{s}^{\text{o.p.}}\text{SO}_2}$) [118,119]. O evento a 1060 cm⁻¹ é atribuído ao modo de *stretching* assimétrico do grupo SNS (ν_{aSNS}) do ião TFSI⁻ “livre” [118,119].

Tabela 4.10- Bandas características (cm^{-1}) de FT-IR e/ou FT-Raman do polímero e dos iões TFSI⁻ dos materiais di-ureasils d-U(2000)_nLiTFSI.

d-U(2000) _n LiTFSI										
n										Atribuição
200		40		20		8		5		
IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	
ν (cm ⁻¹)										
1747	-	1749	-	1749	-	1750	-	-	-	grupos N-H ou C=O “livres”
1718	-	-	-	1722	-	1720	-	1719	-	associações POE/ureia desordenadas
1685	-	-	-	1683	-	1685	-	1683	-	
1662	-	-	-	1662	-	1662	-	1663	-	
1640	-	-	-	1641	-	1640	-	1640	-	associações ureia/ureia ordenadas
-	-	-	-	-	-	1617	-	1616	-	
-	-	1194	-	1194	-	1194	-	1194		ν _a CF ₃
1146	-	1146	-	1149	-	1147	-	1146	-	νCOC + rCH ₂
-	-	1137	-	1137	-	1137	-	1137	-	ν ^{o.p.} _s (SO ₂)
1108	-	1108	-	1109	-	1112	-	1108	-	νCOC não complexado
-	-	1082	-	1082	-	1083	-	1082	-	νCOC complexado
-	-	1060	-	1059	-	1059	-	1060	-	ν _a (SNS)
-	-	790	-	791	-	791	-	-	-	ν (CS) pares iónicos de contacto aniões “livres”
-	-	784	-	784	-	784	-	-	-	
-	-	762	-	761	-	761	-	761	-	ν _s (SNS)
-	-	741	-	740	743	742	741	-	742	δ _s CF ₃ pares iónicos de contacto
-	739	738	739	737	739	738	739	-	739	aniões “livres”

Com o objectivo de encontrar mais evidências da coordenação dos iões Li^+ aos átomos de oxigénio das cadeias de POE a $n \leq 40$, consideraram-se os espectros de FT-Raman de todos os materiais estudados na região onde os grupos do polímero absorvem devido ao modo de vibração $r\text{CH}_2$ (Fig. 4.59). O modo designado por “oxygen breathing” [120] é detectado neste intervalo de números de onda. A Fig. 4.59 revela que os espectros de FT-Raman na região $r\text{CH}_2$ das amostras di-ureasils com $n > 20$ apresentam um perfil semelhante ao espectro da matriz d-U(2000) (Fig. 4.20). No entanto, a incorporação de mais quantidade de sal LiTFSI ($n = 20$) origina o crescimento de um novo evento a aproximadamente 865 cm^{-1} , que se torna dominante no caso das amostras mais concentradas com $n = 8$ e 5 (Fig. 4.59). Este evento está relacionado com o processo de enrolamento das cadeias de POE em torno dos iões de Li^+ que tipicamente acompanha a complexação [121,122] e corresponde ao estabelecimento de conformações *gauche* dos segmentos O-C-C-O [121].

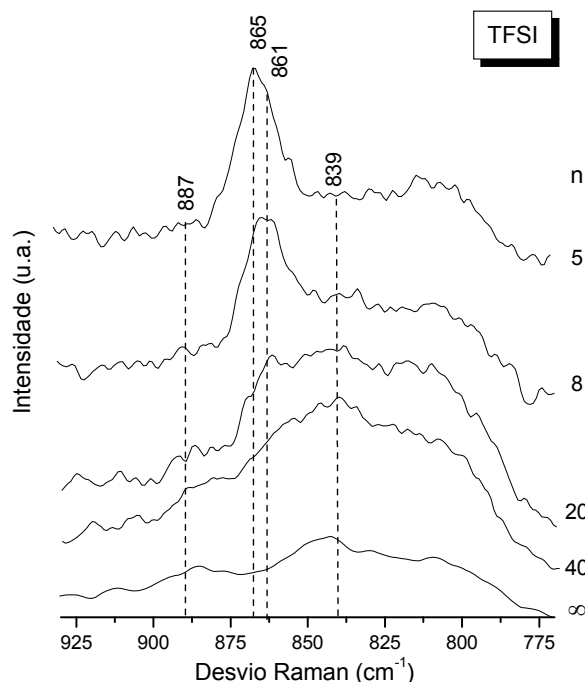


Fig. 4.59 - Espectros de FT-Raman na região $925\text{--}775\text{ cm}^{-1}$ de amostras representativas do sistema híbrido di-ureasil $\text{d-U}(2000)_n\text{LiTFSI}$.

Concluindo, o início da ligação catião/oxigénio do éter é detectado espectroscopicamente a $n = 40$ na região νCOC e a $n = 20$ na região νCH_2 . Consideraremos na discussão que se segue que a coordenação Li^+/POE é iniciada a $n = 40$.

4.1.4.2.2 Interações catião/nó de ligação ureia

Com o exame dos espectros de FT-IR na região “amida I” ($1850\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) das amostras híbridas $\text{d-U}(2000)_n\text{LiTFSI}$ pretendeu-se determinar o intervalo de concentrações de sal no qual os átomos de oxigénio do nó de ligação ureia se ligam aos iões Li^+ . Esta análise também se destinou a obter em paralelo informação sobre a extensão das ligações de hidrogénio nesses materiais.

Os espectros de FT-IR de amostras representativas dos materiais $\text{d-U}(2000)_n\text{LiTFSI}$ na região “amida I” são apresentados na Fig. 4.60. Os resultados da desconvolução efectuada nesta região e a dependência da área integrada das componentes individuais com a composição são ilustrados, respectivamente, nas Figs. 4.61(a) e 4.61(b). A frequência das componentes individuais da região “amida I” e a sua atribuição são apresentadas na Tabela 4.10.

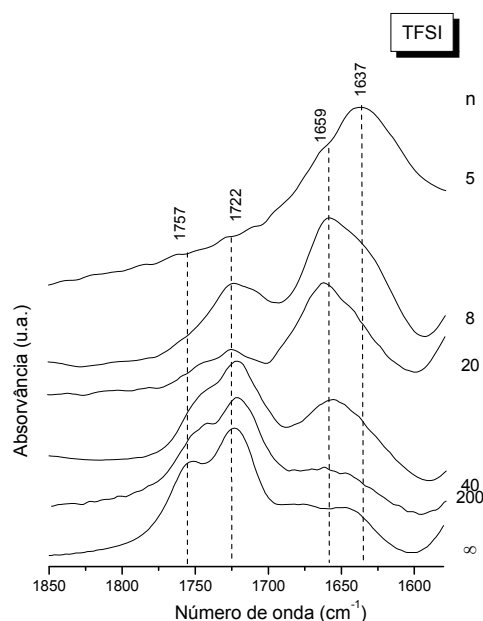


Fig. 4.60 - Espectros de FT-IR na região “amida I” de amostras representativas do sistema híbrido di-ureasil d-U(2000)_nLiTFSI.

A análise da Fig. 4.60 permite inferir que a adição dos iões Li^+ à matriz d-U(2000) afecta o perfil da “amida I” em todo o intervalo de concentrações de sal analisado, situação semelhante à encontrada nos sistema di-ureasils análogos dopados com sais de triflato e de perclorato (secções 4.3.4.2. e 4.1.4.1.2.2, respectivamente). Esta interacção tem consequências drásticas a $n \leq 20$ (Fig. 4.60). A banda “amida I” das amostras d-U(2000)_nLiTFSI com $n > 8$ foi decomposta em cinco componentes a aproximadamente 1750, 1720, 1683, 1662 e 1640 cm^{-1} (Fig. 4.61(a) e Tabela 4.10). Com o aumento da concentração de sal ($n = 8$) uma nova componente aparece a 1616 cm^{-1} (Fig. 4.61(a) e Tabela 4.9). A $n = 5$ a componente a 1750 cm^{-1} desaparece (Fig. 4.61(a) e Tabela 4.10).

A atribuição das bandas anteriores já foi discutida nas secções anteriores.

O gráfico ilustrado na Fig. 4.61(b) permite um melhor discernimento das modificações sofridas pelos agregados formados por ligações de hidrogénio na rede híbrida d-U(2000) à medida que a concentração de sal aumenta:

- a) Nas amostras mais diluídas ($n = 200$) as alterações detectadas são muito subtis. As principais mudanças dignas de registo são o aumento da fracção das espécies F, a redução da proporção dos agregados D1, D2 e D3, enquanto a fracção dos agregados O1 aumenta.
- b) A $n = 40$ a fracção dos grupos F e dos agregados O1 sofre uma diminuição (drástica e moderada, respectivamente). Em contraste, a proporção dos agregados D1

e D2 aumenta ligeiramente e a quantidade dos agregados D3 aumenta significativamente.

c) A incorporação de mais sal ($n = 20$) resulta na redução drástica da fracção dos grupos F e dos agregados D1 e na formação de mais agregados D2, D3 e O1.

d) Na amostra d-U(2000)₈LiTFSI a proporção dos agregados D2, D3 e O1 continua a diminuir moderadamente, o conteúdo dos agregados D1 sofre uma diminuição e a quantidade de grupos F permanece praticamente constante. A esta composição nota-se igualmente a formação de novos agregados O2, mais fortes que os agregados O1.

e) Na amostra mais concentrada analisada ($n = 5$) os agregados D1 praticamente desaparecem e todos os grupos ureia se encontram saturados. Simultaneamente, a fracção dos agregados D2 e D3 diminui ligeiramente, enquanto a fracção dos agregados O1 e O2 aumenta marcadamente.

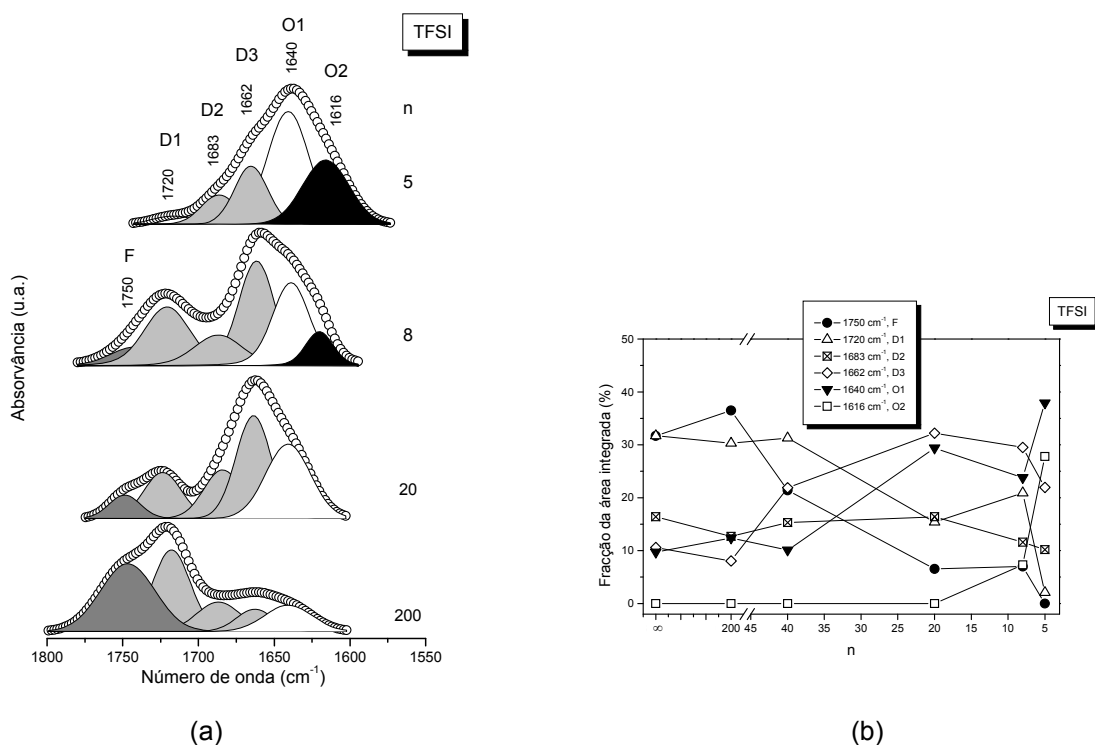


Fig. 4.61 - Resultados da desconvolução da região “amida I” de amostras representativas do sistema híbrido di-ureasil d-U(2000)_nLiTFSI (a) e dependência da área integrada das componentes individuais com a concentração de sal (b).

A destruição massiva das estruturas D1 no sistema d-U(2000) a $n \leq 20$ é consistente com o facto de neste intervalo de composições os segmentos de POE estarem intensamente envolvidos na complexação dos iões Li^+ e como consequência não poderem interagir com a mesma extensão com os grupos N-H das ligações ureia através de ligações de hidrogénio.

4.1.4.2.3 Interações catião/anião

Regiões $\delta_s\text{CF}_3$ e $\nu_s\text{SNS}$: Em Raman o modo $\delta_s\text{CF}_3$ do TFSI “livre” aparece à volta de 739 cm^{-1} [118]. Esta banda é sensível à formação de pares iónicos, deslocando-se para números de onda mais elevados após a coordenação com o catião [118,123]. No entanto, é importante referir que a atribuição desta banda tem sido matéria de bastante discussão. Bakker et al. [124] reportaram que esta banda apresenta m carácter $\nu\text{S-N}$ e deste modo muitos autores preferem associar esta banda predominantemente ao modo *stretching* simétrico do grupo SNS ($\nu_a\text{SNS}$) [123,125]

As Figs. 4.62(a) e 4.62(b) apresentam os resultados da desconvolução efectuada dos espectros de FT-Raman na região $\delta_s\text{CF}_3/\nu_s\text{SNS}$ e a dependência da área integrada das componentes individuais nesta região com a composição de amostras representativas do sistema híbrido di-ureasil $\text{d-U}(2000)_n\text{LiTFSI}$. A frequência das componentes isoladas desta região e a sua atribuição são apresentadas na Tabela 4.10.

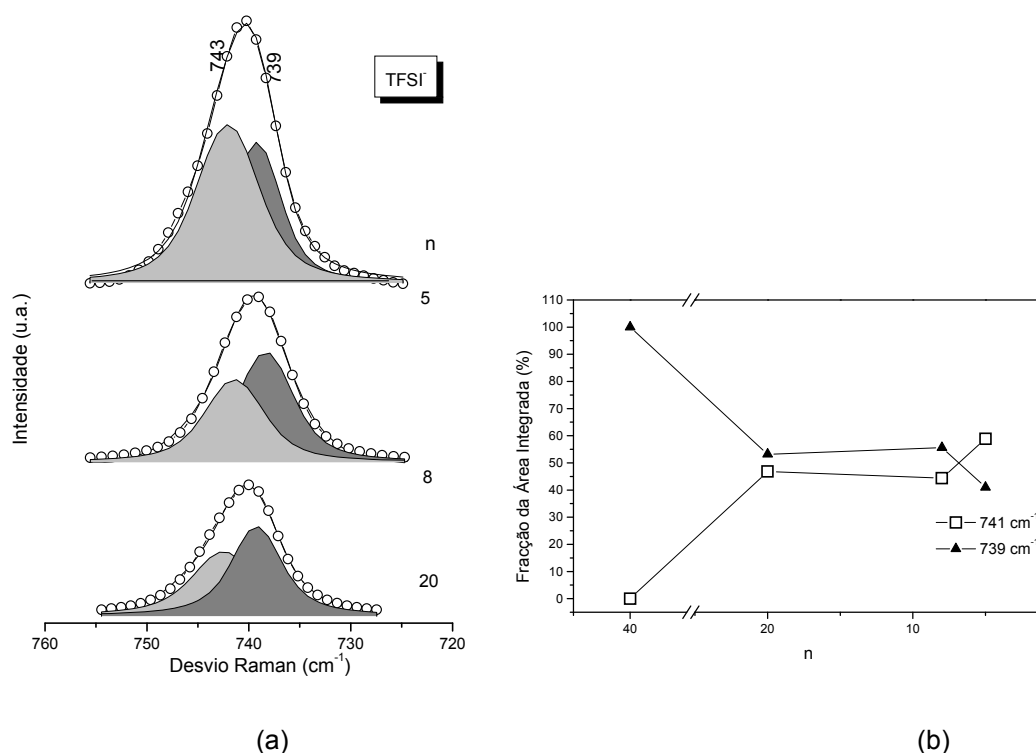


Fig. 4.62- Resultados da desconvolução realizada na região $\delta_s\text{CF}_3/\nu_s\text{SNS}$ dos espectros de FT-Raman de amostras representativas do sistema híbrido di-ureasil $\text{d-U}(2000)_n\text{LiTFSI}$ (a) e dependência da área integrada das componentes individuais com a concentração de sal (b).

A região $\delta_s\text{CF}_3/\nu_s\text{SNS}$ dos espectros de FT-Raman do sistema híbrido d-U(2000)_nLiTFSI com $n \geq 40$ foi decomposta em apenas uma única componente a cerca de 739 cm^{-1} (Tabela 4.10), a qual está associada com a presença de íões TFSI “livres” [118,123,125]. A $n = 20$ a região $\delta_s\text{CF}_3/\nu_s\text{SNS}$ do espectro de FT-Raman foi decomposta em duas componentes situadas a aproximadamente 743 e 739 cm^{-1} (Fig. 4.62(a) e Tabela 4.10). A nova componente formada foi atribuída à formação de pares iónicos de contacto [118,123,125], com base no aumento da sua intensidade com a concentração de sal (Fig. 4.62(a)).

A presença de pares iónicos de contacto a $n \leq 20$ está correlacionada com os resultados detectados na região νCH_2 , onde se observou que a complexação de Li^+/POE teve início a $n = 20$.

A Fig. 4.62(b) demonstra que a concentração dos aniões “livres” e os aniões coordenados permanece praticamente constante na composição $40 < n \leq 8$. Como esperado, a fracção dos aniões “livres” diminui significativamente a elevadas concentrações de sal (i.e., $n = 5$), e, como consequência, a proporção das espécies coordenadas aumenta.

Regiões $\nu_a\text{SNS}$, νCS , $\delta_a\text{CF}_3$ e $\delta_s\text{CF}_3/\nu_s\text{SNS}$: No intervalo $800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ do espectro de FT-IR do íão TFSI^- quatro bandas vibracionais diferentes são observadas: o modo de *stretching* assimétrico do grupo SNS ($\nu_a\text{SNS}$), o modo *deformation* assimétrico do grupo CF_3 ($\delta_a\text{CF}_3$) [118] e o modo $\delta_s\text{CF}_3/\nu_s\text{SNS}$.

Os espectros de FT-IR dos híbridos d-U(2000)_nLiTFSI com $n \leq 40$ nas regiões $\nu\text{CS}/\nu_a\text{SNS}$, $\delta_a\text{CF}_3$ e $\delta_s\text{CF}_3/\nu_s\text{SNS}$ são reproduzidos na Fig. 4.63. As figuras inseridas na Fig. 4.63 apresentam os resultados da desconvolução das regiões $\nu\text{CS}/\nu_a\text{SNS}$ e das regiões $\delta_s\text{CF}_3/\nu_s\text{SNS}$ de amostras representativas ((a) e (b), respectivamente). As frequências das componentes individuais das regiões mencionadas e a sua atribuição são apresentadas na Tabela 4.10.

Os espectros de FT-IR das amostras com $n \geq 20$ nas regiões $\nu\text{CS}/\nu_a\text{SNS}$, $\delta_a\text{CF}_3$ e $\delta_s\text{CF}_3/\nu_s\text{SNS}$ reproduzidos na Fig. 4.63 apresentam dois eventos intensos a cerca de 787 e 739 cm^{-1} e um ombro fraco, bem definido a 762 cm^{-1} . Após a adição de mais sal ($n = 8$) as bandas a cerca de 787 e 739 cm^{-1} sofrem um deslocamento para 789 e 741 cm^{-1} , respectivamente (Fig. 4.63).

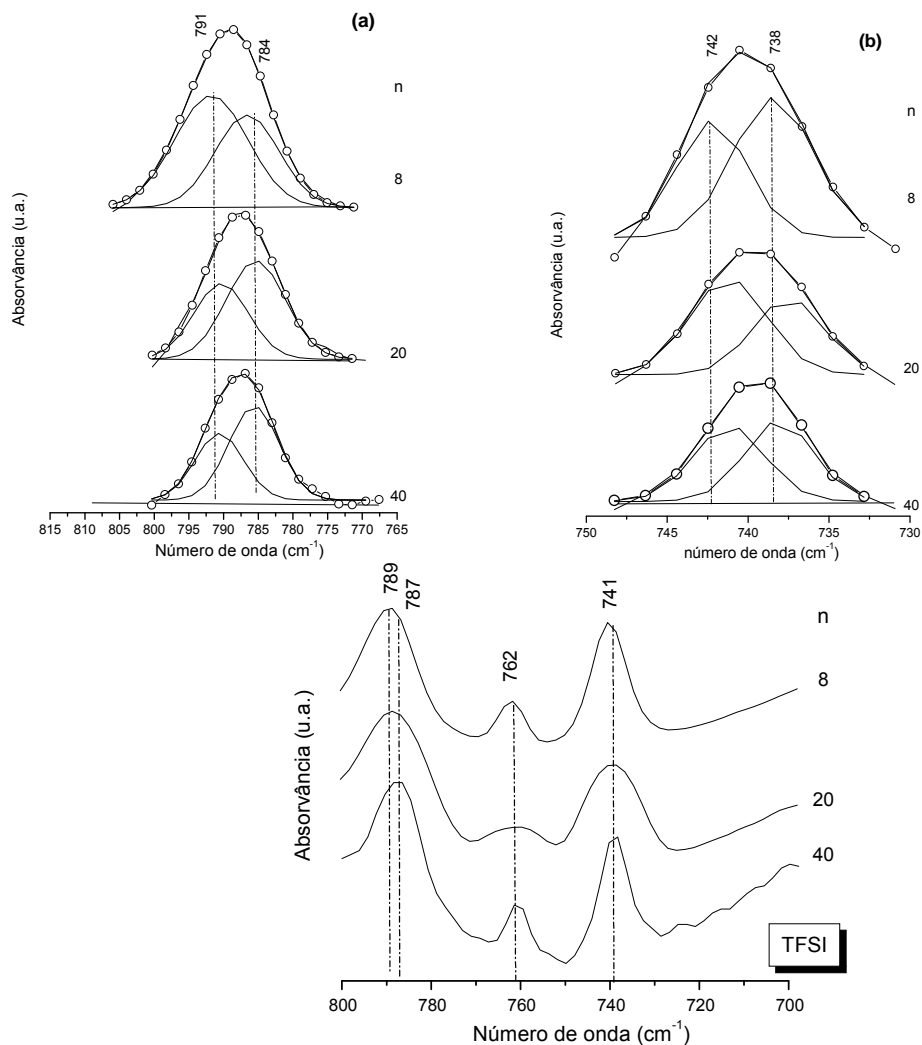


Fig. 4.63 - Espectros de FT-IR de amostras representativas do sistema híbrido di-ureasil d-U(2000)_nLiTFSI no intervalo 800-700 cm⁻¹. Os resultados da desconvolução do modo νCS/ν_aSNS e do modo δ_sCF₃/ν_sSNS de amostras representativas estão patentes nas figuras inseridas (a) e (b), respectivamente).

A região ν_aSNS [123,125] dos espectros de FT-IR dos materiais híbridos d-U(2000)_nLiTFSI com $40 \geq n \geq 8$ foi decomposta em duas componentes a aproximadamente 791 e 784 cm⁻¹ (Tabela 4.10 e Fig. 4.63(a)). A banda ν_aSNS a 784 cm⁻¹ indica a ocorrência dos iões TFSI⁻ “livres” [118]. No entanto, Rey et al. [118] atribui este evento ao modo νCS e atribui a banda situada a 1061 cm⁻¹ ao modo ν_aSNS. O evento a 791 cm⁻¹ no espectro de FT-IR dos di-ureasils é tentativamente atribuída à presença de pares iónicos de contacto.

A banda δ_sCF₃/ν_sSNS do espectro de FT-IR das amostras di-ureasils dopadas com LiTFSI e $40 \geq n \geq 8$ foi resolvida em duas componentes a cerca de 742 e 738 cm⁻¹ (Tabela 4.10 e Fig. 4.63(a)) O evento a 738 cm⁻¹ deve-se à presença de aniões TFSI⁻

“livres” [118,123,125] e a banda a 742 cm^{-1} está relacionada com a formação de pares iónicos de contacto.

As principais conclusões resultantes do estudo realizado nos modos característicos do TFSI⁻ dos di-ureasils é que, apesar dos iões Li⁺ interagirem extensivamente com os aniões para composições $n \leq 40$, este processo leva exclusivamente à ocorrência de pares iónicos de contacto. Esta situação contrasta com o observado nos sistemas análogos di-ureasils dopados com LiCF₃SO₃ e LiClO₄. Esta situação contrasta com os materiais di-ureasils análogos dopados com triflato de lítio e perclorato de lítio, nos quais são detectados agregados, uma indicação da tendência para associação iónica.

Por conseguinte, todos os dados apontam para o facto de as espécies responsáveis pela existência de um máximo de condutividade a $n = 35$ [117] à temperatura ambiente no sistema d-U(2000)_nLiTFSI serem iões “livres” e pares iónicos de contacto.

4.1.5 Comparação dos vários sistemas híbridos di-ureasils

Na Tabela 4.11 é apresentado um resumo dos resultados obtidos para os sistemas di-ureasils d-U(900) e d-U(2000) dopados com vários sais de triflato (LiCF₃SO₃, KCF₃SO₃, Mg(CF₃SO₃)₂ e Zn(CF₃SO₃)₂) e sais de LiClO₄ e LiTFSI.

Os resultados agrupados provam que a condutividade iónica mais elevada dos sistemas di-ureasils dopados com sais de triflato é encontrada no sistema d-U(2000)_nKCF₃SO₃, resultado este que está em pleno acordo com o valor de velocidade de troca iónica do catião K⁺ em água. No entanto, comparando as condutividades iónicas exibidas por todos os sistemas di-ureasils constatamos que os valores mais elevados são detectados nos sistemas di-ureasils dopados com LiClO₄ e LiTFSI.

A análise espectroscópica realizada permitiu concluir que os sistemas di-ureasils dopados com elevada a moderada condutividade iónica são amorfos. As espécies carregadas responsáveis pelo máximo de condutividade iónica destas séries de materiais são iões “livres” e iões fracamente coordenados. Nas amostras dopadas mais concentradas dos sistemas híbridos di-ureasils observa-se uma grande tendência para a associação iónica, facto este que se correlaciona com a diminuição significativa da condutividade iónica. Além disso, ficou muito claro a partir da análise dos dados espectroscópicos que os sistemas di-ureasils d-U(2000)_nY(CF₃SO₃)_x apresentam uma maior tendência para a associação iónica (presença de pares iónicos e agregados a elevadas concentrações de sal) do que os sistemas análogos incorporando LiClO₄ e

LiTFSI, o que explica a detecção de condutividades iónicas inferiores nos sistemas $d-U(2000)_nY(CF_3SO_3)_x$.

Uma situação semelhante observada em todos os sistemas di-ureasils foi a coordenação dos cations aos átomos de oxigénio do grupo carbonilo do nó de ligação ureia em todo o intervalo de concentrações analisado, observando-se a saturação destes grupos a elevadas concentrações de sal (à volta de $n = 20$ no caso dos sistemas di-ureasils $d-U(2000)_nY(CF_3SO_3)_x$ e a $n = 5$ nos sistemas di-ureasils dopados com $LiClO_4$ e $LiTFSI$).

No caso da coordenação do cation aos átomos de oxigénio da cadeia polimérica, também se puseram em evidência algumas semelhanças nos sistemas di-ureasils estudados. O início da coordenação do cation a este centro doador situa-se no intervalo de concentrações $10 \geq n \geq 40$.

Deste modo, no intervalo de composições de sal analisado os cations estudados preferem coordenar-se aos átomos de oxigénio dos grupos carbonilo dos nós de ligação, do que ligar-se aos iões triflato e aos átomos de oxigénio das cadeias de POE.

4.2 Híbridos amidosils

A rede híbrida amidosil de Classe II é baseada numa rede siliciosa ligada a cadeias de PE de diferentes comprimentos, sendo a ligação entre os componentes orgânico e inorgânico efectuada através de nós de ligação de tipo amida.

4.2.1 Híbridos di-amidosils e mono-amidosils não dopados

Na presente estudo, com o fim de facilitar a compreensão por parte dos leitores, será feita em cada secção primeiro a apresentação e a interpretação dos resultados dos materiais amidosils amorfos e em seguida as dos materiais amidosils ordenados. É de referir, no entanto, que nalguns casos a interpretação dos resultados é feita ou separando o sistema híbrido di-amidosil do sistema mono-amidosil, ou analisando em conjunto ambos os sistemas, não se considerando o diferente grau de organização dos mesmos.

Tabela 4.11 - Comparação dos vários sistemas di-ureais.

d-U(2000)										d-U(900)	
CF ₃ SO ₃				TFSI		ClO ₄ ⁻ Li ⁺					
		Li ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺						
Carga/raio iónico (Å ⁻¹)		1/0.76 = 1.31	1/1.38 = 0.72	2/0.72 = 2.77	2/0.74 = 2.7	1/0.76 = 1.31		1/0.76 = 1.31		1/0.76 = 1.31	
Velocidade de troca iónica (s ⁻¹) [21]		5x10 ⁸	10 ⁹	10 ⁵	10 ⁷	5x10 ⁸		5x10 ⁸		5x10 ⁸	
Condutividade iónica (S cm ⁻¹)	T ≈ 30°C	5.8x10 ⁻⁶ (n = 20)	1.1x10 ⁻⁵ (n = 20)	4.0x10 ⁻⁶ (n = 20)	2.7x10 ⁻⁶ (n = 60)	3.2x10 ⁻⁵ (n = 35)		1.0x10 ⁻⁵ (25 ≤ n ≤ 8)		1.0x10 ⁻⁶ (15 ≤ n ≤ 8)	
	T ≈ 100°C	2.1x10 ⁻⁴ (n = 10)	6.2x10 ⁻⁴ (n = 20)	6.7x10 ⁻⁵ (n = 20)	7.0x10 ⁻⁵ (n = 20)	1.2x10 ⁻³ (n = 35)		1.0x10 ⁻³ (25 ≤ n ≤ 8)		1.0x10 ⁻³ (15 ≤ n ≤ 8)	
Materiais amorfos		n ≥ 5	40 ≥ n ≥ 7	40 ≥ n ≥ 10	200 ≥ n ≥ 5	-		n ≥ 5		n ≥ 5	
Complexo POE/sal FT-IR/FT-Raman		n ≤ 10	n < 10	n ≤ 10	n < 40	n < 20		n < 40		n ≤ 20	
Complexo POE/sal XRD e DSC		n = 1 (POE ₃ LiCF ₃ SO ₃)	n = 1 (POE ₃ KCF ₃ SO ₃)	n = 1 (XRD) e 5 (DSC) (POE ₈ (MgCF ₃ SO ₃))	n = 1	-		-		-	
Presença de sal		-	n = 1	-	-	-		n = 1		n < 1	
Interação polímero/catão		n < 20	n < 10	n < 20	n < 40	n ≤ 40		n ≤ 40		n < 20	
Interação amida/catão	coordenação	em todo o intervalo de concentrações analisadas		em todo o intervalo de concentrações analisadas	em todo o intervalo de concentrações analisadas	em todo o intervalo de concentrações analisadas		em todo o intervalo de concentrações analisadas		em todo o intervalo de concentrações analisadas	
	saturação dos grupos C=O	n = 5	n = 10	n = 20	n = 20	n = 5		n = 5		n = 1	
Interação catão /anião	iões livres	em todo o intervalo de concentrações analisadas	em todo o intervalo de concentrações analisadas	em todo o intervalo de concentrações analisadas	em todo o intervalo de concentrações analisadas	em todo o intervalo de concentrações analisadas		em todo o intervalo de concentrações analisadas		em todo o intervalo de concentrações analisadas	
	pares iónicos de contacto	em todo o intervalo de concentrações analisadas	n ≤ 5	n ≤ 40	n ≤ 20	n = 40		n ≤ 25 (conf. monodentada e conf. bidentada)		n ≤ 15 (conf. monodentada) n ≤ 10 (conf. bidentada)	
	agregados iónico	n ≤ 5	n ≤ 5	n ≤ 5	n ≤ 20	-		n = 0.5		-	

4.2.1.1 Estrutura, morfologia e propriedades térmicas

Os espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C e MAS de ^{29}Si dos sistemas híbridos d-A(8), d-A(10), m-A(4), m-A(8), AC-m-A(8) e m-A(14) são apresentados nas Figs. 4.64 e 4.65, respectivamente. A posição (δ) e a atribuição [126,127,128;129c-h,130,131] dos picos destes espectros estão patentes respectivamente nas Tabelas 4.12 e 4.13.

Os resultados de RMN CP/MAS de ^{13}C dos materiais híbridos di- e mono-amidosils (x) com $x = 4, 8, 10$ e 14 foram utilizados para caracterizar a estrutura e as conformações das cadeias metilénicas.

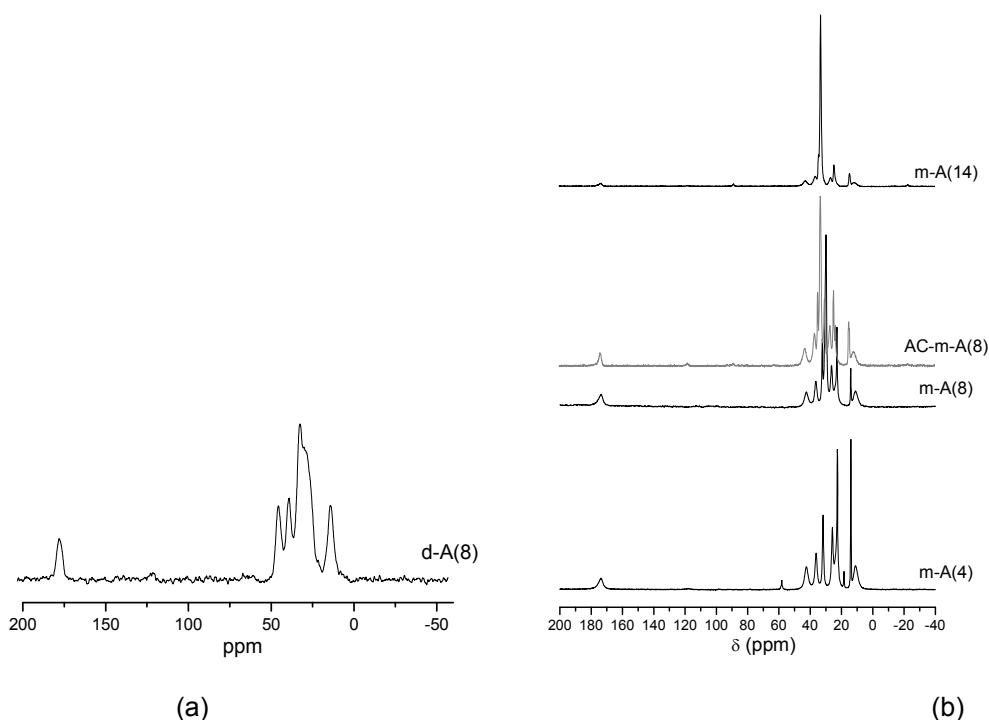


Fig. 4.64 - Espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C dos materiais híbridos di-amidosils (a) e mono-amidosils (b).

Os espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C dos híbridos amidosils d-A(8)/m-A(8) são dominados por um pico centrado a 29/30 ppm, devido à ressonância do átomo de carbono C^9/C^8 das cadeias metilénicas (Fig. 4.64(a)/ Fig. 4.64(b), Esquema 3.3 e Tabela 4.12), o que significa que estas adoptam conformações *gauche* [132,133,134]. O espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C do material mono-amidosil m-A(4) é dominado por uma série de picos, sendo aqueles centrados a cerca de 23 e 14 ppm os que apresentam maior intensidade.

Pelo contrário, os espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C dos materiais m-A(14) e AC-m-A(8) são dominados por um pico centrado a 32 ppm, devido à ressonância do

átomo de carbono C^8 das cadeias metilénicas (Fig. 4.64(b), Esquema 3.3 e Tabela 4.12), revelando que as cadeias adoptam conformações *trans* [132,133,134,135,136].

A posição dos restantes picos encontrados nos espectros dos amidosils reproduzidos na Fig. 4.64, associados à ressonância dos átomos de carbono das cadeias metilénicas dos mono-amidosils m-A(x) com $x = 4, 8$ e 14 e dos di-amidosils d-A(8) e a sua atribuição é reportada na Tabela 4.12. O sinal característico do grupo carbonilo do grupo amida C^8 (d-A(8)), C^{12} (AC-m-A(8), m-A(8) e m-A(14)) e C^{11} (m-A(4)) aparece a 174 ppm (Fig. 4.64, Tabela 4.12 e Esquema 3.3). Os picos de ressonância devidos às cadeias de propilo ligadas ao átomo de silício são observados a 42 (C^3), a 23-26 (C^2) e a 11 ppm (C^1) nos materiais di- e mono-amidosils (Fig. 4.64, Tabela 4.12 e Esquema 3.3). A comparação dos espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C dos materiais híbridos amidosils com os espectros de RMN de ^{13}C dos precursores m-ADPTES(x) e d-ADPTES(x) (Tabela 3.7) comprova que não ocorreu quebra de ligações nos grupos funcionais (cadeias metilénicas e propílicas e grupo amida) dos precursores durante o passo 2 da síntese. A ausência dos picos associados à ressonância dos grupos etoxilo nos materiais mono-amidosils (AC-m-A(8), m-A(8) e m-A(14)) e di-amidosils (d-A(8)) a aproximadamente 58 ppm (C^4) e 18 ppm (C^5) (Tabelas 4.12 e 3.7 e Esquema 3.3) demonstra que a reacção de hidrólise foi completa nos casos mencionados.

Tabela 4.12 - Resultados de RMN CP/MAS de ^{13}C dos materiais amidosils

Mono-amidosils								di-amidosils	
x = 4		x = 8		x = 14		x = 8 ácida		x = 8	
δ (ppm)	Atribuição	δ (ppm)	Atribuição	δ (ppm)	Atribuição	δ (ppm)	Atribuição	δ (ppm)	Atribuição
174	C^{11}	174	C^{12}	174	C^{12}	173	C^{12}	174	C^8
58	C^4	-	-	-	-	-	-	-	-
42	C^3	42	C^3	42	C^3	43	C^3	42	C^3
36	C^6	36	C^6	36	C^6	37	C^6	35	C^6
-	-	-	-	34	C^9	34	C^9	-	-
32	C^8	32	C^9	32	C^8	33	C^8 <i>trans</i>	-	-
-	-	30	C^8	-	-	31	C^8 <i>gauche</i>	29	C^9
26	C^7	26	C^7	26	C^7	27	C^7	26	C^2
23	C^2/C^9	23	C^2/C^{10}	24	C^2/C^{10}	24	C^2	25	C^7
18	C^5	-	-	-	-	23	C^{10}	-	-
14	C^{10}	14	C^{11}	14	C^{11}	14	C^{11}	-	-
11	C^1	11	C^1	11	C^1	12	C^1	11	C^1

Podemos concluir que as cadeias metilénicas dos materiais híbridos m-A(14) e AC-m-A(8), que adoptam conformações *all-trans*, se encontram mais ordenadas do que as dos restantes híbridos di- ou mono-amidosils examinados. Deste modo, o comprimento das cadeias metilénicas e as condições experimentais de síntese representam factores importantes na organização das estruturas dos híbridos.

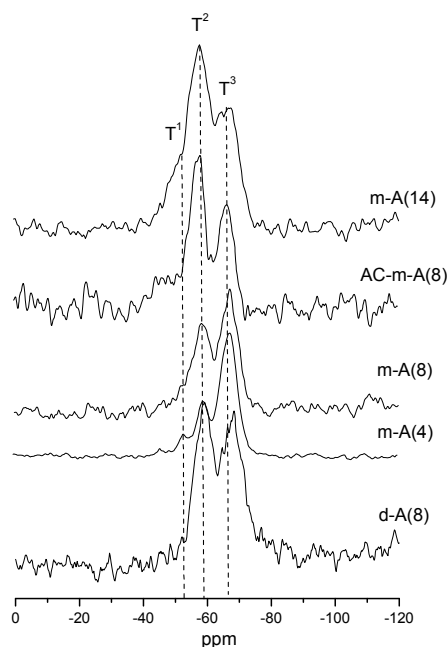


Fig. 4.65 - Espectros de RMN MAS de ^{29}Si dos materiais híbridos di-amidosils e mono-amidosils.

O grau de policondensação da rede siloxano das amostras híbridas mono-amidosils (m-A(4), m-A(8), AC-m-A(8) e m-A(14)) e di-amidosils (d-A(8)) foi quantificado usando os resultados de RMN MAS de ^{29}Si (Fig. 4.65).

Os espectros de RMN MAS de ^{29}Si dos materiais amidosils examinados apresentam três sinais a aproximadamente -52, 59.0 e -67.0 ppm (Fig. 4.65 e Tabela 4.13), atribuídos respectivamente às unidades T^1 , T^2 e T^3 . O ambiente do silício T^1 (-51.6 ppm) é praticamente desprezável no caso do híbrido di-amidosil d-A(8). A ausência da unidade SiO_4 (tipo Q) nos espectros de RMN MAS de ^{29}Si confirma que as ligações Si-C não foram quebradas durante a síntese (Fig. 4.65 e Tabela 4.13). As proporções relativas dos diferentes ambientes de silício determinadas para os cinco híbridos mostram que os principais ambientes presentes são T^2 e T^3 nos híbridos AC-m-A(8), m-A(14) e d-A(8). No caso do híbrido m-A(4) a proporção da unidade T^2 é significativamente superior à das restantes unidades.

A razão c foi calculada para os híbridos amidosils (Tabela 4.13), tendo sido obtidos

valores de c na ordem de 83%, 82% e 89%, respectivamente para os materiais híbridos m-A(8), d-A(8) e m-A(4). No caso dos sistemas híbridos m-A(14) e AC-m-A(8) foram obtidos, respectivamente, valores de 73 e 74%.

Deste modo, a policondensação foi favorecida nos materiais híbridos amidosils incorporando dois nós de ligação amida, aumentando com a diminuição do número de grupos CH₂ na cadeia metilénica. Além disso, estes dados permitem inferir que as condições experimentais de síntese influenciam fortemente o grau de policondensação.

As fórmulas empíricas deduzidas através dos resultados de RMN CP/MAS de ¹³C e MAS de ²⁹Si, para os sistemas híbridos amidosils estão patentes na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Resultados de RMN MAS de ²⁹Si dos materiais amidosils.

RMN MAS de ²⁹ Si						
Sistema	x	δ (ppm)				Fórmula Empírica
		T ¹ (%)	T ² (%)	T ³ (%)	c (%)	
mono-amidosils	4	-53.4 (5.6)	-59.2 (21.8)	-67.3 (72.6)	89	R' Si(OR) _{0.3} (O) _{1.3}
	8	-53.8 (13.7)	-58.9 (33.4)	-66.9 (52.9)	83	R' Si(OH) _{0.6} (O) _{1.2}
	14	-49.5 (8.5)	-57.8 (59.9)	-67.0 (31.6)	74	R' Si(OH) _{1.1} (O) _{0.8}
	8 cat. ácida.	-53.1 (3.4)	-57.7 (50.2)	-66.1 (46.4)	73	R' Si(OH) _{1.2} (O) _{0.7}
di-amidosils	8	51.6 (0.9)	58.8 (52.6)	67.8 (46.5)	82	R'' _{0.5} Si(OH) _{0.5} (O) _{1.2}

R' = CH₃-(CH₂)_x-C(=O)-NH-(CH₂)₃-

R'' = (CH₂)₈

R = CH₂CH₃ ou H

Os difractogramas de XRD dos di-amidosils (d-A(4), d-A(8) e d-A(10)) e mono-amidosils (m-A(4) e m-A(8)) apresentados na Fig. 4.66 exibem uma banda larga, de forma Gaussiana, centrada a cerca de 21.0 °, associada com a presença de ordem nos domínios siliciosos [9]. A segunda ordem destes picos surge sob a forma de um ombro fraco centrado a aproximadamente 42° (Fig. 4.66). Distâncias para a unidade estrutural de 4.1-4.3 Å foram calculadas para estes híbridos, usando a Lei de Bragg (Equação 2.5).

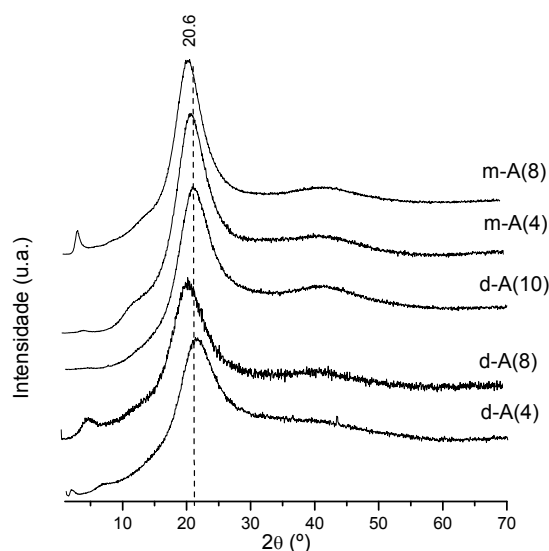


Fig. 4.66 - Diffractogramas de XRD dos materiais híbridos di-amidosils (d-A(4), d-A(8), d-A(10)) e mono-amidosils (m-A(4) e m-A(8)).

Nos diffractogramas dos híbridos di-amidosils d-A(4), d-A(8), d-A(10) e do mono-amidosil m-A(8) são observados igualmente picos fracos a mais baixos ângulos (7.0 , 5.0 , 4.7 , 4.6 e 3.3° , respectivamente) (Fig. 4.66), que se devem a interferência de espalhamento das partículas [9,11]. As distâncias interpartículas calculadas com base na posição destes picos são 12 , 17 , 16 , 12 e 17 Å, respectivamente para os materiais amidosils d-A(4), d-A(8), d-A(10), m-A(4) e m-A(8). O facto de os valores mais baixos terem sido encontrados para os híbridos d-A(4) e m-A(4) está correlacionado com o facto destes dois materiais serem constituídos por cadeias metilénicas mais curtas que as dos híbridos d-A(8) e m-A(8).

O comprimento de coerência para o qual a unidade estrutural sobrevive nos di-amidosils (d-A(4), d-A(8), d-A(10)) e mono-amidosils (m-A(4) e m-A(8)) foi estimado usando a equação de Scherrer modificada (Equação 2.7). Valores de 8.0 , 9.0 e 15 Å foram obtidos respectivamente para d-A(4), d-A(8) e d-A(10). Os comprimentos de coerência calculados para os materiais mono-amidosils m-A(4) e m-A(8) foram, respectivamente, de 19 e 17 Å.

Na Fig. 4.67 são reproduzidas imagens de SEM e TEM do material híbrido AC-m-A(8), as quais evidenciam a presença de estruturas lamelares.

A mesma conclusão pode ser retirada da análise das imagens de SEM do material mono-amidosil m-A(14) representadas na Fig. 4.68.

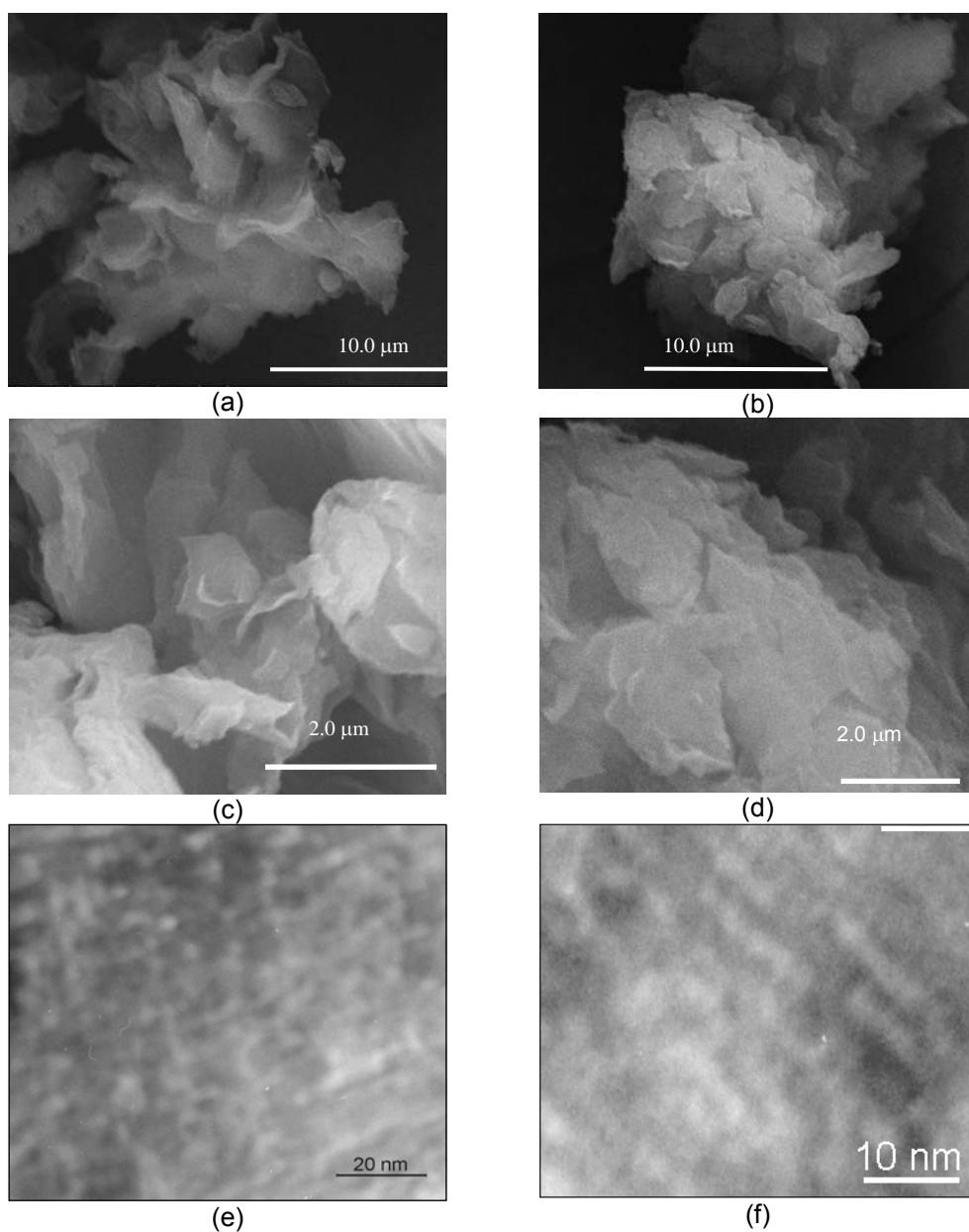


Fig. 4.67 - Imagens de SEM (a-d) e TEM (e-f) do material híbrido mono-amidosil AC-m-A(8).

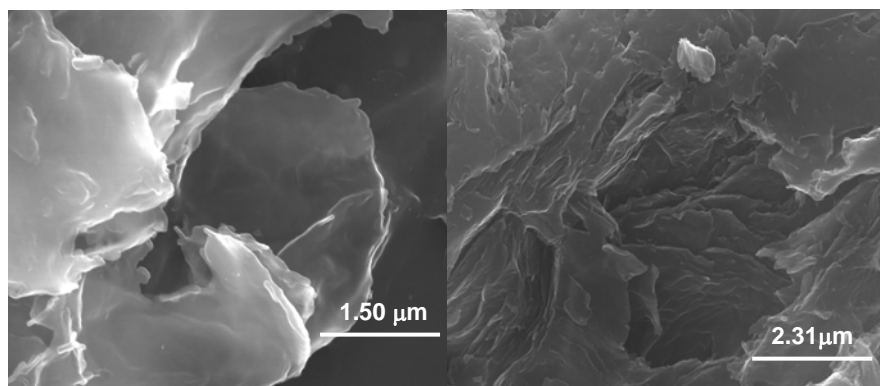


Fig. 4.68 - Imagens de SEM em diferentes ampliações do material híbrido mono-amidosil m-A(14).

Os difractogramas dos materiais híbridos m-A(14) e AC-m-A(8) são apresentados na Fig. 4.69. Com o objectivo de fazer um estudo da estrutura nanométrica destes materiais tornou-se necessário registar os difractogramas a mais baixos ângulos, na região típica de SAXS (curvas a vermelho na Fig. 4.69).

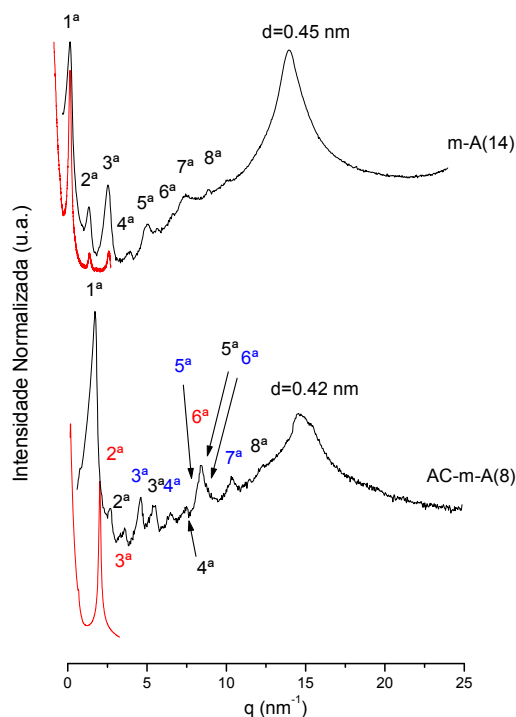


Fig. 4.69 - Difractogramas de XRD (linha preta) e SAXS (linha vermelha) dos híbridos mono-amidosils m-A(14) e AC-m-A(8).

Os híbridos AC-m-A(8)/m-A(14) apresentam estruturas de elevado grau de organização. Nas imagens de SEM e TEM respectivas (Figs. 4.67/4.68) são evidentes lamelas cristalinas de espessura nanométrica e dimensões laterais da ordem do micrómetro.

Os difractogramas de XRD dos materiais híbridos m-A(14) e AC-m-A(8) apresentam uma série de picos estreitos, típicos de estruturas exibindo ordem a média-longa distância (Fig. 4.69).

As reflexões a baixos valores de q ($q < 12 \text{ nm}^{-1}$) detectadas no XRD do híbrido mono-amidosil m-A(14) correspondem aos picos de ordem n de uma estrutura lamelar com um espaçamento de $l = 5.0 \text{ nm}$, onde $l = n \times 2\pi / q_n$ (Equação 4.1)

O pico a cerca de 2.026 nm^{-1} (Fig. 4.69) detectado no difractograma do híbrido mono-amidosil AC-m-A(8) é atribuído ao pico de 1ª ordem de uma estrutura lamelar com uma distância interlamelar de $l = 3.1 \text{ nm}$.

Como cada cadeia polimérica alquílica dos híbridos m-A(14)/AC-m-A(8) contém três átomos de carbono (propilo), 1 átomo de azoto (grupo amida), 1 átomo de carbono (grupo carbonilo) e 15/9 átomos de carbono (14/8 grupos CH_2 e 1 grupo CH_3), estimou-se um comprimento para a cadeia híbrida de 3.0/2.1 nm, assumindo distâncias médias para os grupos C–C, C–N, $-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-$ e $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}-$ de 0.15 nm. Estes resultados sugerem que os híbridos mono-amidosils m-A(14) e AC-m-A(8) apresentam estruturas lamelares de tipo bicamada compostos por domínios siliciosos 2D, separados por cadeias orgânicas orientadas perpendicularmente. A diferença entre as distâncias interlamelares estimada e experimental (6.0 e 5.0 nm, respectivamente, no caso do híbrido mono-amidosil m-A(14), e 4.2 e 3.1, respectivamente, no caso do AC-m-A(8)) sugere uma interpenetração cauda-a-cauda das cadeias em ambos os materiais mono-amidosils examinados.

Assumindo que a largura integrada corrigida l_{ma} (Cap. 3, secção 3.3) se relaciona essencialmente a efeitos de tamanho, os comprimentos de coerência das lamelas dos híbridos mono-amidosils m-A(14) e AC-m-A(8), estimados pela equação de Scherrer ($d = 4\pi/l_{ma}$) (Equação 4.2) são, respectivamente, iguais a 150 e 98 nm, a que correspondem cerca de 30 e 32 lamelas, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com a espessura das lamelas deduzida pelas imagens de SEM.

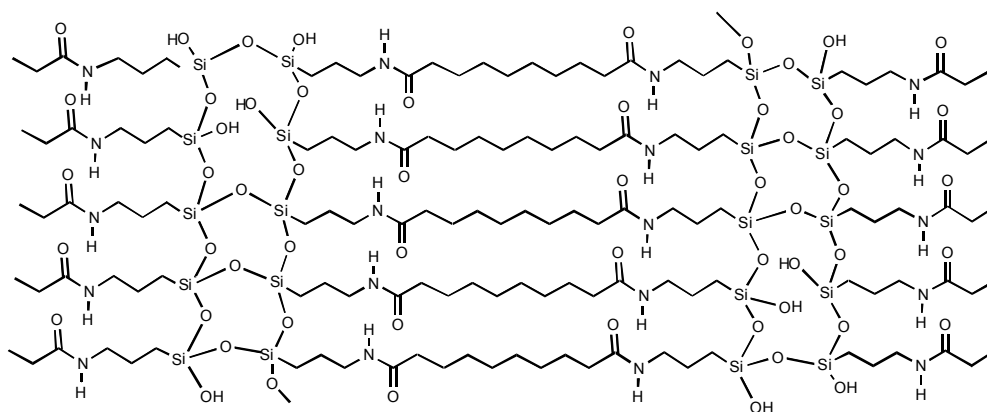
A reflexão a $q = 15.03 \text{ nm}^{-1}$ (Fig. 4.69) detectada no difractograma de XRD do mono-amidosil m-A(14) deve-se à existência de ordem nos domínios siliciosos 2D [9], ordem entre grupos amida [129(g)] e ordem entre cadeias [137]. A partir da posição deste pico calculou-se uma distância característica de $d = 0.42 \text{ nm}$ e da sua largura corrigida um comprimento de coerência de 11 nm.

De forma análoga, a reflexão de XRD a $q = 15 \text{ nm}^{-1}$ (Fig. 4.69), detectada no híbrido mono-amidosil AC-m-A(8), que corresponde a uma distância característica de 0.42 nm, é devida a ordem dentro dos domínios siliciosos [9], a ordem intermolecular amida-amida [129(g)] e ordem entre cadeias [137]. O comprimento de coerência para a qual a unidade estrutural sobrevive foi estimado para a posição deste pico, tendo-se obtido um valor de 7.2 nm para este mono-amidosil.

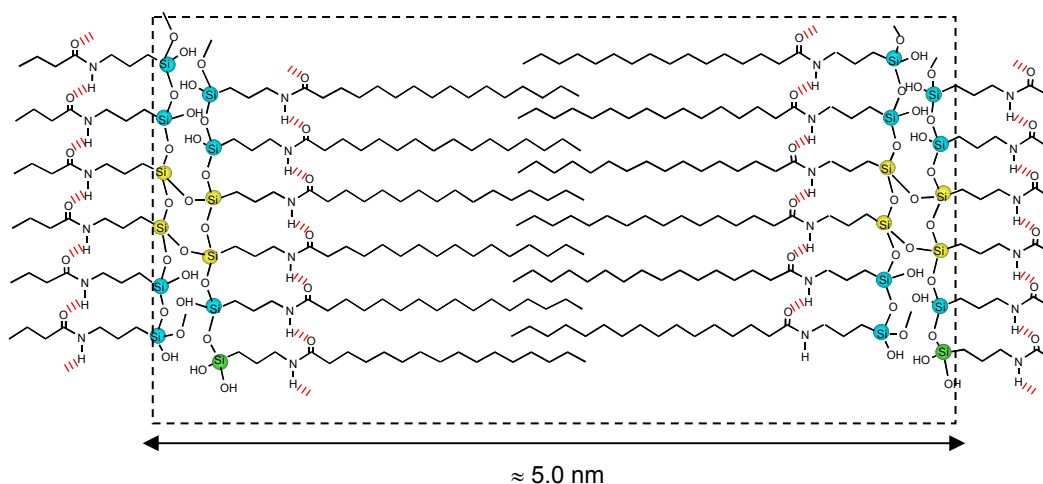
A diferença estrutural mais importante entre os mono-amidosils m-A(14) e m-A(8) é a distância entre lamelas, associada à diferença no comprimento de cadeia metilénica, enquanto que as distâncias e comprimentos de coerência na direcção perpendicular são idênticas

Os sistemas mono-amidosils m-A(14) e AC-m-A(8) podem assim ser considerados híbridos estruturalmente hierárquicos, uma vez que as suas estruturas combinam a auto-organização a várias escalas de comprimento [138].

Os resultados apresentados para os sistemas híbridos d-A(8) e m-A(14) permitem deduzir as seguintes estruturas (Esquemas 4.7 e 4.8, respectivamente). É de referir que a estrutura do material AC-m-A(8) será semelhante à da estrutura do mono-amidosil m-A(14).



Esquema 4.7 - Imagem representativa da estrutura do híbrido di-amidosil d-A(8).



Esquema 4.8 – Imagem representativa da estrutura do híbrido mono-amidosil m-A(14).

O estudo da estabilidade térmica dos híbridos di-amidosils e mono-amidosils foi crucial para determinar a aplicabilidade destes materiais, além de permitir alargar a sua caracterização. As análises térmicas de DSC e de ATG das amostras híbridas di- e mono-amidosils são apresentadas, respectivamente, nas Figs. 4.70 e 4.71.

As curvas de DSC dos materiais híbridos d-A(4), d-A(8), d-A(10), m-A(4) e m-A(8) (Fig. 4.70) revelam a ausência de picos de fusão. Esta observação está de acordo com as conclusões retiradas da análise do XRD, confirmando o carácter amorfo destes materiais. No entanto, as curvas de DSC dos materiais híbridos mono-amidosils m-A(14) e AC-m-A(8) exibem um pico de fusão centrado a 100 °C (início a 98 °C). Este pico endotérmico pode ser relacionado com a distância interlamelar, através da equação Thompson-Gibbs [139],

$$l = \frac{2\sigma_e}{\Delta H_v^0 \left(1 - \frac{T_m}{T_m^0}\right)}, \quad (4.3)$$

onde T_m é a temperatura de fusão observada para uma lamela de espessura l , T_m^0 é a temperatura de fusão de equilíbrio de um cristal de densidade infinita, σ_e é a energia livre de superfície por unidade de área de face basal e ΔH_v^0 é a entalpia de fusão de um cristal de polietileno ideal por unidade de volume (para o polietileno $T_m^0 = 414.2$ K, $\sigma_e = 60.9 \cdot 10^{-3}$ J/m² e $\Delta H_v^0 = 2.88 \cdot 10^8$ J/m³ [140]. Os valores de l determinados para os materiais híbridos m-A(14) e AC-m-A(8) foram 5.2 e 3.3 nm, respectivamente, os quais coincidem com os valores obtidos pelas análises de XRD e SAXS.

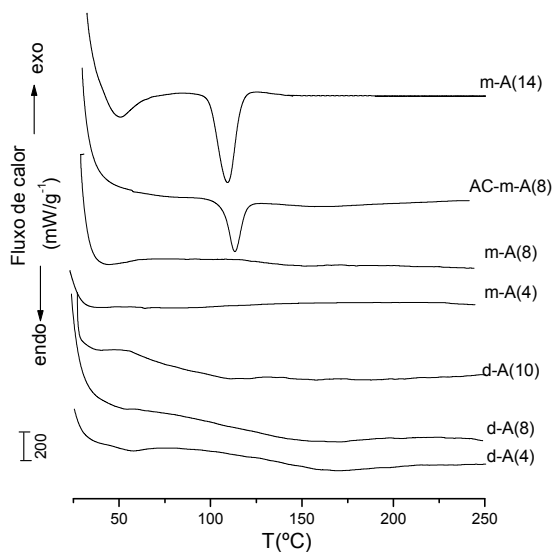


Fig. 4.70 – Curvas de DSC das amostras híbridas di- e mono-amidosils.

No híbrido di-amidosil d-A(4) o início da perda de massa é observado a uma temperatura baixa (79.2 °C) e evolui depois lentamente até a amostra sofrer uma degradação acelerada a cerca de 380 °C (Fig. 4.71). Uma perda progressiva de massa no material di-amidosil d-A(8) tem início à volta de 245 °C. A aproximadamente 400 °C a perda de massa aumenta significativamente neste material híbrido (Fig. 4.71). As

perdas graduais de massa observadas nas curvas de ATG dos materiais híbridos d-A(4) e d-A(8) são consistentes com as bandas endotérmicas bastante largas e fracas, centradas a cerca de 160 °C, observadas nas curvas de DSC dos respectivos materiais (Fig. 4.71).

Nas curvas de ATG dos materiais híbridos mono-amidosils é evidente uma única perda de massa a 450, 420 e 300 °C, respectivamente, para os híbridos mono-amidosils m-A(x) com $x = 4, 8$ e 14 (Fig. 4.71). No caso destas amostras verifica-se que a estabilidade térmica diminui com o aumento do número de grupos CH_2 da cadeia metilénica. No caso do material mono-amidosil AC-m-A(8) a degradação inicia-se a uma temperatura relativamente baixa (108 °C), evoluindo depois mais lentamente até que a amostra sofre uma degradação mais intensa a cerca de 250 °C. Face a estes resultados, podemos inferir que as condições experimentais de síntese também parecem influenciar a estabilidade térmica do material final, observando-se uma diminuição de estabilidade térmica no caso da síntese catalisada por ácido e na presença de excesso de água.

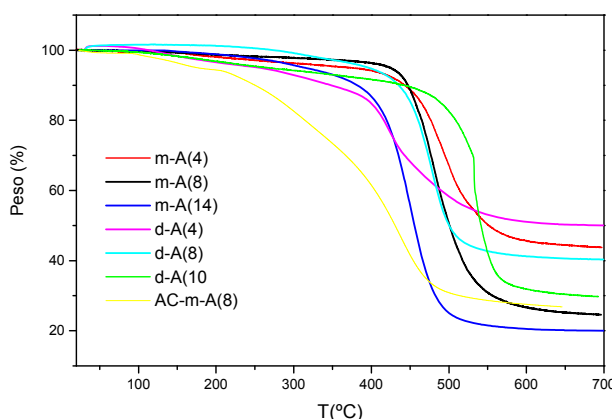


Fig. 4.71 - Curvas de ATG dos materiais híbridos di- e mono-amidosils.

Outra evidência das transição de ordem/desordem do material híbrido m-A(14) é fornecida pelos dados de XRD medidos em ciclos sucessivos de aquecimento/arrefecimento (Fig. 4.72).

Nos difractogramas de XRD (Fig. 4.72(a)) do material m-A(14) podemos constatar que a reflexão a $q = 15.03 \text{ nm}^{-1}$ detectada à temperatura ambiente sofreu um deslocamento para q inferiores ($q \approx 14 \text{ nm}$), quando o sistema foi aquecido até à temperatura de 120 °C. Ao arrefecer-se em seguida o mono-amidosil m-A(14) até à temperatura ambiente verificou-se que o valor inicial da reflexão atribuída aos domínios siliciosos foi retomado (Fig. 4.72(a)), embora não imediatamente exibindo deste modo histerese. Observa-se por outro lado, uma variação temporal logarítmica

da distância d até se retomar o valor original. Por outras palavras, a distância da unidade estrutural característica dos domínios siliciosos d aumenta de 0.42 nm para 0.45 nm com a temperatura, i.e., a rede siliciosa sofre expansão.

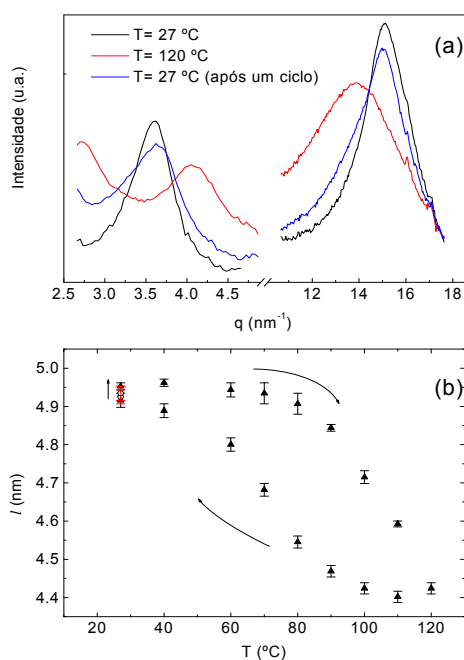
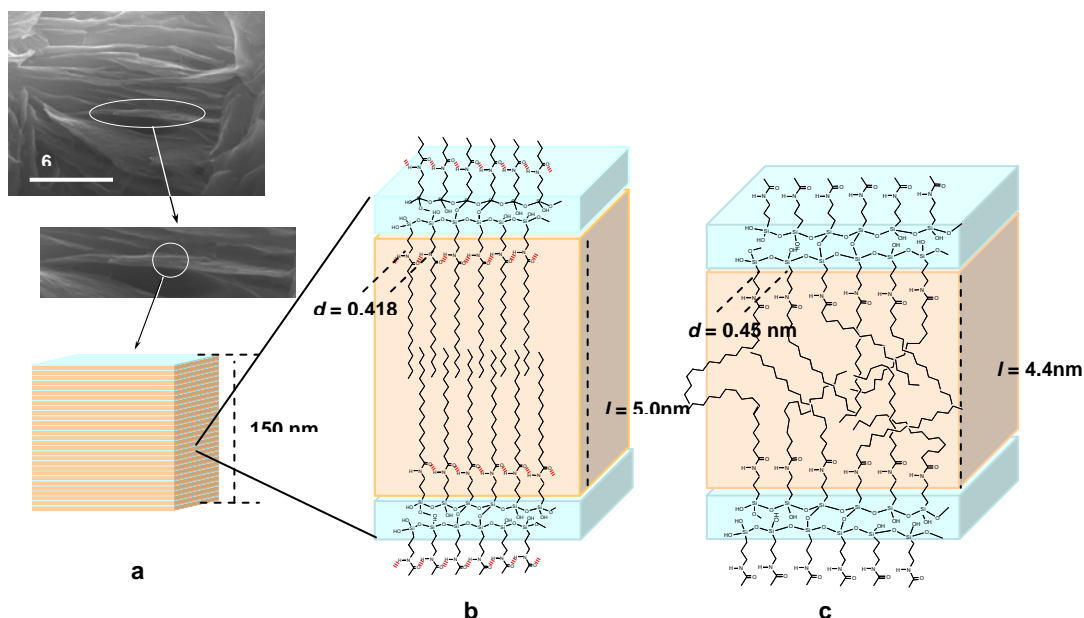


Fig. 4.72 – Dados de XRD mostrando a evolução das reflexões a $q = 3.6$ e 15.03 nm^{-1} com a temperatura durante os ciclos de aquecimento/arrefecimento (a). Dependência da distância interlamelar l com a temperatura. Os ciclos a cinza correspondem à relaxação do l após o arrefecimento (b). As medidas foram realizadas desde as 3 h subsequentes até às 100 h.



Esquema 4.9 - Imagem de SEM e representações esquemáticas da estrutura do híbrido mono-amidosil m-A(14). a) Porção lateral do material cristalino composto por várias bicamadas; b-c) Bicamada à temperatura ambiente e a 120 °C, respectivamente.

A reflexão a baixos valores de q ($q = 3.6 \text{ nm}^{-1}$) observada no XRD do híbrido mono-amidosil m-A(14), que corresponde ao pico de 1ª ordem, sofre um deslocamento para q superiores ($q = 4.1 \text{ nm}^{-1}$) (i.e., as lamelas contraem-se) (Fig. 4.72(a)) durante o processo de aquecimento. Acima de 80°C a distância interlamelar l diminui consideravelmente de 5.0 a 4.4 nm (Fig. 4.72(b)). No entanto, durante o arrefecimento, o mono-amidosil m-A(14) exhibe histerese, não se recuperando imediatamente o valor original de l . Dentro dos limites do erro experimental, l é recuperado após um período de $\sim 100 \text{ h}$ (círculos vermelhos na Fig. 4.72(b)), seguindo também uma dependência de tempo logarítmica.

O Esquema 4.9 apresenta um resumo dos fenómenos detectados após a interpretação dos anteriores resultados.

4.2.1.2 Análise das conformações das cadeias

Com o objectivo de estudar as conformações moleculares e a organização da estrutura das cadeias metilénicas dos sistemas híbridos di-amidosils e mono-amidosils foram utilizadas as espectroscopias de IR e de Raman. Os estudos espectroscópicos dos sistemas híbridos di- e mono-amidosils envolveu a inspecção de modos diagnóstico das cadeias metilénicas e dos nós de ligação, que sofrem mudanças características em frequência e/ou intensidade devido a alterações no grau ordem.

4.2.1.2.1 Efeito do comprimento de cadeia

Na presente secção irão ser investigadas as conformações das cadeias e as interacções entre estas. Com este propósito, foi levada a cabo a análise de algumas bandas: (i) modo simétrico e assimétrico de *stretching* do grupo CH_2 ($\nu_s\text{CH}_2$ e $\nu_a\text{CH}_2$, respectivamente).

A frequência, a intensidade e a largura das bandas $\nu_s\text{CH}_2$ e $\nu_a\text{CH}_2$ são sensíveis à proporção das conformações *gauche/trans*, ao grau de ordem das cadeias metilénicas e às interacções intermoleculares entre as cadeias [141,142]. As bandas $\nu_a\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$ características das conformações *all-trans* das cadeias metilénicas (material cristalino) surgem no espectro de IR, respectivamente, a $2919\text{--}2918 \text{ cm}^{-1}$ e $2849\text{--}2846 \text{ cm}^{-1}$ [141,142,143,144,145,146]. No caso das conformações *gauche*, as bandas $\nu_a\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$ sofrem um deslocamento para números de onda superiores no espectro de IR,

sendo normalmente observadas, respectivamente, a 2928-2924 e 2858-2856 cm^{-1} [134,141,142,143,144,145,146].

A posição e a intensidade da banda $\nu_s\text{CH}_2$ no espectro de Raman são complicadas devido à ressonância de Fermi entre o modo fundamental $\nu_s\text{CH}_2$ com vários harmônicos da vibração δCH_2 [142,146,147,148]. O modo $\nu_a\text{CH}_2$ é influenciado pelo acoplamento dos movimentos torsionais e rotacionais das cadeias [134,142,146,148]. No espectro de Raman o modo $\nu_a\text{CH}_2$ característico de cadeias metilénicas no estado cristalino (conformações *all-trans*) manifesta-se através de uma banda forte no intervalo 2884-2878 cm^{-1} , enquanto que o modo $\nu_s\text{CH}_2$ é caracterizado por bandas a 2930 cm^{-1} (fraca (f)), 2900-2898 cm^{-1} (média (m)) e 2850-2844 cm^{-1} (Forte (F)) [142,146,147,148]. No caso de cadeias metilénicas desordenadas (conformações *gauche*), o modo $\nu_a\text{CH}_2$ surge a 2897-2890 cm^{-1} e as bandas $\nu_s\text{CH}_2$ aparecem a 2920 cm^{-1} (m), 2904 cm^{-1} (m) e 2858-2853 cm^{-1} (F) [142,147,148]. O deslocamento para número de onda elevados e o alargamento das bandas indiciam o aumento da proporção dos conformeros *gauche*.

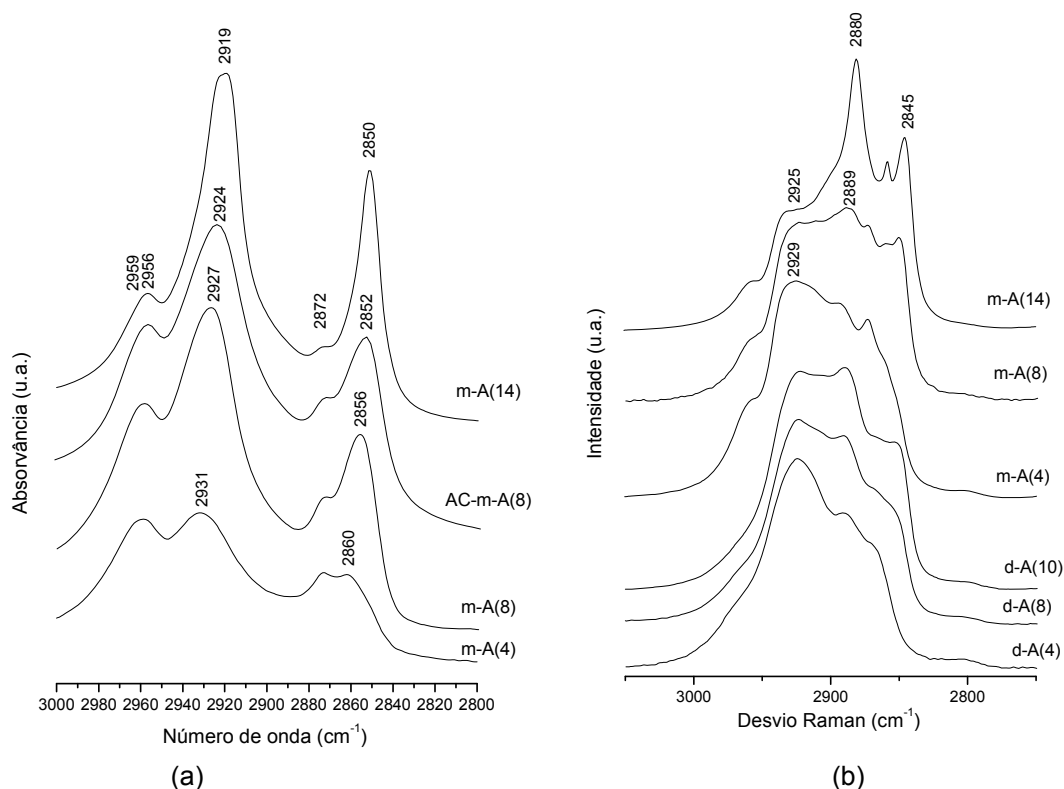


Fig. 4.73 - Espectros de FT-IR (a) e FT-Raman (b) nas regiões $\nu_s\text{CH}_2$ e $\nu_a\text{CH}_2$ dos materiais híbridos mono-amidosils e di-amidosils.

Os espectros de FT-IR/FT-Raman das regiões $\nu_s\text{CH}_2$ e $\nu_a\text{CH}_2$ dos materiais híbridos mono-amidosils/di-amidosils são apresentados nas Fig. 4.73(a)/Fig. 4.73(b).

Na Tabela 4.14 apresentam-se as frequências destes modos e a sua atribuição.

a) Espectros de FT-IR

As regiões $\nu_a\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$ dos espectros de FT-IR dos sistemas híbridos mono-amidosils desordenados m-A(4)/m-A(8) apresentam duas bandas intensas respectivamente a cerca de $2931/2929\text{ cm}^{-1}$ (muito forte (mF)) e $2860/2856\text{ cm}^{-1}$ (F)), (Fig. 4.73(a) e Tabela 4.14). As frequências e a lma das bandas $\nu_a\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$ para os materiais híbridos m-A(4)/m-A(8) (lma = $42/34$ e $12/10\text{ cm}^{-1}$, respectivamente) sugerem que as cadeias metilénicas adoptam conformações *gauche* (estado desordenado) [134,142].

As regiões $\nu_a\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$ dos espectros de FT-IR dos sistemas híbridos mono-amidosils AC-m-A(8)/m-A(14) apresentam duas bandas intensas a cerca de $2924/2919\text{ cm}^{-1}$ (mF) e $2852/2850\text{ cm}^{-1}$ (F), respectivamente (Fig. 4.73(a) e Tabela 4.14). A frequência, a intensidade e a lma das bandas $\nu_a\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$ dos materiais híbridos AC-m-A(8)/m-A(14) (lma = $29/21$ e $14/10\text{ cm}^{-1}$, respectivamente) indicam que as cadeias metilénicas estão em conformações *all-trans* e *gauche/all-trans* [134,142].

b) Espectros de FT-Raman

Os espectros de Raman dos híbridos di-amidosils (d-A(4), d-A(8) e d-A(10)) e mono-amidosils (m-A(4) e m-A(8)) na região νCH_2 exibem duas bandas intensas a aproximadamente 2929 e 2890 cm^{-1} e um ombro a 2855 cm^{-1} * (Fig. 4.73(b) e Tabela 4.14).

As bandas a cerca de 2855 e 2929 cm^{-1} , típicas das cadeias metilénicas desordenadas, são atribuídas respectivamente, ao modo fundamental $\nu_s\text{CH}_2$ e à ressonância de Fermi com muitos harmónicos da vibração δCH_2 [142,143,147,148]. A banda intensa a cerca de 2890 cm^{-1} é atribuída ao modo $\nu_a\text{CH}_2$ produzido por cadeias metilénicas no estado amorfo [142,147,148].

Os espectros de FT-Raman dos materiais híbridos mono-amidosils AC-m-A(8) e m-A(14) exibem duas bandas intensas a cerca de 2881 cm^{-1} e 2846 cm^{-1} (Fig. 4.73(b) e Tabela 4.14), atribuídas aos modos $\nu_a\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$, características das cadeias

* Os valores de números de ondas apresentados correspondem à média das frequências observadas no espectro de FT-Raman dos materiais em questão (ver Tabela 4.14).

metilénicas em conformações *all-trans* [142,146,149]. Os espectros destes materiais também são observadas duas bandas a 2925 e 2858 cm^{-1} , que são atribuídas, respectivamente, à ressonância de Fermi com muitos harmônicos da vibração δCH_2 [142,143,147,148] e ao modo fundamental $\nu_s\text{CH}_2$.

A razão de intensidade (r) das bandas $\nu_a\text{CH}_2$ ($\approx 2880 \text{ cm}^{-1}$) e $\nu_s\text{CH}_2$ ($\approx 2845 \text{ cm}^{-1}$) dos espectros de FT-Raman é sensível à desordem das cadeias metilénicas e ao arranjo de empacotamento [148]. O valor de r (1.60) obtido para o material híbrido mono-amidosil m-A(14) é da mesma ordem de magnitude do reportado pelos compostos n -alcanos cristalinos e pelo ácido palmítico sólido [148]. Relativamente ao híbrido mono-amidosil AC-m-A(8) foi obtido um valor de r de 1.4. O valor de r^\dagger calculado para os materiais híbridos mono-amidosils m-A(4) e m-A(8) (1.2-1.4) é da mesma ordem de grandeza dos n -alcanos líquidos [148]. Assim, os resultados anteriores, confirmam a presença de cadeias metilénicas em conformações *all-trans* no caso do material híbrido m-A(14) e AC-m-A(8). No entanto, no mono-amidosil AC-m-A(8) as cadeias metilénicas apresentam também alguma desordem.

A região de *stretching* do grupo C–C do esqueleto também fornece informação sobre as conformações das cadeias metilénicas dos materiais mono-amidosils. Os espectros de FT-Raman nesta região dos materiais AC-m-A(8)/m-A(14) exibem um par de bandas a aproximadamente 1124/1127 e 1062 cm^{-1} (Fig. 4.74), sendo características das conformações *all-trans*. No espectro de FT-Raman do material AC-m-A(8) também é detectada uma banda a 1080 cm^{-1} que corresponde à banda típica da interrupção das conformações *all-trans* [146(a)].

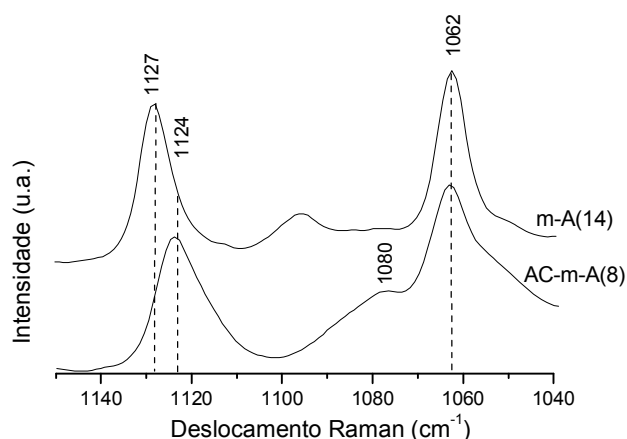


Fig. 4.74 - Espectros de FT-Raman na região de *stretching* do C–C dos híbridos mono-amidosils AC-m-A(8) e m-A(14).

[†] as bandas $\nu_a\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$, a considerar neste caso foram respectivamente 2890 e 2858 cm^{-1} .

Tabela 4.14 - Bandas características (cm^{-1}) observadas nos espectros de FT-IR e FT-Raman nas regiões $\nu_s\text{CH}_2$, $\nu_a\text{CH}_2$, Amida I, Amida II e δCH_2 dos materiais híbridos mono-amidossils e di-amidossils.

mono-amidossil m-A(x)										di-amidossil d-A(x)						Atribuição			
x = 4		x = 8		x = 8 AC		x = 14		x = 4		x = 8		x = 10							
IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R						
ν (cm ⁻¹)																			
-	2929		2929	-	2925	-	2925	-	2929	-	2929	-	2930	FT-Raman Ressonância de Fermi entre o modo fundamental ν _s CH ₂ com harmônicos da vibração δCH ₂					
2931	-	2927	-			-		-	-	-	-	-	-						
-	-	-	-	2924	-	2919	-	-	-	-	-	-	-						
-	2890	-	2890	-	-	-	-	-	2890	-	2890	-	2898						
-	-	-	-	-	2881	-	2880	-	-	-	-	-	-	FT-Raman ν _a CH ₂ conformações gauche ν _a CH ₂ conformações trans					
-	2858	-	2858	-	2860	-	2858	-	2857	-	2855	-	2850						
2860	-	2855	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-						
-	-	-	-	2852	-	2850	-	-	-	-	-	-	-						
-	-	-	-	-	2846	-	2845	-	-	-	-	-	-	FT-Raman ν _s CH ₂ conformações trans					
-	-	-	-	-	-	-	-	1754	-	1756	-	1750	-						
-	-	-	-	-	-	-	-	1736	-	1737	-	1731	-						
1709		1713	-	-	-	-	-	1713	-	1713	-	1707	-						
	-							1679	-	1679	-	1680	-	C=O "livre"					
1673	-	1670	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-						
1650	-	1648	-	1656	-	1653	-	-	-	-	-	-	-						
-	-				-	-	-	1652	-	1653	-	1649	-						
-	-		-	1640		1640	-		-	-	-	-	-	Associações amida-amida ordenadas					
1626	-	1626	-	1622	-	1623	-	1623	-	1625	-	1625	-						
1564	-	1560	-	1558	-	1556	-	1558	-	1563	-	1561	-						
1542	-	1540	-	1542	-	1541	-	1529	-	1533	-	1540	-						

Deste modo, podemos concluir que as cadeias metilénicas dos híbridos di-amidosils (d-A(4) e d-A(8)) e mono-amidosils (m-A(4) e m-A(8)) encontram-se no estado totalmente desordenado e adoptam conformações *gauche*, dados que corroboram com os resultados de RMN CP/MAS de ^{13}C , XRD e DSC (ver secção 4.2.1.1). No entanto, nos materiais híbridos AC-m-A(8) e m-A(14) as cadeias metilénicas adoptam conformações *all-trans*.

A evolução da estrutura dos híbridos mono-amidosils AC-m-A(8) e m-A(14) foi determinada por FT-IR nas regiões νCH_2 e δCH_2 em ciclos de aquecimento/arrefecimento, entre a temperatura ambiente e a temperatura de 120 °C, uma vez que tem lugar uma transição de ordem/desordem a aproximadamente 100 °C (Fig. 4.70). Acima de 120 °C, a formação de ligações Si-O-Si é favorecida, o qual provoca profundas alterações estruturais irreversíveis nos materiais. A análise do comportamento das bandas de FT-IR sensíveis às conformações das cadeias metilénicas dos sistemas mono-amidosils m-A(14) e AC-m-A(8) a várias temperaturas permitiu monitorizar as mudanças sofridas pelas cadeias metilénicas durante a transição ordem/desordem.

A frequência, a intensidade e a largura das bandas do modo δCH_2 também são sensíveis às interacções entre as cadeias e ao arranjo do empacotamento das cadeias [149]. Frequências elevadas ($\approx 1472\text{ cm}^{-1}$) no espectro de IR indicam a presença de cadeias metilénicas no estado cristalino (conformações *all-trans*). Frequências baixas ($\approx 1466\text{ cm}^{-1}$), bandas largas e de intensidade fraca são indicativas do movimento de cadeias normalmente associado com o estado líquido e consequentemente a razão *gauche/trans* aumenta [149].

a) Híbrido mono-amidosil AC-m-A(8)

A frequência das bandas $\nu_a\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$ do material AC-m-A(8) não é alterada nos ciclos de aquecimento/arrefecimento (Fig. 4.75(a)). Deste modo, podemos inferir que as modificações das cadeias metilénicas não são detectadas por FT-IR.

A banda δCH_2 do espectro de FT-IR do híbrido mono-amidosil AC-m-A(8) sofre um aumento significativo na largura com o aumento da temperatura ($\Delta\text{ma} = 10$ e 15 cm^{-1} a 20 e 120 °C, respectivamente) (Fig. 4.76(a)), que corresponde a uma diminuição das interacções intercadeias e a um aumento do movimento das cadeias, o que significa que estão mais desordenadas [145,149]. No entanto, é de referir que o máximo da

banda δCH_2 não se altera. Após arrefecimento até à temperatura ambiente, a I_{ma} da banda δCH_2 retomam os valores iniciais (Fig. 4.76(a)), i.e., as cadeias metilénicas retomam o estado ordenado e adoptam conformações *all-trans*.

Assim, pode-se concluir que as mudanças estruturais que ocorrem nas cadeias metilénicas do híbrido mono-amidosil AC-m-A(8) são reversíveis. Além disso, a diminuição da fracção das cadeias ordenadas do material AC-m-A(8) pode ser correlacionada com a diminuição das interações van der Waals entre as cadeias hidrofóbicas do segmento orgânico.

b) Híbrido mono-amidosil m-A(14)

As bandas $\nu_a\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$ dos espectros de FT-IR, do sistema híbrido m-A(14), após aquecimento, sofrem um deslocamento para números de onda superiores (2925 e 2854 cm^{-1} a 120 °C, respectivamente) ($I_{\text{ma}} = 28$ e 12 cm^{-1} a 120 °C, respectivamente) e a sua intensidade diminui (Figs. 4.75(b) e 4.77). Estes resultados provam que a população *gauche* aumenta progressivamente no híbrido mono-amidosil m-A(14), até que as cadeias orgânicas se tornam desordenadas, assemelhando-se ao estado líquido dos *n*-alcanos [142,145,149] (Figs. 4.75(b) e 4.77). Após o arrefecimento até a temperatura ambiente, a frequência e a I_{ma} das bandas $\nu_a\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$ do espectro de FT-IR do material mono-amidosil m-A(14) são restabelecidas após um período de ~72 h.

O modo δCH_2 do espectro de FT-IR do híbrido mono-amidosil m-A(14) sofre um deslocamento para números de onda mais baixos durante o aquecimento (Fig. 4.76). Simultaneamente, observa-se uma diminuição de intensidade e um alargamento ($I_{\text{ma}} = 20 \text{ cm}^{-1}$ a 120 °C). As presentes alterações correspondem a uma diminuição das interações entre as cadeias e a um aumento do movimento das cadeias, típico do estado líquido [145,149]. Após o arrefecimento subseqüente até à temperatura ambiente a banda δCH_2 retoma os valores iniciais.

Deste modo, podemos concluir que as mudanças estruturais sujeitas pelas cadeias metilénicas do mono-amidosil m-A(14) com a temperatura, apesar de reversíveis, são dependentes do tempo.

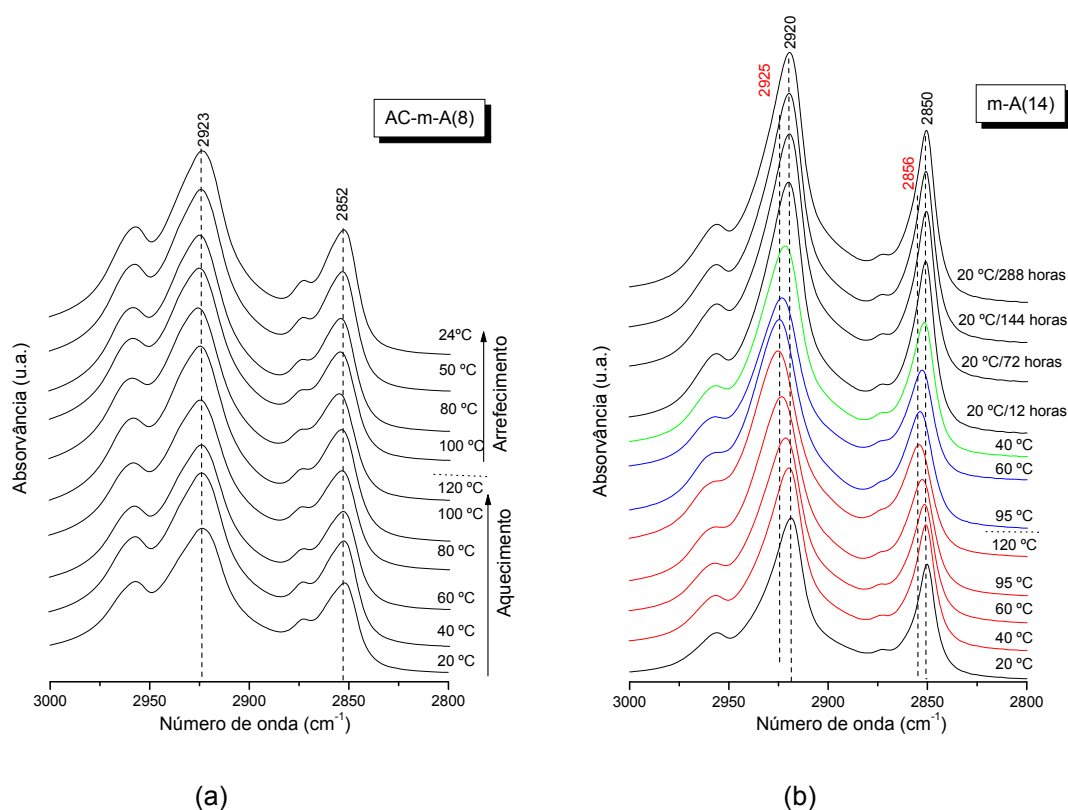


Fig. 4.75 - Evolução das regiões $\nu_a\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$ dos espectros de FT-IR dos híbridos mono-amidosils AC-m-A(8) (a) e m-A(14) (b) com a temperatura.

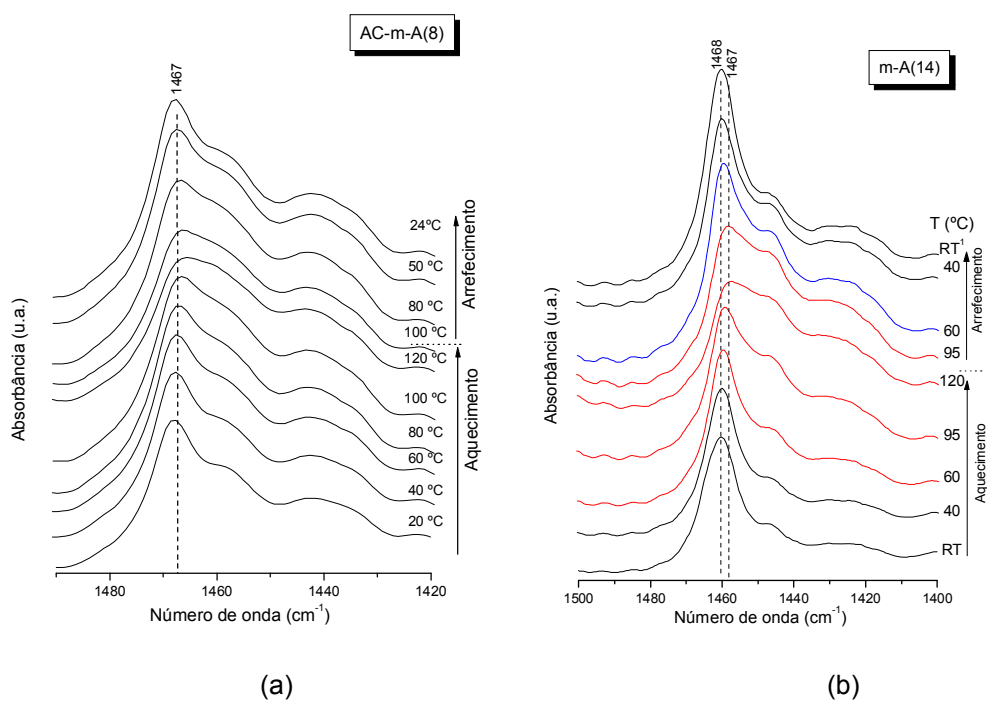


Fig. 4.76 – Evolução do modo δCH_2 dos espectros de FT-IR dos híbridos mono-amidosils AC-m-A(8) (a) e m-A(14) (b) com a temperatura.

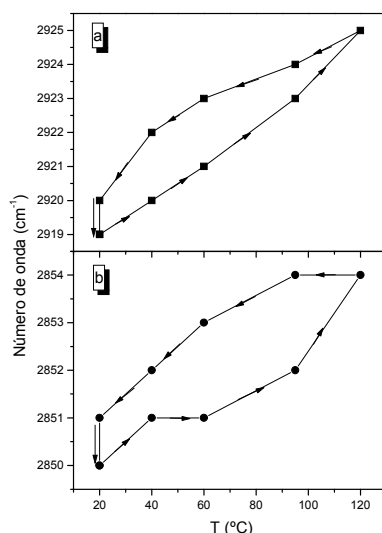


Fig. 4.77 - Evolução das frequências dos modos $\nu_a\text{CH}_2$ (a) e $\nu_s\text{CH}_2$ (b) do espectro de FT-IR do híbrido mono-amidosil m-A(14) com a temperatura.

4.2.1.2.2 Ligações de hidrogénio

De modo a avaliar a força e a extensão das ligações de hidrogénio nos sistemas híbridos di-amidosils (d-A(x) com $x = 4, 8$ e 10) e mono-amidosils (m-A(x) com $x = 4, 8$ e 14 e AC-m-A(8)) irão ser examinadas as regiões Amida I ($1800\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) e Amida II ($1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$).

O modo Amida I ($\nu\text{C=O}$) do grupo amida “livre” sofre um deslocamento para números de onda mais baixos, quando se observa a formação de associações via ligações de hidrogénio.

A região Amida II é sensível à conformação das cadeias e às ligações de hidrogénio, permitindo obter informação sobre a distribuição da força das ligações de hidrogénio [77]. O modo da amida “livre” sofre um deslocamento para maiores frequências, quando o grupo C=O se encontra envolvido em ligações de hidrogénio.

No espectro de IR as poliamidas apresentam uma banda intensa a 1640 cm^{-1} e um ombro a 1670 cm^{-1} , devido a grupos carbonilo com ligações de hidrogénio e “livres”, respectivamente [77,150]. No mesmo espectro a banda característica da Amida II é observada a 1545 cm^{-1} [77,150].

Os espectros de FT-IR dos híbridos di-amidosils (d-A(4), d-A(8) e d-A(10)) e mono-amidosils (m-A(4), m-A(8), AC-m-A(8) e m-A(14)) nas regiões Amida I e Amida II são reproduzidos na Fig. 4.78. Os resultados da desconvolução realizada nestas regiões espectrais para os materiais d-A(4), d-A(8) e d-A(10)/m-A(8), AC-m-A(8) e m-A(14) são

apresentados nas Figs. 4.79(a)/4.79(b). Os espectros de FT-IR a temperatura variável dos materiais híbridos m-A(14) e AC-m-A(8) são apresentados, respectivamente, nas Figs. 4.80(a) e 4.80(b). Os resultados da desconvolução dos espectros de FT-IR a temperatura variável e o gráfico da dependência das componentes individuais da região Amida I com a temperatura para os materiais híbridos m-A(14)/AC-m-A(8) são apresentados respectivamente nas Figs. 4.81(a) e 4.81(b)/4.82(a) e 4.82(b).

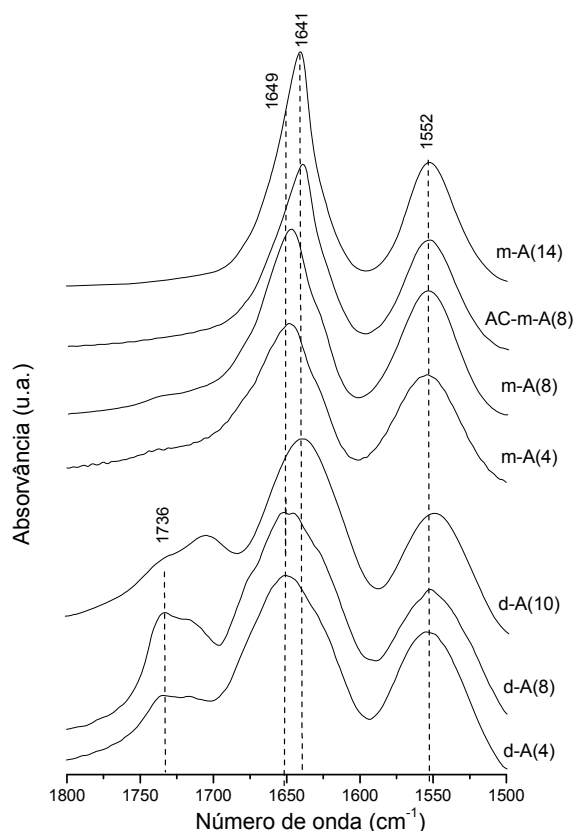


Fig. 4.78 - Espectros de FTIR nas regiões Amida I e Amida II dos mono-amidosils e di-amidosils.

A interpretação dos resultados das bandas Amida I e Amida II dos materiais di-amidosils e dos materiais mono-amidosils irá ser feita separadamente, devido não só à complexidade destes sistemas nestes intervalos espectrais, mas também ao diferente comportamento exibido por estes dois sistemas. Na Tabela 4.14 são apresentadas as componentes individuais das regiões Amida I e Amida II dos materiais di-amidosils e mono-amidosils.

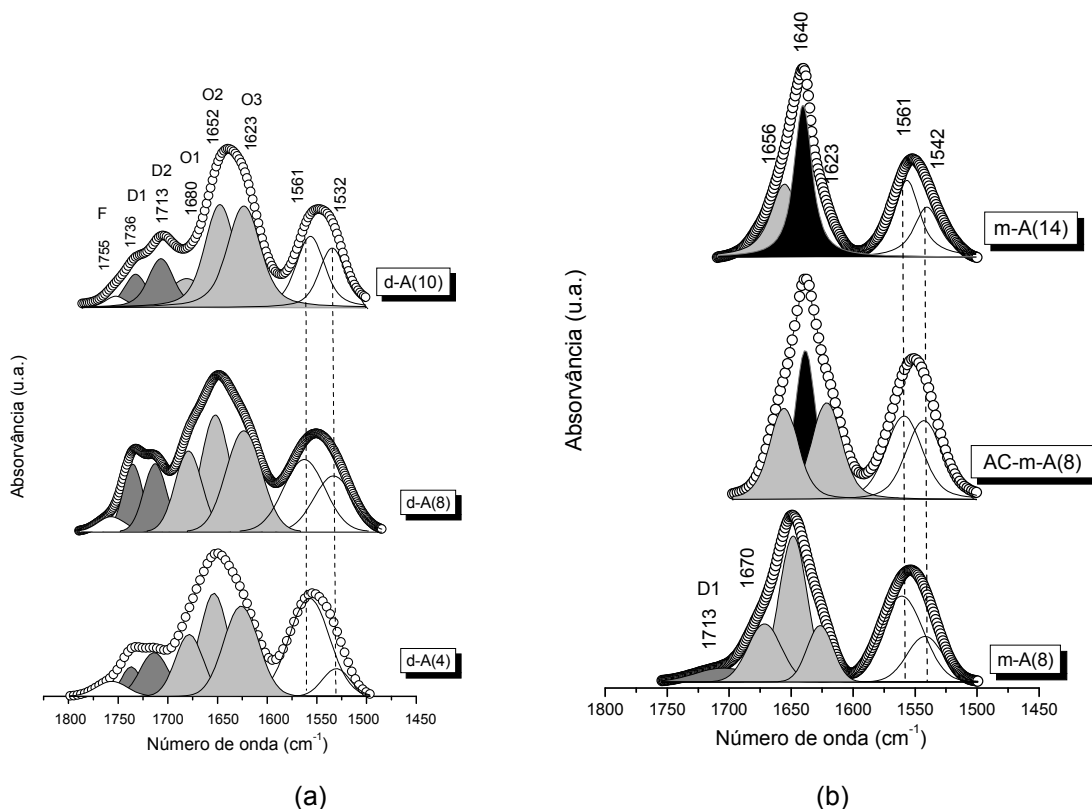
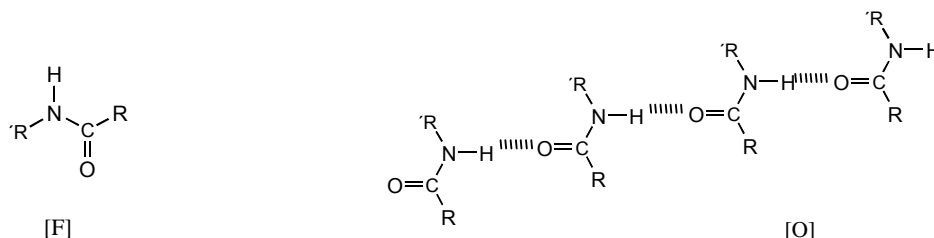


Fig. 4.79 - Resultados da desconvolução realizada na região Amida I dos materiais di-amidosils (a) e mono-amidosils (b).

(a) Híbridos di-amidosils

A região Amida I dos híbridos di-amidosils d-A(4), d-A(8) e d-A(10) exibe duas bandas largas cujos máximos de intensidade se situam a cerca de 1732 e 1650 cm^{-1} (Fig. 4.78). A banda a 1732 cm^{-1} foi decomposta em três componentes a aproximadamente 1755, 1736 e 1713 cm^{-1} (Fig. 4.79(a) e Tabela 4.14), enquanto a banda a 1650 cm^{-1} foi resolvida em três componentes a cerca de 1679, 1652 e 1623 cm^{-1} (Fig. 4.79(a) e Tabela 4.14). O evento a 1755 cm^{-1} é atribuído aos nós de ligação amida, em que os grupos N-H e C=O se encontram livres (Esquema 4.10). As componentes a cerca de 1736 e 1713 cm^{-1} são atribuídas a agregados amida-amida desordenados com diferentes grau desordem (agregados D1 e D2, respectivamente, em que, as ligações de hidrogénio entre os grupos N-H e C=O são muito fracas e fracas, respectivamente). As bandas a aproximadamente 1679, 1652 e 1623 cm^{-1} são atribuídas à absorção de grupos C=O, envolvidos em agregados contendo ligações de hidrogénio ordenadas de força de ligação crescente, respectivamente (agregados O1, O2, O3, respectivamente) (Esquema 4.10). O número elevado de componentes utilizado na desconvolução da zona Amida I demonstra o elevado grau de desordem

dos sistemas híbridos di-amidosils. É necessário referir a presença de uma maior complexidade relativamente aos materiais análogos di-ureasils. No caso dos di-amidosils foram identificados cinco diferentes tipos de ambientes de grupos C=O pertencentes a agregados amida-amida (Fig. 4.79(a) e Tabela 4.14).



Esquema 4.10

O modo Amida II das amostras híbridas d-A(4), d-A(8) e d-A(10) (Fig. 4.79(a) e Tabela 4.14), centrado a cerca de 1552 cm^{-1} , foi decomposto em duas componentes a 1561 e a 1529 cm^{-1} , o que sugere a existência de agregados via ligações de hidrogénio com dois graus de ordem.

(b) Híbridos mono-amidosils

A região Amida I dos espectros de FT-IR dos materiais híbridos m-A(x) com $x = 4$ e 8 é dominada por uma banda a 1649 cm^{-1} (Fig. 4.78), atribuída à absorção dos grupos C=O desordenados [77,150]. Os espectros dos materiais mono-amidosils m-A(14) e AC-m-A(8) são dominados por uma banda intensa a 1640 cm^{-1} (Fig. 4.78), atribuída à absorção de grupos C=O pertencentes a agregados amida-amida ordenados ligados via ligações de hidrogénio, característica do material cristalino [78].

A banda Amida I dos materiais mono-amidosils m-A(x) com $x = 4/8$ foi decomposta em quatro componentes situadas a cerca de $1709/1713$ ($I_{\text{ma}} = 43/49\text{ cm}^{-1}$), $1673/1670$ ($I_{\text{ma}} = 35/34\text{ cm}^{-1}$), $1650/1648$ ($I_{\text{ma}} = 27/25\text{ cm}^{-1}$) e $1630/1626\text{ cm}^{-1}$ ($I_{\text{ma}} = 28/24\text{ cm}^{-1}$) (Fig. 4.79(b) e Tabela 4.14). No caso dos materiais híbridos mono-amidosils m-A(14)/AC-m-A(8) a banda Amida I foi decomposta em três componentes a aproximadamente $1653/1656$ ($I_{\text{ma}} = 28/27\text{ cm}^{-1}$), $1640/1640$ ($I_{\text{ma}} = 20/17\text{ cm}^{-1}$) e $1623/1622\text{ cm}^{-1}$ ($I_{\text{ma}} = 15/28\text{ cm}^{-1}$) (Fig. 4.79(b) e Tabela 4.14).

As bandas a $1709/1713\text{ cm}^{-1}$ observadas nos espectros de FT-IR dos materiais m-A(4)/m-A(8) são atribuídas a grupos C=O “livres” [150] e as bandas a $1673/1670$ e a $1656/1648\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à absorção de grupos C=O envolvidos em ligações de hidrogénio de agregados amida-amida desordenados e grau de ordem crescente [77,150]. As bandas a cerca de 1640 e $1622\text{-}1626\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à absorção de

grupos C=O incluídos em associações amida-amida ordenadas [78]. A ausência da banda a cerca de 1679 cm^{-1} nos espectros de FT-IR dos materiais híbridos mono-amidosils m-A(14) e AC-m-A(8) indica que não existem grupos C=O “livres” [150].

A banda Amida II dos materiais híbridos mono-amidosils m-A(x) com $x = 4, 8$ e 14 e AC-m-A(8) é detectada a cerca de 1552 cm^{-1} (Fig. 4.78). Esta região foi decomposta em duas componentes a aproximadamente 1561 cm^{-1} ($\text{Ima} = 24\text{-}20\text{ cm}^{-1}$) e 1542 cm^{-1} ($\text{Ima} = 25\text{-}19\text{ cm}^{-1}$) (Fig. 4.79(b) e Tabela 4.14), o que sugere a presença de agregados formados via ligações de hidrogénio com dois graus distintos de ordem.

Como seria de esperar, a diferença de frequência ($\Delta\nu$) entre o máximo de intensidades das bandas Amida I e Amida II dos híbridos mono-amidosils m-A(14) e AC-m-A(8) ($\Delta\nu = 87\text{ cm}^{-1}$) é relativamente baixa comparativamente com o valor encontrado nos híbridos mono-amidosils m-A(4) e m-A(8) ($\Delta\nu = 97\text{ cm}^{-1}$). Estas observações confirmam que nos materiais mono-amidosils m-A(14) e AC-m-A(8) a força das ligações de hidrogénio é superior à dos materiais híbridos m-A(4) e m-A(8).

Seguidamente, será feita a apresentação e discussão dos dados resultantes do estudo da variação das componentes da região Amida I com a temperatura para os híbridos mono-amidosils m-A(14) e AC-m-A(8).

O valor de $\Delta\nu$ entre as bandas Amida I e Amida II para o material **m-A(14)** aumenta de 89 para 104 cm^{-1} quando se aumenta a temperatura de 20 para $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 4.80(a)). A $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ são observadas novas componentes a 1680 cm^{-1} (Fig. 4.81(a)) e a 1523 cm^{-1} (não apresentado), o que sugere que as ligações de hidrogénio se tornam mais fracas, que os agregados amida-amida são parcialmente destruídos e que se libertam grupos C=O [77]. Porém, a consequência mais drástica provocada pelo aquecimento é a redistribuição dos agregados via ligações de hidrogénio presentes, que se manifesta por um aumento significativo da quantidade de estruturas amida-amida desordenadas à custa da destruição dos agregados amida-amida ordenados. (Fig. 4.81(b)). Durante o arrefecimento, a velocidade de formação de ligações de hidrogénio que geram os agregados amida-amida à temperatura ambiente é relativamente lenta, o que significa que o sistema se encontra num estado metaestável. Após $\sim 168\text{ h}$, a reversibilidade ainda não é completa. Isto indica claramente que a velocidade de recuperação conformacional das cadeias poliméricas é muito mais rápida que a velocidade de reconstrução da rede de ligações de hidrogénio.

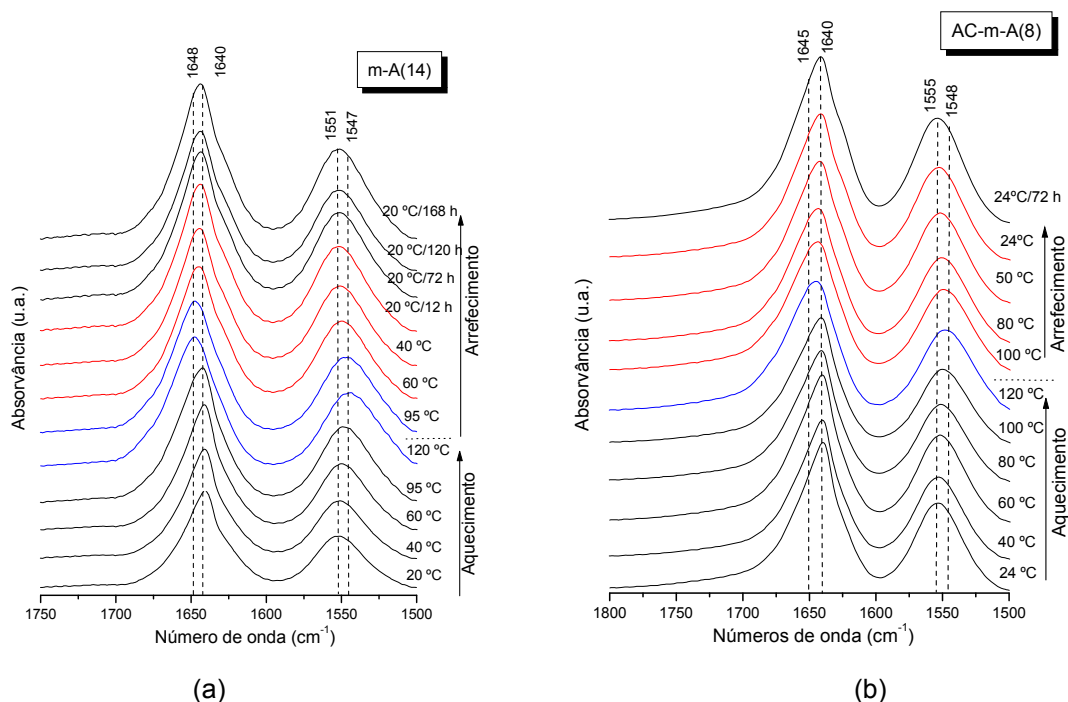


Fig. 4.80 – Evolução dos modos Amida I e Amida II dos espectros de FT-IR dos materiais híbridos mono-amidosils m-A(14) (a) e AC-m-A(8) (b) com a temperatura.

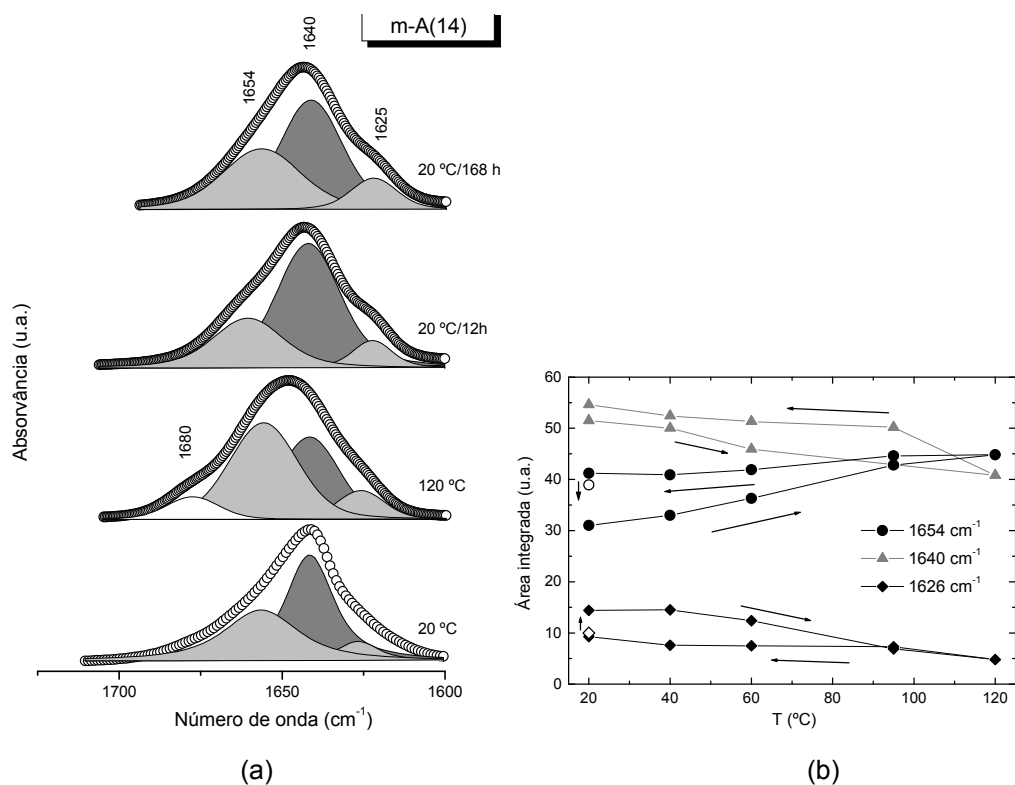


Fig. 4.81 - Resultados da desconvolução realizada na região Amida I dos espectros de FT-IR registados a temperatura variável (a) e dependência da área integrada das componentes individuais desta região espectral (b) do material mono-amidosil m-A(14).

Deste modo, podemos deduzir que a energética da transição ordem/desordem do material mono-amidosil m-A(14) envolve um sinergismo entre as interações van der Waals e as ligações de hidrogénio (*i.e.* a transição ordem/desordem nas cadeias metilénicas determina e ao mesmo tempo é governada pela aniquilação/formação da rede amida-amida). De facto, como as ligações de hidrogénio são fortemente direccionais, a sua aniquilação com o aumento da temperatura permite mudanças estruturais, particularmente a desorganização da parte orgânica.

No caso do híbrido mono-amidosil **AC-m-A(8)**, o valor de $\Delta\nu$ entre as bandas Amida I e da Amida II aumenta progressivamente (de 87 cm^{-1} a 20 °C para 97 cm^{-1} a 120 °C) Fig. 4.80(b)).

Nas Figs. 4.82(a) e 4.82(b) é possível observar em detalhe as modificações sofridas pelas diferentes componentes individuais da banda Amida I do híbrido mono-amidosil AC-m-A(8). Durante o aquecimento foi detectada a presença de uma nova componente a cerca de 1680 cm^{-1} , atribuída a C=O “livres” (acima de 40 °C) (Fig. 4.82(a)), o que sugere que as ligações de hidrogénio se tornam mais fracas, e os agregados amida-amida ordenados são destruídos (componentes a aproximadamente 1655 e 1640 cm^{-1}) com o aumento da temperatura (Fig. 4.82(b)). Além disso, é observado um aumento da área da componente a 1654 cm^{-1} e a diminuição da fracção das restantes componentes com o aumento da temperatura (Fig. 4.82(b)).

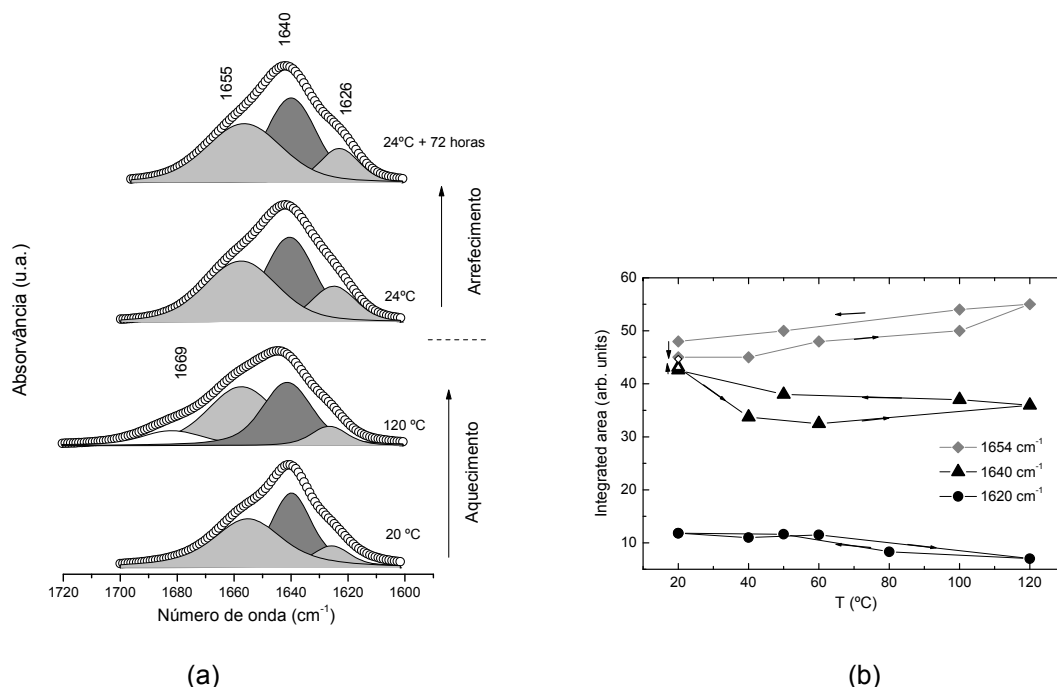


Fig. 4.82 - Resultados da desconvolução realizada na região Amida I dos espectros de FT-IR registados a temperatura variável (a) e dependência da área integrada das componentes individuais (não é apresentada a variação da componente a 1680 cm^{-1}) desta região espectral (b) do material mono-amidosil AC-m-A(8).

Durante o arrefecimento foi detectado um aumento na fracção dos agregados amida-amida ordenados e a diminuição da percentagem das componentes a cerca de 1654 cm^{-1} (Fig. 4.82(b)) no híbrido mono-amidosil AC-m-A(8).

A análise da Fig. 4.80(b) permite concluir que os valores iniciais dos máximos da intensidade das bandas da Amida I e Amida II são retomados após o arrefecimento à temperatura ambiente, o que sugere que as modificações observadas pelos grupos C=O nas regiões da Amida I e da Amida II são reversíveis. No entanto, a reversibilidade das componentes individuais detectadas na região Amida I só é alcançada após um período de 72 horas após o ciclo de arrefecimento (Figs. 4.82(a) e 4.82(b)). Deste modo, a velocidade de formação de ligações de hidrogénio e dos agregados amida-amida à temperatura ambiente é superior à verificada pelo sistema híbrido mono-amidosil m-A(14), talvez pelo facto das cadeias poliméricas neste sistema híbrido não sofrerem modificações apreciáveis.

Podemos concluir, a partir dos resultados de DSC, de XRD e de FT-IR, que os sistemas híbridos mono-amidosils m-A(14) e AC-m-A(8) experimentam uma transição ordem-desordem no intervalo de temperaturas de $90\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$, induzida pelas modificações das conformações das cadeias orgânicas. O aquecimento do híbrido mono-amidosil m-A(14) faz com que as cadeias metilénicas se tornem menos estendidas e menos empacotadas, devido ao aumento da concentração de conformeros *gauche*. Por outro lado, ao serem quebradas as interacções van der Waals, diminui a distância interlamelar. No entanto, as cadeias metilénicas do híbrido mono-amidosil AC-m-A(8) não sofrem modificações dignas de realce.

O processo termodinâmico de auto-organização das moléculas amfífilas de hidrocarbonetos, em particular a origem do processo (essencialmente entrópico e entálpico), tem sido matéria de intenso debate [151]. No presente caso, adoptou-se a abordagem de Nagle e Goldstein [152], que analisaram em profundidade a energética da transição de fusão das cadeias polietilénicas. De acordo com estes autores, as variações de entalpia devem-se a um termo envolvendo energia de coesão de van der Waals e um termo muito menor relacionado com a energia dos rotâmeros. As mudanças entrópicas são explicadas por um termo conformacional, um termo de volume excluído e um termo dominante relacionado com a expansão de volume.

4.2.1.3 Estudo das propriedades luminescentes dos materiais híbridos amidosils não dopados [153,154]

a) Híbridos di-amidosils

A Fig. 4.83(a) apresenta os espectros de fotoluminescência dos sistemas híbridos di-amidosils d-A(8) e d-A(4) realizados a 300 K a diferentes c.d.o. de excitação. Todos os espectros são compostos por uma banda larga de forma Gaussiana entre 380 e 580 nm, cuja energia de emissão sofre um desvio para a região do vermelho quando o c.d.o. de excitação aumenta de 300 a 430 nm. Para c.d.o. de excitação inferiores a 400 nm, o espectro da amostra híbrida d-A(8) sofre um deslocamento para a região do azul (800 cm^{-1}) relativamente ao material d-A(4). Para c.d.o. de excitação entre 420 - 440 nm, a diferença energética entre a emissão dos dois amidosils diminui até 400 cm^{-1} . Uma banda larga similar foi detectada nos materiais híbridos O-I di-ureasils [155]. A origem desta banda derivada da convolução de dois picos relacionados com processos de recombinações lacuna-electrão dos grupos NH dos nós de ligação e dos nanodomínios siliciosos (defeitos relacionados com o oxigénio, $^{\bullet}\text{O}-\text{O}-\text{Si}(\equiv\text{CO}_2)$) [155,156,157].

Na Fig. 4.83(b) são apresentados os espectros de excitação dos sistemas híbridos di-amidosils d-A(8) e d-A(4) observados a 300 K ao longo da banda de emissão dos híbridos apresentados na Fig. 4.83(a). Os espectros consistem numa banda larga assimétrica entre 300 e 450 nm. À medida que a energia diminui, o máximo da intensidade das bandas move-se para c.d.o. mais elevados e as bandas tornam-se mais largas, indicando claramente a presença de mais de uma componente. Os lados energéticos mais elevado e mais baixo podem ser atribuídos, respectivamente, à excitação preferencial da emissão originada nos grupos siliciosos e nos grupos NH [155,156]. Por redução da temperatura até 14 K, notam-se apenas os seguintes efeitos: um deslocamento da emissão para o azul de cerca de 900 cm^{-1} e um aumento da intensidade de fotoluminescência. Todas as outras características da fotoluminescência se mantêm as mesmas que as encontradas à temperatura ambiente.

As propriedades fotoluminescentes dos híbridos di-amidosils, em particular as do d-A(8), foram investigadas a partir de espectroscopia resolvida no tempo. Estas medidas foram realizadas a baixas temperaturas devido ao facto do período de tempo das propriedades luminescentes ser inferior ao limite de detecção do sistema experimental utilizado (10^{-5} s). A Fig. 4.84 mostra a emissão resolvida no tempo obtida a diferentes atrasos temporais. Para atrasos temporais curtos (0.05-5.00 ms) o

espectro revela a presença de três picos centrados a 425, a 460 e a 500 nm, enquanto para atrasos temporais elevados (>5.00 ms) foi detectado apenas o pico de menor energia. Estes resultados indicam que as componentes a 425 e a 460 nm têm a mesma natureza, enquanto que a banda a 500 nm tem uma origem diferente. Pela comparação destes resultados com os obtidos para híbridos O-I similares, as componentes mais energéticas e a componente de menor energia podem ser associadas, respectivamente, com os domínios siliciosos e com os grupos NH.

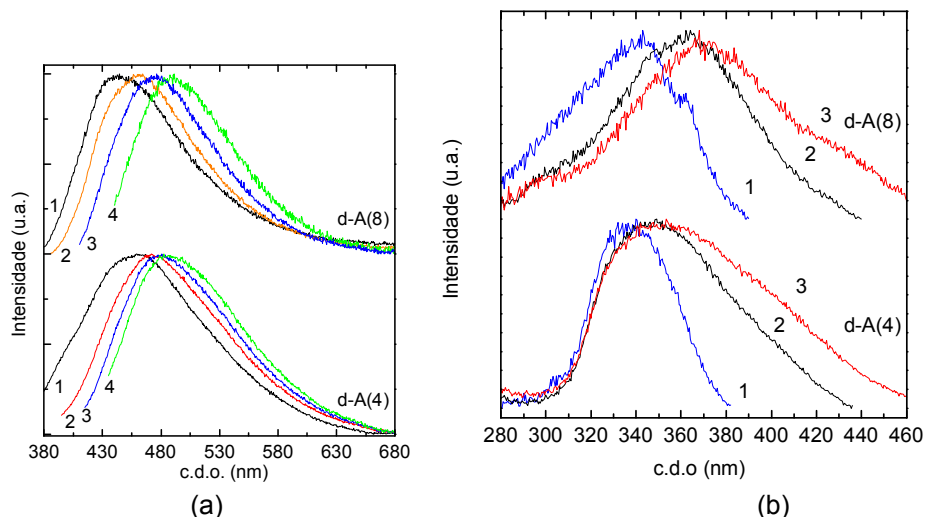


Fig. 4.83 - Espectros de fotoluminescência (300 K) a diferentes c.d.o. de excitação: (1) 350, (2) 375, (3) 400 e (4) 430 nm (a); espectros de excitação (300 K) a diferentes c.d.o. de monitorização: (1) 395, (2) 446 e (3) 480 nm (b) dos híbridos di-amidosils d-A(4) e d-A(8) [153].

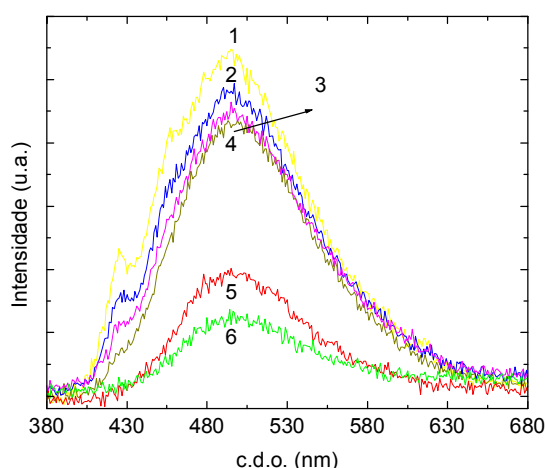


Fig. 4.84 - Espectros de fotoluminescência resolvidos no tempo a 14 K e sob um c.d.o. de excitação de 360 nm do híbrido di-amidosil d-A(8). Os espectros foram medidos com um atraso inicial de (1) 0.05, (2) 1.00, (3) 3.00, (4) 5.00, (5) 20.00 e (6) 50.00 ms [153].

As medidas de tempos de vida, τ , foram realizadas através do acompanhamento dos três picos observados nos espectros resolvidos no tempo (Fig. 4.84). Para atrasos temporais de 0.05 ms, as curvas de decaimento revelam um comportamento não-exponencial, caracterizado por um valor de tempo de decaimento médio (τ_{10}) no qual a intensidade máxima de emissão é reduzida a 1/10 da sua intensidade máxima. Para as emissões relacionadas com os grupos N-H e com os domínios siliciosos obtiveram-se, respectivamente, valores de τ_{10} de 160 ± 20 e 2.0 ± 0.1 ms.

O rendimento quântico da emissão absoluta foi quantificado para a amostra d-A(8) para c.d.o. de excitação entre 350-440 nm (Tabela 4.15). O valor máximo do rendimento quântico (5.4%) foi obtido para um c.d.o. de excitação de 375 nm, uma vez que este valor corresponde à posição máxima do pico do espectro de excitação (Fig. 4.83(b)). A este c.d.o. de excitação, ambas as componentes (NH e nanodomínios siliciosos) contribuem para a emissão final.

Tabela 4.15 - Rendimentos quânticos de emissão absoluta (ϕ) à temperatura ambiente para o híbrido di-amidosil d-A(8) a diferentes c.d.o. (λ_x) [153].

λ_x (nm)	350	365	375	400	440
ϕ (%)	3.1	4.2	5.4	3.4	3.8

A comparação dos valores de rendimento quântico do híbrido d-A(8) com os detectados nos híbridos di-ureasils permite afirmar que são similares [155,156]. O baixo rendimento quântico detectado para o sistema híbrido d-A(8) pode estar relacionado com a força das ligações de hidrogénio estabelecidas entre os grupos amida/amida. A presença de fortes ligações de hidrogénio contribui para a localização do próton, e deste modo dificulta a transferência induzida dos átomos de hidrogénio entre grupos NH [156,157]. Consequentemente, o rendimento quântico de emissão relacionado com estes grupos será mais baixo. Esta componente de emissão, selectivamente excitada por c.d.o. de excitação superiores a 420 nm [157], revela que o material di-amidosil d-A(8) apresenta um rendimento quântico de 3.8%. Para a luminescência originada nos nanodomínios siliciosos não é possível quantificar independentemente o respectivo valor de ϕ , porque no intervalo de c.d.o. de excitação usado não há excitação selectiva para esta emissão. O valor do rendimento quântico da emissão do grupo N-H medido para o c.d.o. de excitação de 440 nm é mais baixo que os valores observados para os materiais di-ureasils [157], o que sugere que o processo de transferência no material híbrido di-amidosil d-A(8) não é favorecido. Este

resultado deve ser provavelmente consequência do elevado grau de desordem das associações amida-amida formadas via ligações de hidrogénio fortes.

b) Híbridos mono-amidosils

O híbrido mono-amidosil m-A(14) é um emissor de luz branca à temperatura ambiente. O seu espectro de emissão apresenta entre 350 e 650 nm (Fig. 4.85), a mesma banda larga previamente reportada para os híbridos di-ureasils [9,155,157], os di/mono-uretanesils, [155,157], os aminosils, [157,158,159] e os di-amidosils.

A Fig. 4.85 mostra a dependência da energia relacionada com o grupo N-H com a temperatura (entre 20 e 120 °C). Os valores da energia foram obtidos através da desconvolução dos resultados experimentais com funções Gaussianas, usando o procedimento reportado por L.D. Carlos et al. [157]. A energia relacionada com os defeitos de oxigénio dos nanodomínios siliciosos apresenta uma dependência negligível com a temperatura nos ciclos de aquecimento/arrefecimento (2.880 - 2.905 eV). Pelo contrário, a energia de emissão relacionada com o grupo NH diminui significativamente (entre 70 e 90 °C) (Fig. 4.86(a)), temperatura esta que corresponde ao início da transição ordem/desordem. No arrefecimento, esta energia de emissão exibe menores variações originando uma histerese importante, a qual é dependente do tempo (Fig. 4.86(a)). A recuperação exibida no final do ciclo térmico, dentro do erro experimental, é total após ~300 h (ciclos a vermelhos Fig. 4.86(a)), seguindo uma dependência temporal logarítmica, de $t \sim 3$ h a $t \sim 230$ h, e atingindo-se um patamar a tempos mais longos (Fig. 4.86(b)).

A lenta cinética de recuperação da energia de emissão resulta do estado metaestável dos agregados amida-amida. Dependências temporais logarítmicas têm sido observadas em vários contextos, tais como na dopagem de proteínas, na dinâmica local do DNA e na cinética de permuta de cadeias em micelas [160,161,162,163]. Nestes sistemas complexos, esta forma de decaimento foi relacionada com dinâmicas restringidas hierarquicamente sem qualquer tempo microscópico característico.

A dependência temporal logarítmica do relaxamento da energia relacionada com os grupos NH traduz a complexidade que resulta da estreita relação entre a dinâmica de entidades com duas escalas de tamanho: a rede amida - amida baseada em ligações de hidrogénio e o empacotamento das cadeias metilénicas através de ligações van der Waals. Isto significa que a emissão relacionada com os grupos NH não é governada apenas por um mecanismo microscópico com tempo característico associado a entidades independentes, mas por processos correlacionados que

ocorrem em maiores escalas de tamanho associadas com aniquilação/formação da rede amida-amida (pares dador-aceitador a diferentes distâncias com distintas probabilidades de recombinação).

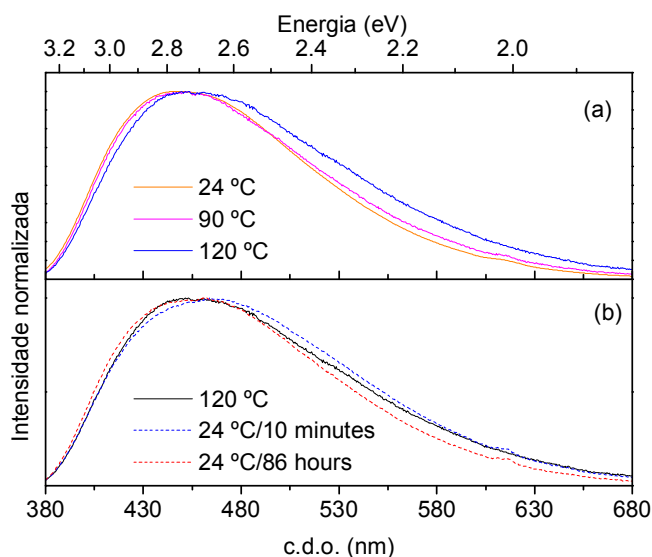


Fig. 4.85 - Espectros de emissão excitados a 360 nm e adquiridos a diferentes temperaturas durante o aquecimento (a) e durante o arrefecimento até 24 °C (b) [154].

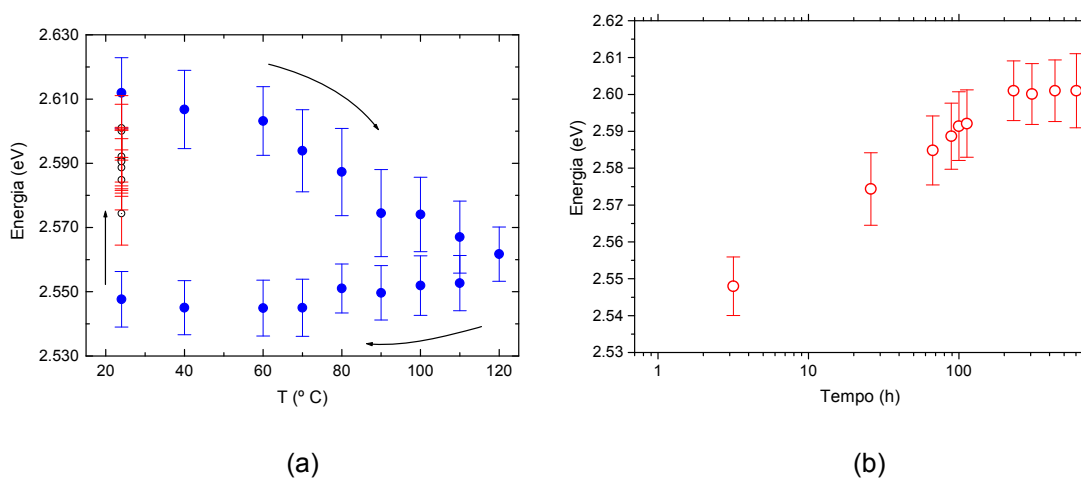


Fig. 4.86 - Dependência da energia de emissão relacionada com o grupo NH com a temperatura. Os ciclos a vermelho correspondem à relaxação da energia desta componente após os ciclos de aquecimento/arrefecimento. As medidas foram realizadas desde 3h a 600 h (a). Dependência logarítmica da energia de emissão relacionada com o grupo NH com o tempo (b) [154].

A lma da banda de energia de emissão relacionada com o grupo NH aumenta com a temperatura, verificando-se a maior variação acima de ~80 °C. Após o ciclo térmico, o valor de lma não retoma o valor inicial, tal como acontece com a energia de

emissão. É de notar que a I_{ma} da banda relacionada com os domínios siliciosos não apresenta uma dependência significativa com a temperatura.

A intensidade integrada de ambas as componentes diminui com o aumento da temperatura, provavelmente devido ao número elevado de modos vibracionais termicamente activados originando fenómenos não-radiativos. No arrefecimento, enquanto a intensidade integrada relacionada com o silício retoma o valor inicial, a intensidade integral da emissão N-H aumenta aproximadamente 20%. Este efeito pode estar associado com a lenta cinética de restauração dos agregados amida-amida. A aniquilação da rede amida-amida deslocaliza o protão, favorecendo a transferência foto-induzida entre os defeitos NH. Este efeito aumenta a probabilidade de transição e, deste modo, a intensidade de emissão. O aumento do rendimento quântico de emissão resultante do aquecimento relativamente ao valor inicial (7.2 e 3.0%, respectivamente) apoia esta interpretação. Além disso, a deslocalização do protão também contribui para o aumento da recombinação de pares dador-aceitador distantes (que têm probabilidade mais baixa) com a concomitante diminuição da energia de emissão (Fig. 4.86(a)).

4.2.2 Materiais híbridos di-amidosils dopados

4.2.2.1 Propriedades estruturais e térmicas

Os difractogramas de XRD dos híbridos di-amidosils d-A(8)_nEu(CF₃SO₃)₃ com n = 200 e 8, reproduzidos na Fig. 4.87, exibem uma banda larga centrada a 20.8 °, associada com os domínios siliciosos ordenados [9]. O pico fraco e largo que aparece a 42 ° no difractograma do d-A(8)₈Eu(CF₃SO₃)₃ é atribuído à segunda ordem do pico a 20.8 ° (Fig. 4.87). Distâncias unitárias estruturais de cerca de 4.3 Å foram calculadas para estes materiais, usando a lei de Bragg (Equação 2.5). Os valores de L obtidos (Equação 2.7) para as amostras com n = 200 e 8 (17 e 14 Å, respectivamente) são consideravelmente mais elevados do que o observado para a matriz d-A(8).

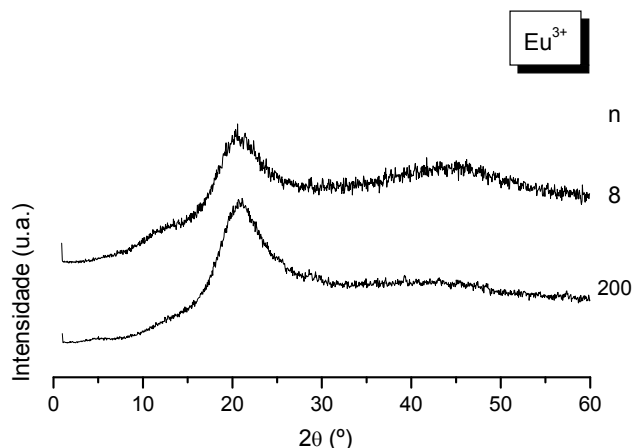


Fig. 4.87 - Difractogramas de XRD do sistema híbrido di-amidosil d-A(8)_nEu(CF₃SO₃)₃.

As medidas de DSC permitiram concluir que os materiais d-A(8)_nKCF₃SO₃ ($n \geq 5$), d-A(8)_n(MgCF₃SO₃)₂ ($n \geq 5$) e d-A(8)_nEu(CF₃SO₃)₃ ($80 \geq n \geq 8$) são completamente amorfos (Fig. 4.88(a)).

a) Sistema híbrido d-A(8)_nKCF₃SO₃

As curvas de ATG dos materiais di-amidosils dopados com iões K⁺ e $n \geq 5$ revelam que os materiais começam a decompor-se à volta de 280-290 °C (Fig. 4.88(b)). A aproximadamente 340-370 °C a velocidade de perda de massa aumenta drasticamente (Fig. 4.88(b)). No material mais concentrado dopado com iões K⁺ ($n = 5$) a degradação ocorre em dois passos: o primeiro inicia-se a 300 °C e o segundo é iniciado a 485 °C (Fig. 4.88(b)).

b) Sistema híbrido d-A(8)_nMg(CF₃SO₃)₂

No caso dos materiais di-amidosils dopados com Mg(CF₃SO₃)₂ e $n \geq 5$, a decomposição térmica é iniciada a 240 - 270 °C e continua com uma perda de massa progressiva. Acima de 330 - 370 °C o processo de degradação é significativamente mais rápido (Fig. 4.88(b)). A $n = 10$ e 5, a segunda etapa de degradação é visível nas curvas de ATG a temperaturas elevadas (420 °C) (Fig. 4.88(b)).

c) Sistema híbrido d-A(8)_nEu(CF₃SO₃)₃

As curvas de ATG do sistema híbrido d-A(8)_nEu(CF₃SO₃)₃ analisadas apresentam uma perda de massa progressiva, com início a 240 °C (Fig. 4.88(b)). A partir de 350 °C

a perda de massa aumenta abruptamente (Fig. 4.88(b)). Apesar da degradação da amostra d-A(8)₈Eu(CF₃SO₃)₃ ter início à volta da mesma temperatura, ocorre em três passos.

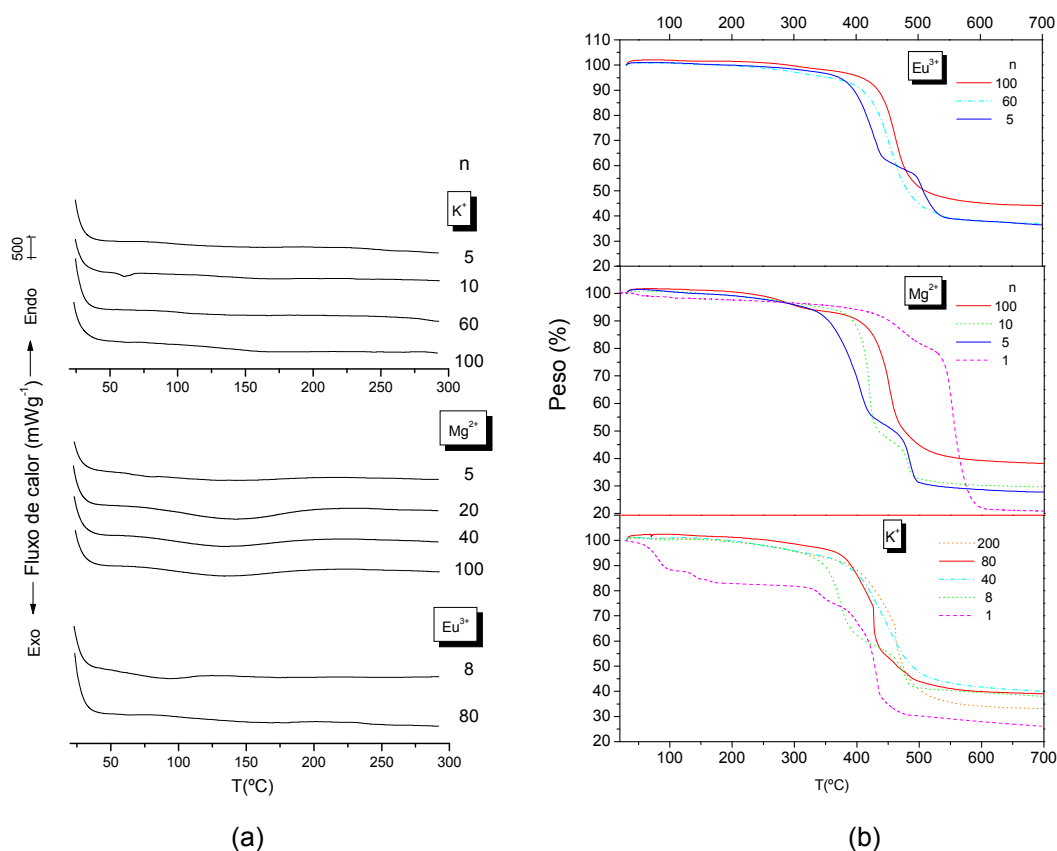


Fig. 4.88 - Curvas de DSC (a) e de ATG (b) de amostras representativas dos sistemas di-amidosils d-A(8)_nY(CF₃SO₃)_x com Y = K, Mg e Eu.

Deste modo, podemos concluir que, apesar da degradação dos sistemas di-amidosils se iniciar a temperaturas próximas, os híbridos di-amidosils dopados com KCF₃SO₃ são mais estáveis que os análogos dopados com Mg(CF₃SO₃)₂ e Eu(CF₃SO₃)₃.

4.2.2.2 Análise do ambiente catiónico/aniónico

Retiram-se informações estruturais dos híbridos di-amidosils d-A(8) dopados com iões K⁺, Mg²⁺ e Eu³⁺ através da análise dos modos ν_s CH₂ e ν_a CH₂ dos espectros de FT-Raman. De modo a avaliar a força das ligações de hidrogénio estabelecidas nos híbridos di-amidosils d-A(8)_nY(CF₃SO₃)_x com Y= K (x = 1), Mg (x = 2) e Eu (x = 3) foram examinados os espectros de FT-IR nas regiões Amida I e Amida II [76]. Por

último, o estudo da evolução do ambiente dos íons triflato com o aumento de concentração de sal foi realizado através da inspeção do modo $\nu_s\text{SO}_3$.

4.2.2.2.1 Conformações das cadeias poliméricas e o grau de ordem

As regiões $\nu_a\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$ dos espectros de FT-Raman de amostras representativas dos sistemas híbridos $d\text{-A}(8)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$ são apresentadas na Fig. 4.89. As bandas observadas nesta região espectral e a sua atribuição estão patentes na Tabela 4.16.

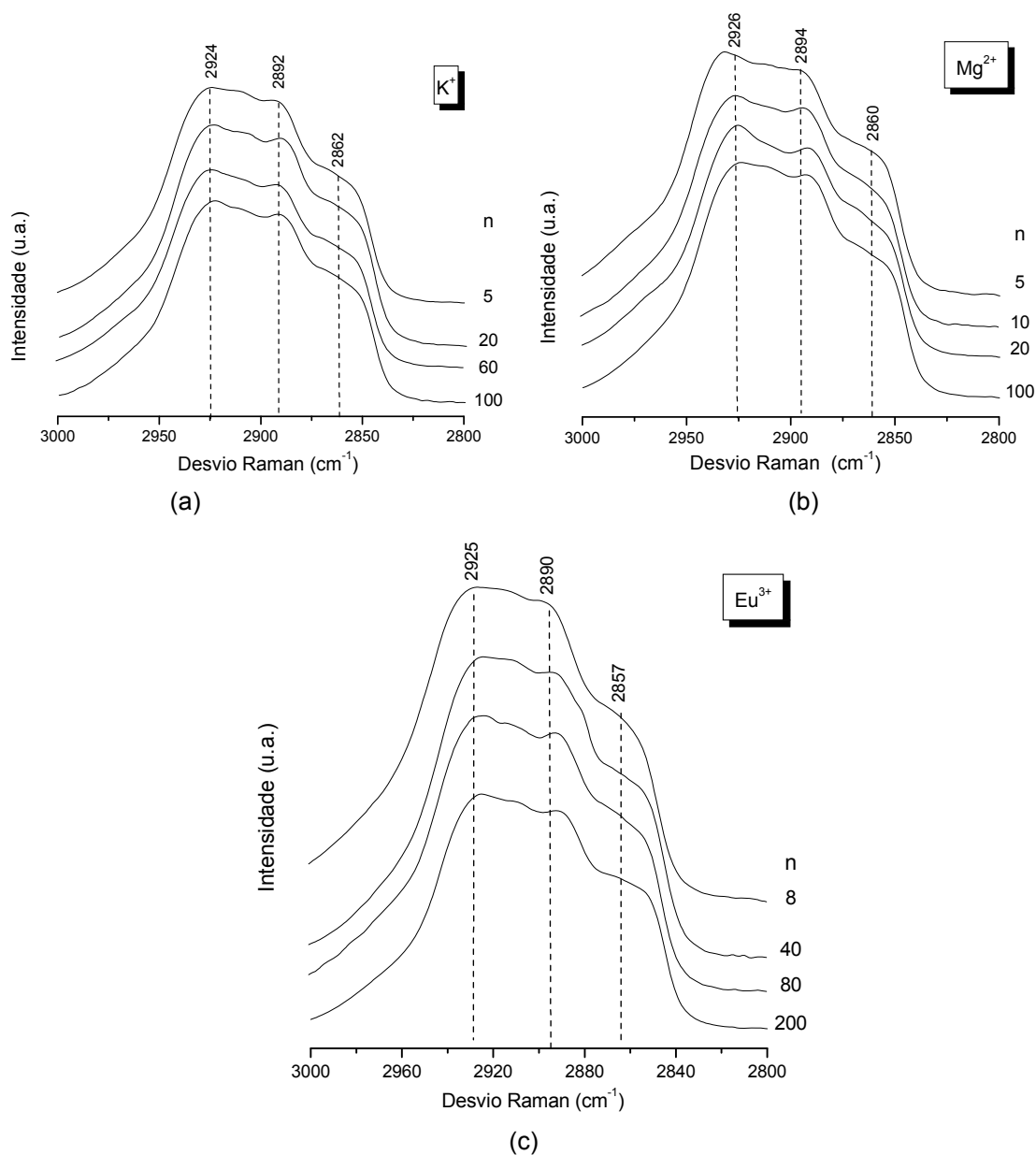


Fig. 4.89 - Espectros de FT-Raman nas regiões $\nu_a\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$ dos sistemas híbridos di-amidosils $d\text{-A}(8)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$ com $\text{Y} = \text{K}$ (a), Mg (b) e Eu (c).

Tabela 4.16 - Bandas características (cm^{-1}) dos espectros de FT-IR e de FT-Raman nas regiões $\nu_s\text{CH}_2$, $\nu_a\text{CH}_2$, Amida I, Amida II e δCH_2 dos sistemas híbridos di-amidossils $\text{d-A}(8)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$ com $\text{Y} = \text{K}, \text{Mg}$ e Eu .

sal	n	FT-Raman			Amida I (FT-IR)								Amida II (FT-IR)			
		Ressonância de Fermi	ν_aCH_2	ν_sCH_2	L	D1	D2	O1	O2	O3	O4					
$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$																
KCF ₃ SO ₃	100	2924	2892	2862	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	80	-	-	-	-	1734	1714	1676	1650	1620	-	-	1561	1532	-	-
	60	2923	-2892	2862	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	2924	2890	2862	-	1734	1716	1677	1649	1620	-	-	1562	1535	-	-
	10	-	-	-	-	1735	1706	1670	165	1626	1605	1585	1561	1437	-	-
	5	2924	2892	2862	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg(CF ₃ SO ₃) ₂	100	2924	2892	2862	-	1737	1714	1672	1648	1617	-	-	1561	1535	-	-
	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	2927	2891	2860	-	1734	1716	1677	1649	1620	-	-	1568	1539	-	-
	10	2926	2894	2860	-	-	1702	1675	1646	1624	-	-	1567	1544	-	-
	5	2931	2894	2860	-	1730	1699	1670	1643	1618	-	-	1568	1544	-	-
	200	2925	2888	2857	1760	1737	1707	1670	1648	1622	-	-	1560	1530	-	-
Eu(CF ₃ SO ₃) ₃	80	2924	2892	2857	1758	1736	1712	1674	1650	1624	1606	1584	1555	1530	-	-
	40	2923	2894	2857	-	1736	1710	1670	1650	1626	1607	1585	1556	1532	-	-
	8	2925	2890	2857	-	-	-	1670	1650	1626	1608	1590	1560	1533	-	-

Os espectros de FT-Raman na região νCH_2 dos materiais híbridos di-amidosils dopados com iões K^+ ($200 \geq n \geq 8$)/ Mg^{2+} ($100 \geq n \geq 5$)/ Eu^{3+} ($100 \geq n \geq 5$) exibem duas bandas intensas a cerca de 2925 e a 2892 cm^{-1} e um ombro a aproximadamente 2860 cm^{-1} (Fig. 4.89 e Tabela 4.16). Os eventos a aproximadamente 2925 e 2860 cm^{-1} atribuídos, respectivamente, ao modo fundamental $\nu_s\text{CH}_2$ e à ressonância de Fermi entre o modo fundamental $\nu_s\text{CH}_2$ com vários os harmónicos da vibração δCH_2 , são característicos de cadeias metilénicas desordenadas [146,147,148]. A banda intensa à volta de 2892 cm^{-1} está associada com o modo $\nu_a\text{CH}_2$ de cadeias metilénicas no estado amorfo [146,147,148].

Estes resultados indicam que as cadeias metilénicas das amostras di-amidosils dopadas estão completamente desordenadas e adoptam conformações *gauche* em todo o intervalo de concentrações analisado. Deste modo, a incorporação de KCF_3SO_3 , $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ e $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ à matriz híbrida d-A(8) não afecta as conformações (*gauche*) das cadeias metilénicas, nem o seu grau de desordem.

4.2.2.2.2 Interacções Y^{x+} /amida e ligações de hidrogénio

Os modos Amida I e Amida II dos sistemas híbridos $\text{d-A}(8)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$ são apresentados na Fig. 4.90. Os resultados da desconvolução realizada nesta região espectral estão patentes na Fig. 4.91 e Tabela 4.16.

Como a matriz híbrida disponibiliza apenas um local de coordenação (átomos de oxigénio dos grupos carbonilo do nó de ligação amida), a análise das modificações que ocorrem nas regiões Amida I e Amida II após a adição de sal é fundamental.

As Figs. 4.90 demonstram que a adição de iões K^+ , Mg^{2+} e Eu^{3+} à matriz d-A(8) origina várias modificações espectrais nas regiões Amida I e Amida II, especialmente a elevadas concentrações de sal, uma prova de que os iões em estudo se coordenam aos átomos de oxigénio do nó de ligação amida em todo o intervalo de concentrações analisado. Além disso, podemos observar, que enquanto nos materiais menos concentrados dos sistemas híbridos $\text{d-A}(8)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$ com $\text{Y} = \text{K}$ ($n \geq 20$), Mg ($n \geq 20$) e Eu ($n = 40$) as principais modificações espectrais resultam no desaparecimento da componente a 1754 cm^{-1} e numa redistribuição da intensidade das bandas, no caso dos materiais mais concentrados ($n < 20$ para $\text{Y} = \text{K}$ e Mg e $n < 40$ para $\text{Y} = \text{Eu}$) as alterações espectrais são mais marcadas (Figs. 4.90(a), 4.90(b) e 4.90(c), respectivamente).

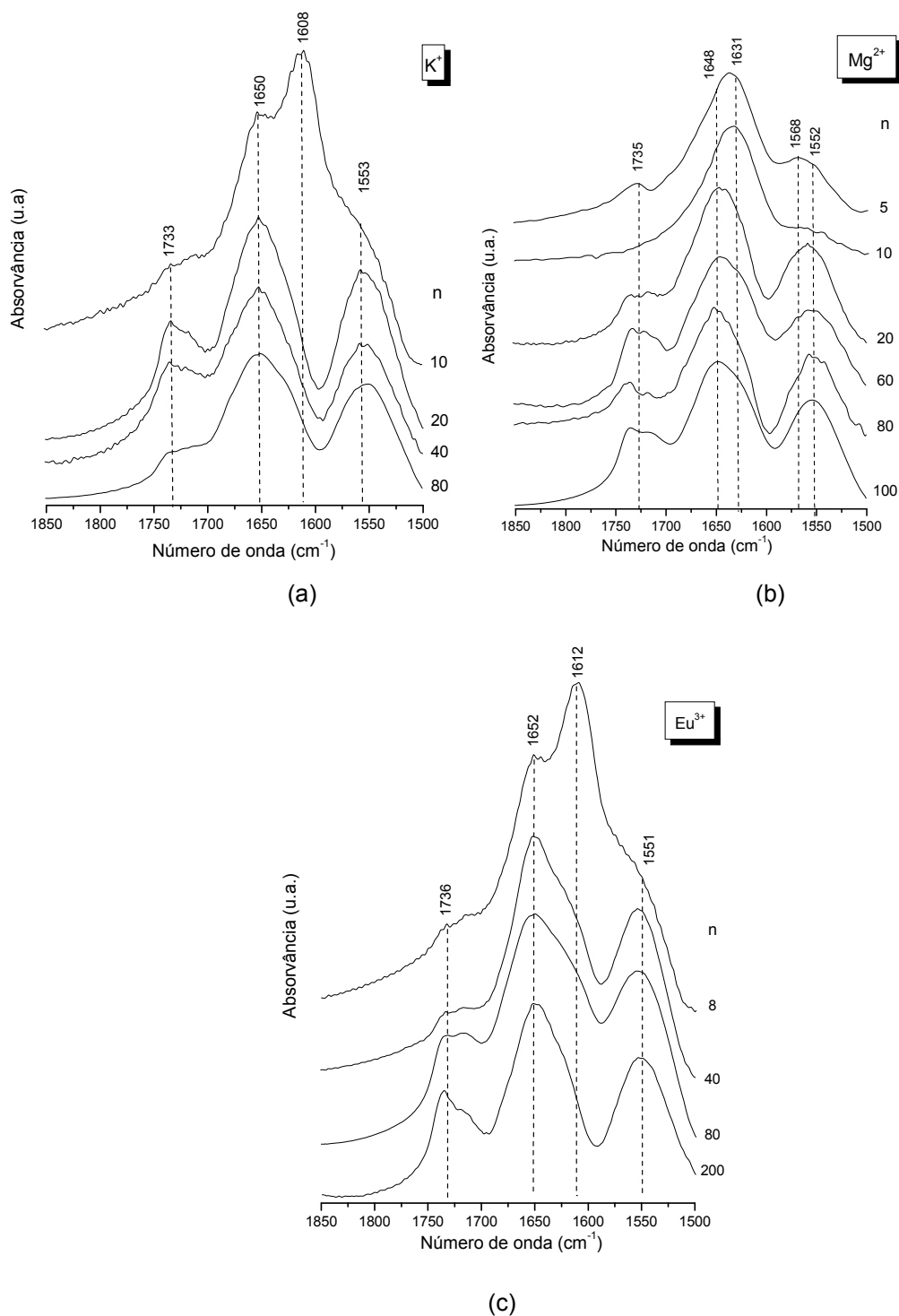


Fig. 4.90 - Espectros de FT-IR nas regiões Amida I e Amida II de amostras representativas dos sistemas di-amidosils $d\text{-A}(8)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$ com $\text{Y} = \text{K}^+$ (a), Mg^+ (b) e Eu^+ (c).

O modo Amida I dos sistemas híbridos di-amidosils dopados com cátions K^+ ($n \geq 20$), Mg^{2+} ($n \geq 20$) e Eu^{3+} ($n = 40$) exibe duas bandas largas centradas a aproximadamente 1735 e 1650 cm^{-1} (Figs. 4.90(a), 4.90(b) e 4.90(c), respectivamente).

A região Amida I do híbrido **d-A(8)₂₀₀Eu(CF₃SO₃)₃** foi resolvida em seis componentes a aproximadamente 1758, 1736, 1715, 1672, 1650 e 1626 cm⁻¹ (Fig. 4.91(c) e Tabela 4.16). No caso dos híbridos di-amidosils dopados com iões **K⁺/Mg²⁺ e Eu³⁺** (com n ≥ 20/10 e n = 40, respectivamente) a Amida I foi decomposta em cinco componentes a cerca de 1735, 1716, 1678, 1650 e 1620 cm⁻¹ (Fig. 4.91(a)/Fig. 4.191(b) e Fig. 4.91(c) e Tabela 4.16). A atribuição das bandas já foi apresentada na secção anterior para o material d-A(8)).

Nos materiais híbridos d-A(8)₁₀KCF₃SO₃ e d-A(8)₈Eu(CF₃SO₃)₃ são observados novos eventos a cerca de 1605 e 1609 cm⁻¹ (O4) (Fig. 4.91(a) e 4.91(c)), respectivamente, indicativos da formação de um novo agregado amida-amida ordenado via ligações de hidrogénio mais fortes que as estabelecidas nos materiais mais diluídos. A Fig. 4.91(c) prova que o agregado a 1609 cm⁻¹ nos sistemas di-amidosils dopados com iões Eu³⁺ cresce rapidamente com o aumento de concentração de sal e com a diminuição de área integrada dos outros agregados ordenados amida-amida presentes.

O desaparecimento da banda devida à ligação amida livre (1758 cm⁻¹) nos materiais híbridos di-amidosils dopados com iões K⁺ (n = 80)/Mg²⁺ (n = 100)/Eu³⁺ (n = 40) (Figs. 4.91(a)/4.91(b)/4.91(c)) permite concluir que a saturação dos grupos amida ocorre a estas composições.

Os resultados retirados da região Amida I permitem concluir que nos materiais híbridos di-amidosils dopados com iões K⁺ e Mg²⁺/Eu³⁺ e n < 20/40 as modificações espectrais observadas estão relacionadas, tal como esperado, com a coordenação massiva dos catiões aos grupos carbonilos do nó de ligação amida pertencentes aos vários agregados amida-amida da matriz d-A(8).

A banda Amida II dos sistemas híbridos di-amidosils d-A(8)_nY(CF₃SO₃)_x com Y= K (n ≥ 20)/ Mg (n ≥ 5)/ Eu (n ≥ 100) foi decomposta num par de componentes a aproximadamente 1561 e 1534 cm⁻¹ (Fig. 4.91(a)/ Fig. 4.91(b)/ Fig. 4.91(c)), o que sugere a presença de associações via ligações de hidrogénio com dois graus distintos de ordem. Apesar dessas bandas persistirem no espectro de FT-IR do híbrido di-amidosil d-A(8)₁₀KCF₃SO₃ é observada uma nova componente a 1585 cm⁻¹ (Fig. 4.91(a)). Este evento é tentativamente relacionado com a banda na região da Amida I a 1605 cm⁻¹ (Fig. 4.91(a)). Do mesmo modo, a nova componente observada a 1588 cm⁻¹ (Fig. 4.91(c)) nos materiais di-amidosils dopados com iões Eu³⁺ e n ≤ 80, e que aumenta com a adição de sal, é tentativamente relacionada com o desenvolvimento da banda a 1608 cm⁻¹.

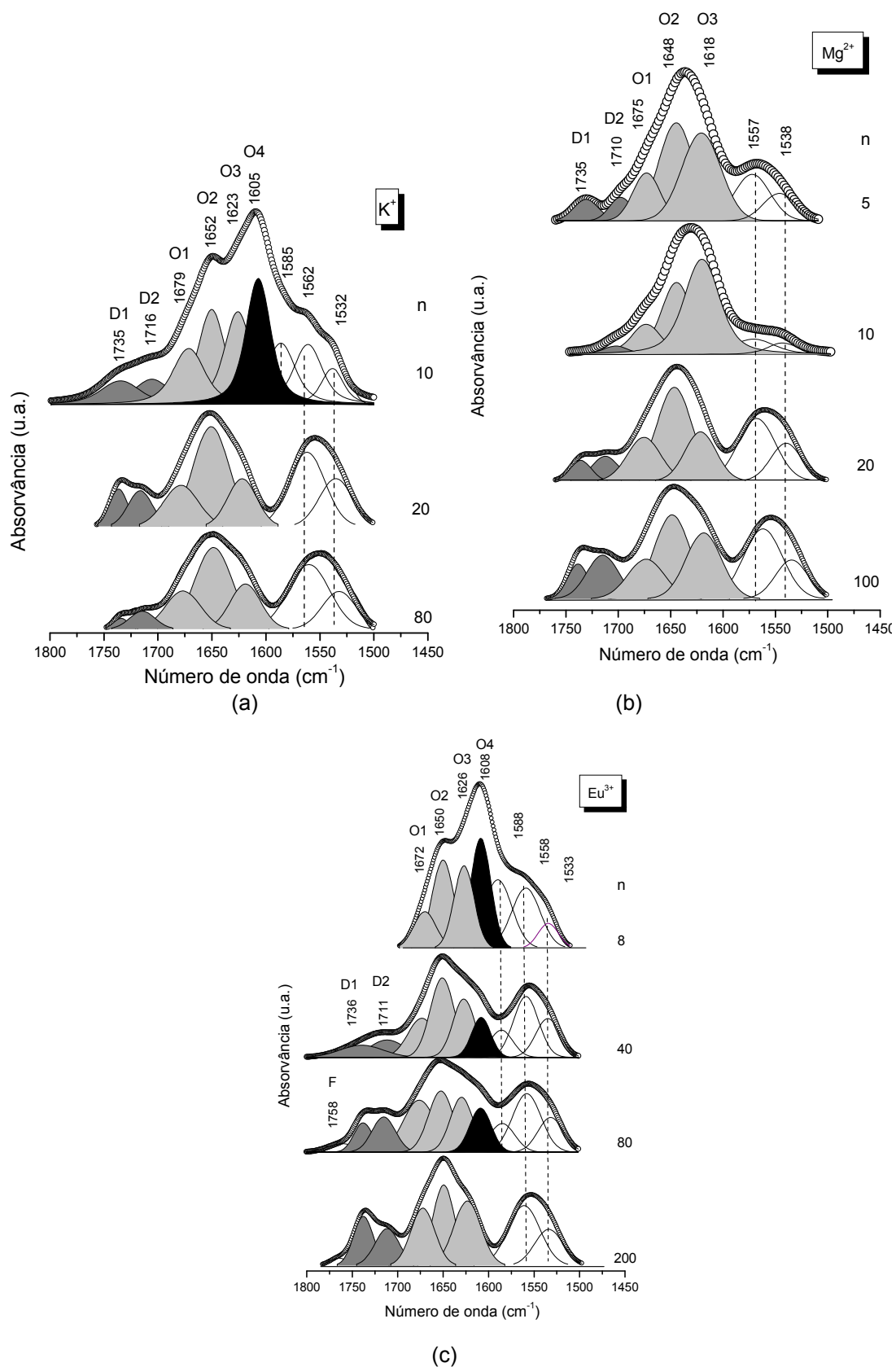


Fig. 4.91 - Resultados da desconvolução realizada nas regiões Amida I e Amida II dos sistemas di-amidosils $d-A(8)_nY(CF_3SO_3)_x$ com $Y = K$ (a), Mg (b) e Eu (c).

É de referir que as componentes $1605\text{ e }1585\text{ cm}^{-1}$ / $1609\text{ e }1588\text{ cm}^{-1}$ observadas nos híbridos di-amidosils dopados com iões $\text{K}^+/\text{Eu}^{3+}$ se encontram parcialmente sobrepostas no limite que é normalmente estabelecido para distinguir as regiões Amida I da Amida II. É igualmente de realçar que a componente de menor frequência da região Amida I, correspondente ao agregado O_3 , recebe uma certa contribuição da componente de alta frequência da região Amida II.

4.2.2.2.3 Interações $\text{Y}^{x+}/\text{CF}_3\text{SO}_3^-$

A região $\nu_s\text{SO}_3$ dos espectros de FT-Raman e de FT-IR de amostras representativas dos sistemas di-amidosils $\text{d-A}(8)_n\text{KCF}_3\text{SO}_3/\text{d-A}(8)_n\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2/\text{d-A}(8)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ é apresentada nas Figs. 4.92(a)/4.92(b)/4.92(c) e Figs. 4.93(a)/4.93(b), respectivamente.

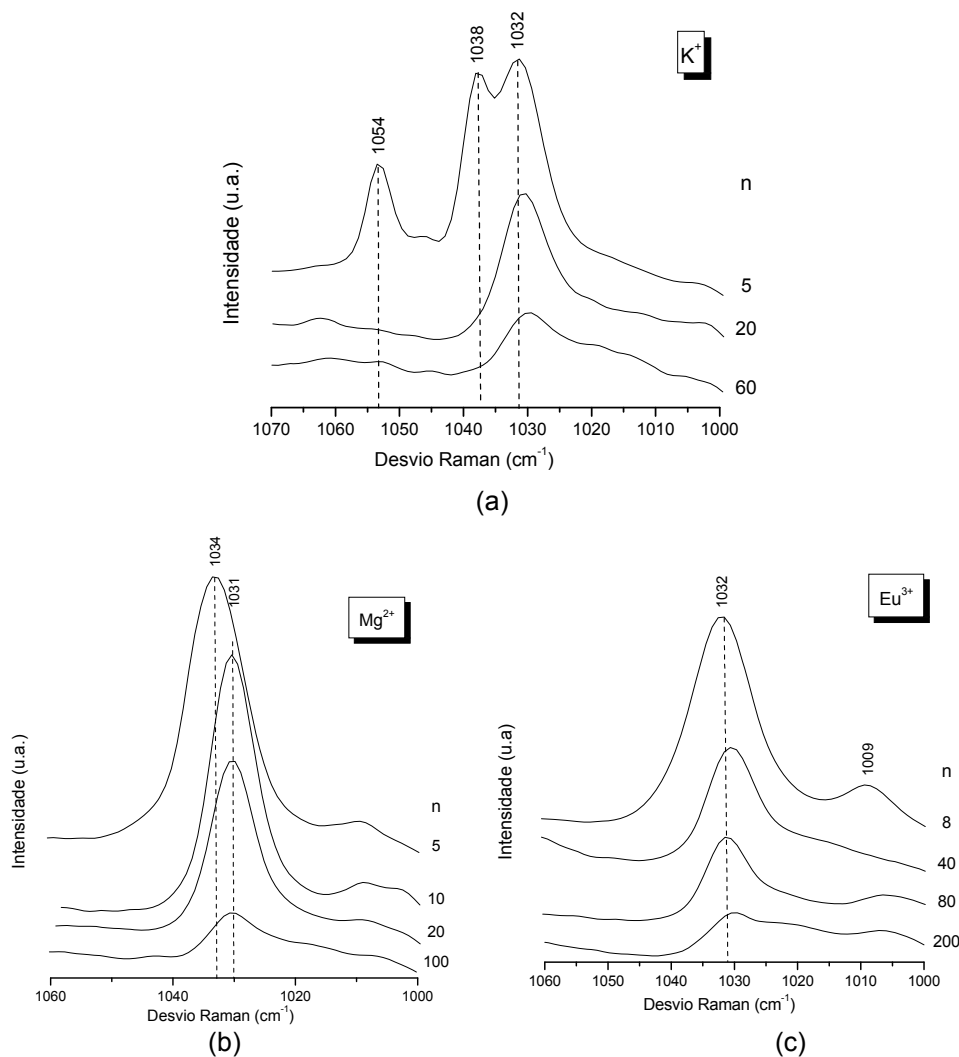


Fig. 4.92 - Espectros de FT-Raman na região $\nu_s\text{SO}_3$ de amostras representativas dos sistemas híbridos di-amidosils $\text{d-A}(8)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$ com $\text{Y} = \text{K}$ (a), Mg (b) e Eu (c).

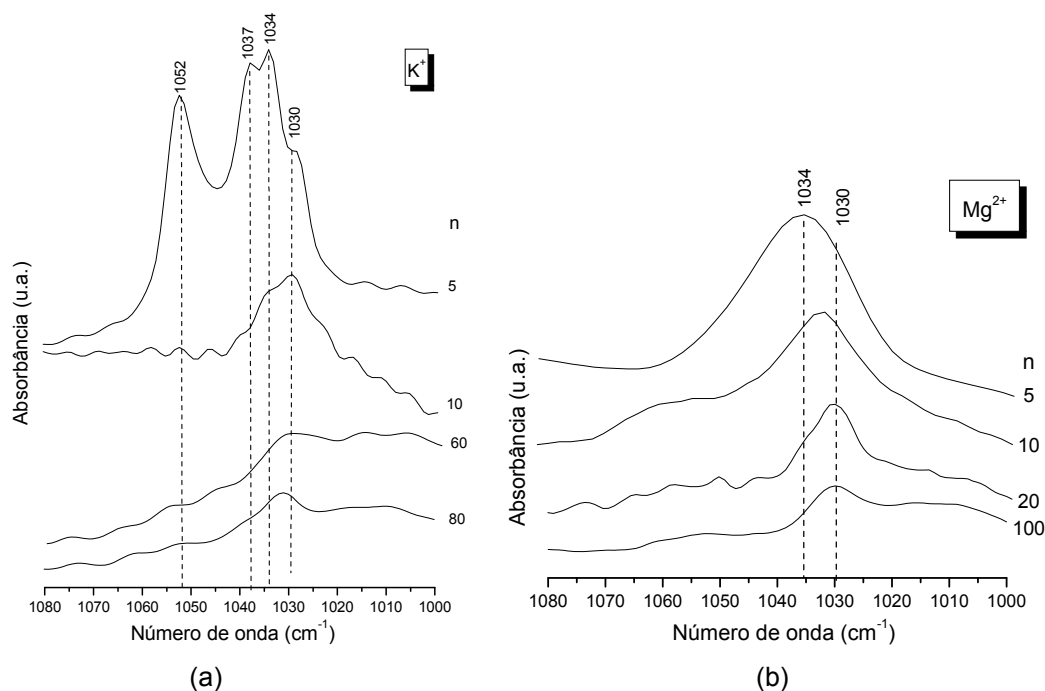


Fig. 4.93 - Espectros de FT-IR na região $\nu_s\text{SO}_3$ de amostras representativas dos sistemas híbridos di-amidosils $\text{d-A}(8)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$ com $\text{Y} = \text{K}$ (a) e Mg (b).

As componentes isoladas nos espectros de FT-Raman e de FT-IR nesta região para os materiais di-amidosils dopados com iões $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ são observadas respectivamente nas Figs. 4.94(a) e 4.94(b)/Figs. 4.95(a) e 4.95(b)/ Figs. 4.96(a) e 4.96(b).

a) Sistema híbrido $\text{d-A}(8)_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$

Os espectros de FT-Raman do modo $\nu_s\text{SO}_3$ dos híbridos di-amidosils $\text{d-A}(8)$ dopados com iões K^+ e $n \geq 20$ foram resolvidos em três componentes individuais: uma banda a 1032 cm^{-1} e dois ombros a cerca de 1028 e 1038 cm^{-1} (Fig. 4.94(a)). A região $\nu_s\text{SO}_3$ dos espectros de FT-IR do sistema híbrido $\text{d-A}(8)$ dopado com iões K^+ e $n \geq 10$ foi decomposta em quatro componentes: duas bandas intensas a aproximadamente 1032 e 1028 cm^{-1} e dois ombros a cerca de 1038 e 1023 cm^{-1} (Fig. 4.94(b)). O aumento de sal ($n = 5$) gerou alterações nos espectros de FT-Raman/FT-IR na região $\nu_s\text{SO}_3$ (Fig. 4.94(a)/Fig. 4.94(b)) que foram decompostos em cinco componentes: três bandas a aproximadamente 1052 , 1038 e 1032 cm^{-1} e dois ombros a cerca de 1045 e 1028 cm^{-1} .

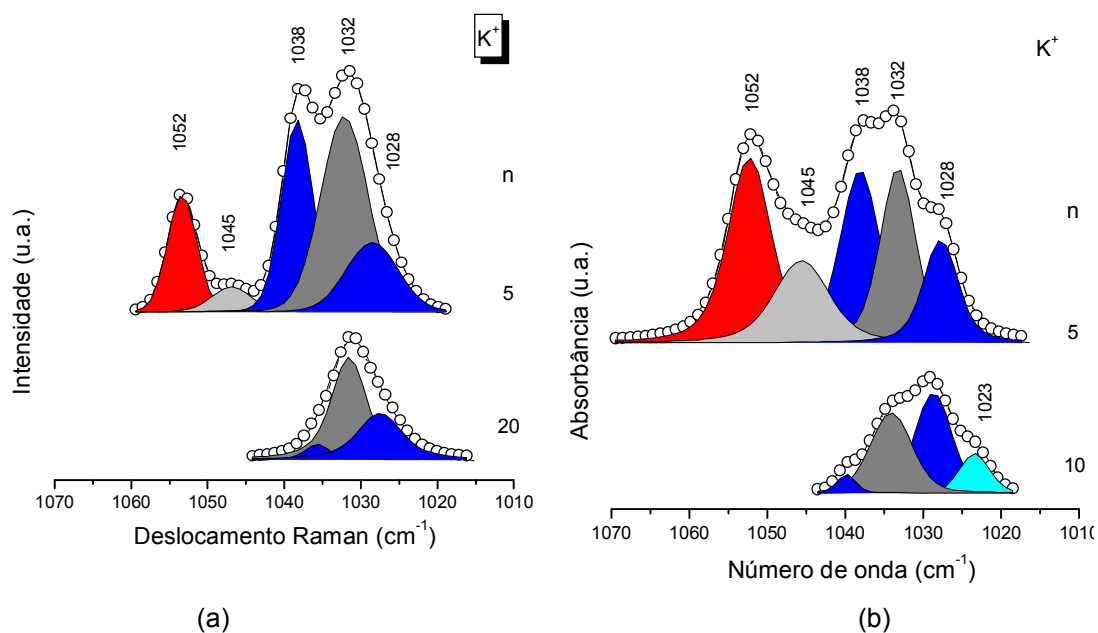


Fig. 4.94 - Resultados da desconvolução dos espectros de FT-Raman (a) e FT-IR (b) na região $\nu_s\text{SO}_3$ de amostras representativas do sistema híbrido di-amidosil $\text{d-A}(8)_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$.

b) Sistema híbrido $\text{d-A}(8)_n\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

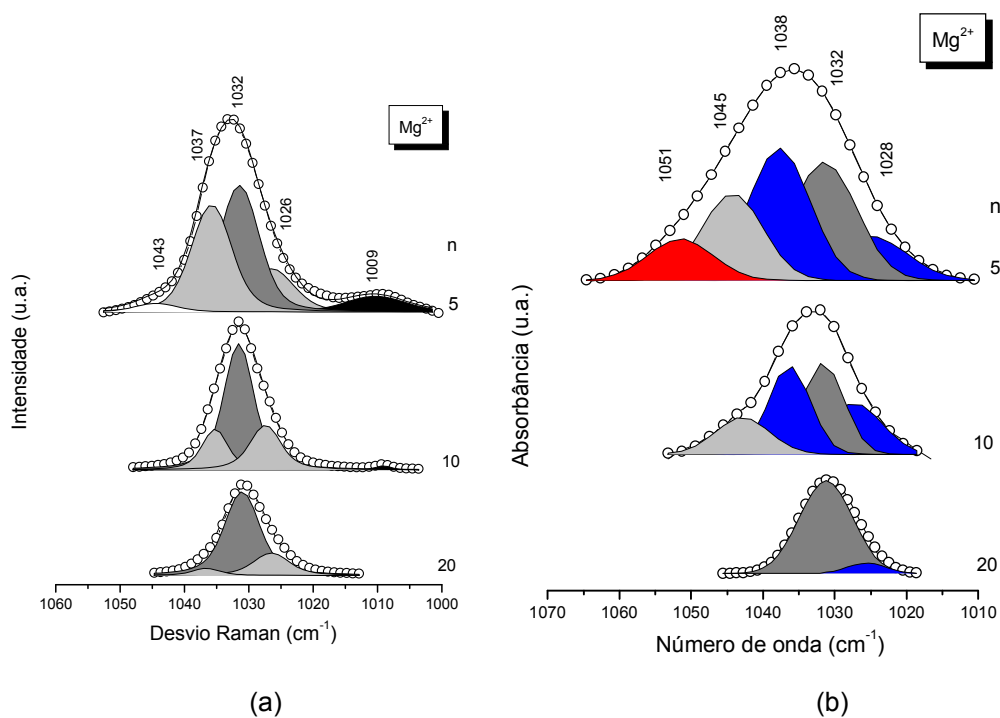


Fig. 4.95 - Resultados da desconvolução dos espectros de FT-Raman (a) e FT-IR (b) na região $\nu_s\text{SO}_3$ de amostras representativas do sistema $\text{d-A}(8)_n\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

A região $\nu_s\text{SO}_3$ dos espectros de FT-Raman das amostras híbridas $\text{d-A}(8)_n\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ com $n \geq 20$ foi decomposta numa banda a cerca de 1032 cm^{-1} e dois ombros a aproximadamente 1037 e 1026 cm^{-1} (Fig. 4.95(a)). A $n = 10$ um evento fraco emerge a aproximadamente 1009 cm^{-1} (Fig. 4.97(a)). Com o aumento de sal ($n = 5$) a intensidade dos ombros detectados nos materiais menos concentrados aumenta e uma nova banda emerge a cerca de 1043 cm^{-1} (Fig. 4.95(a)).

O modo $\nu_s\text{SO}_3$ dos espectros de FT-IR dos híbridos di-amidosils $\text{d-A}(8)_n\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ com $n \geq 20$ foi decomposto apenas em duas componentes: uma banda a 1032 cm^{-1} e um ombro a 1028 cm^{-1} (Fig. 4.95(b)). Após introdução de mais sal ($n = 10$) o perfil da banda $\nu_s\text{SO}_3$ dos espectros de FT-IR muda como resultado do crescimento de novos eventos a cerca de 1045 e 1038 cm^{-1} (Fig. 4.95(b)). No caso do material híbrido $\text{d-A}(8)_5\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ um novo evento começa a desenvolver-se a cerca de 1051 cm^{-1} (Fig. 4.95(b)).

c) Sistema híbrido $\text{d-A}(8)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

A banda $\nu_s\text{SO}_3$ dos espectros de FT-Raman dos di-amidosils dopados com iões Eu^{3+} foi decomposta em duas componentes: uma banda a 1032 cm^{-1} e um ombro fraco a cerca de 1027 cm^{-1} (Fig. 4.96). Um ombro fraco centrado a 1009 cm^{-1} é também observado nas amostras com $n = 8$ (Fig. 4.96).

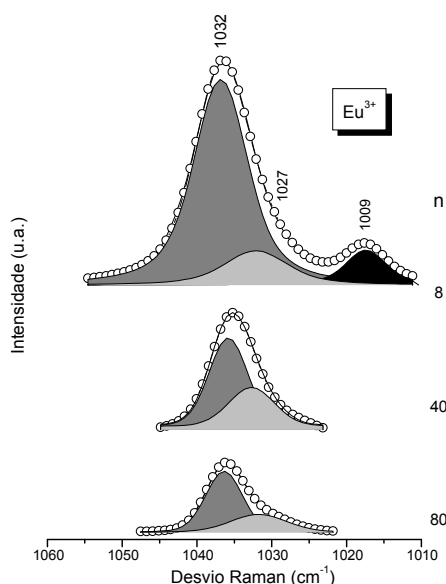


Fig. 4.96 - Resultados da desconvolução dos espectros de FT-Raman na região $\nu_s\text{SO}_3$ de amostras representativas do sistema híbrido di-amidosil $\text{d-A}(8)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

A presença da banda a 1032 cm^{-1} confirma a presença de aniões livres [69]. No entanto, a banda 1032 cm^{-1} pode ser também atribuída a pares iónicos separados pelo nó de ligação [92]. Os ombros a cerca de $1028 - 1025\text{ cm}^{-1}$ e $1038 - 1036\text{ cm}^{-1}$ são associados a iões triflato fracamente coordenados [92]. As bandas a aproximadamente 1051 , 1023 e 1009 cm^{-1} observadas nas amostras di-amidosils dopadas com iões K^+ e Mg^{2+} são tentativamente atribuídas à formação de agregados iónicos [92] de natureza desconhecida. No caso do sistema dopado com iões Eu^{3+} a banda a 1009 cm^{-1} deverá ter a mesma origem.

A análise dos resultados de FT-IR e de FT-Raman dos materiais híbridos di-amidosils $\text{d-A}(8)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$ permite inferir que o número de componentes do modo $\nu_s\text{SO}_3$ é diferente no infravermelho e em difusão de Raman. Estes resultados significam que a vibração de cada modo no momento dipolar e na polarizabilidade das espécies em questão provoca variações de diferente magnitude. Este efeito é particularmente evidente nas componentes detectadas nos espectros de FT-IR do sistema $\text{d-A}(8)$ dopado com iões K^+ , localizadas a cerca de 1052 e 1045 cm^{-1} , cujas congéneras nos espectros de FT-Raman são muito fracas.

4.2.2.3 Estudo das propriedades luminescentes do sistema híbrido di-amidosil $\text{d-A}(8)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

A Fig. 4.97 apresenta os espectros de emissão do material di-amidosil $\text{d-A}(8)_{100}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ realizados a diferentes c.d.o. de excitação.

Todos os espectros são compostos por uma banda larga situada a 380 e 620 nm e uma série riscas atribuídas às transições intra- $4f^6$ do Eu^{3+} entre o primeiro estado excitado $^5\text{D}_0$ e os níveis $^7\text{F}_{0-4}$ do multiplete fundamental. A banda larga já observada na matriz híbrida $\text{d-A}(8)$ (secção 4.2.1.3) deve-se à convolução da emissão proveniente de recombinações entre pares dador-aceitador, originadas nos grupos NH e nos domínios siliciosos. Após aumentar o c.d.o. de excitação, a emissão da matriz hospedeira, desvia-se para a região do vermelho. Este efeito, já foi reportado também para a matriz híbrida $\text{d-A}(8)$ (secção 4.2.1.3). As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ do Eu^{3+} , em particular, a sua energia, a lma e o número de linhas observadas, são independentes do c.d.o. de excitação, o que sugere que a baixa concentração de sal todos os iões Eu^{3+} ocupam o mesmo ambiente local médio, resultado que corrobora os dados espectroscópicos (secção 4.2.2.2.3).

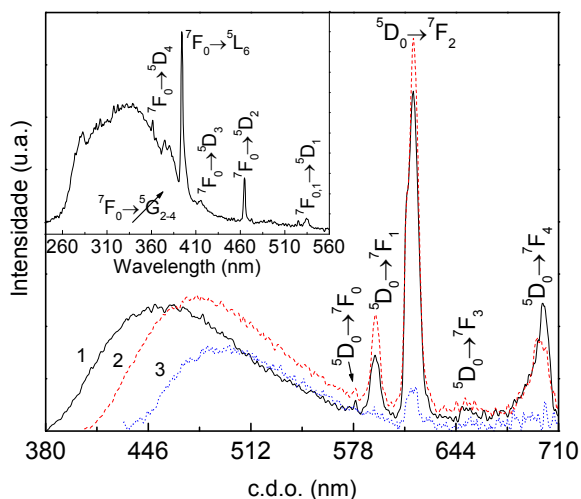


Fig. 4.97 - Espectros de emissão do híbrido di-amidosil d-A(8)₁₀₀Eu(CF₃SO₃)₃ obtidos a diferentes c.d.o. de excitação: (1) 350 nm, (2) 395 nm, (3) 420 nm. A figura inserida apresenta o espectro de excitação monitorizado a 617.5 nm [164].

A figura inserida na Fig. 4.99 reproduz o espectro de excitação do material di-amidosil d-A(8)₁₀₀Eu(CF₃SO₃)₃ que corresponde à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} . O espectro exibe uma banda larga centrada a 335 nm e uma série de picos atribuídos às transições intra-4f do Eu^{3+} . Com base nos estudos efectuados no sistema di-ureasil dopado com $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ [165,166], a banda larga é atribuída à transferência de carga ligando- Eu^{3+} intraconfiguracional (LMCT-ligand-to-metal charge transfer) entre as orbitais pertencentes aos ligandos e as orbitais da configuração 4f. Ver versão anterior

4.2.3 Materiais híbridos mono-amidosils dopados

4.2.3.1 Propriedades estruturais e térmicas

Os espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C dos híbridos mono-amidosils m-A(14) dopados com KCF_3SO_3 , $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ e $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ foram usados para caracterizar a estrutura e as conformações das cadeias metilénicas. A posição δ e a atribuição dos picos [126-131] observados nos espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C destes materiais estão patentes na Tabela 4.17.

Os espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C dos sistemas mono-amidosils contendo iões K^+ , Mg^{2+} e Eu^{3+} são dominados por um pico centrado a 33 ppm, devido à ressonância

dos átomos de carbono C⁸ (Esquema 3.3 e Tabela 4.17), característica das cadeias metilénicas quando estão no estado ordenado e, portanto, possuindo conformações *all-trans* [132-136].

No caso dos materiais mono-amidosils dopados com iões ***K⁺/Mg²⁺*** e ***n ≤ 5/10*** são observados nos espectros de RMN CP/MAS de ¹³C os picos de ressonância devidos aos carbonos C⁸ de cadeias metilénicas em conformações *gauche*.

Os outros picos de ressonância associados com os átomos de carbono CH₂ das cadeias metilénicas dos sistemas híbridos em estudo são observados a cerca de 36 (C⁶), 34 (C⁹), 26 (C⁷), 24 (C¹⁰) e 14 (C¹¹) ppm (Esquema 3.3 e Tabela 4.17). O sinal característico do grupo carbonilo da amida aparece a 173-175 ppm (Tabela 4.17 e Esquema 3.3). A comparação destes valores com os valores obtidos para o precursor m-ADPTES(14) (Tabela 3.7) revela que não ocorreu quebra dos grupos funcionais do precursor m-ADPTES(14) (cadeias metilénicas e propílicas e nós de ligação amida) durante a segunda etapa do procedimento sol-gel. A comparação permite também concluir que a reacção de hidrólise foi completa em todos os materiais analisados, como prova a ausência dos picos associados com a ressonância dos átomos etoxilo (Tabelas 3.7 e 4.17).

O grau de condensação observado nos sistemas mono-amidosils m-A(14) dopados com iões K⁺, Mg²⁺ e Eu³⁺ foi quantificado usando os dados de RMN MAS de ²⁹Si (espectros não apresentados). Os espectros de RMN MAS de ²⁹Si destes materiais exibem três sinais a aproximadamente -49, -59 e -66 ppm, atribuídos respectivamente às sub-estruturas *T¹*, *T²* e *T³* (Tabela 4.17). A ausência da unidade SiO₄ (tipo Q) nos espectros de RMN MAS de ²⁹Si confirma que a ligação Si-C não se rompeu.

As proporções relativas dos diferentes ambientes de silício determinadas para estes materiais (Tabela 4.17) mostram que as principais unidades formadas são o *T²* e o *T³*. A elevada percentagem de *T²* indica a formação preferencial de um esqueleto siloxano dimensional. A razão de policondensação *c* calculada para os materiais mono-amidosils dopados com iões K⁺, Mg²⁺ e Eu³⁺ situa-se entre 76 - 83 %. Os valores obtidos são superiores ao valor obtido para a matriz híbrida m-A(14). As fórmulas empíricas deduzidas usando os resultados de RMN MAS de ²⁹Si para os materiais híbridos mono-amidosils m-A(14)_nY(CF₃SO₃)_x (Tabela 4.17) permitem concluir que uma pequena percentagem de grupos hidroxilo persiste ligada aos átomos de silício.

Tabela 4.17 - Resultados de RMN CP/MAS de ^{13}C e MAS de ^{29}Si dos materiais híbridos $\text{m-A}(14)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$.

RMN CP/MAS de ^{13}C							
δ (ppm)							
$\text{m-A}(14)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$							
Y = K (x = 1)		Y = Mg (x = 2)			Y = Eu (x = 3)		Atribuição
5	1	100	10	5	200	10	
173	173	173	175	174	173	174	C^{12}
43	42	43	42	42	43	43	C^3
36	36	36	36	36	36	37	C^6
34	34	34	34	34	34	34	C^9
33	33	33	33	33	33	33	C^8 trans
30	30		31	31	-	-	C^8 gauche
26	26	26	26	26	26	26	C^7
24	24	24	24-23	24-23	24	25	C^2/C^{10}
14	14	14	14	14	15	14	C^{11}
-	10	-	10	10	12	10	C^1

RMN MAS de ^{29}Si									
$\text{m-A}(14)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$									
sal	n	T^1		T^2		T^3		c (%)	Fórmula Empírica
		δ (ppm)	A	δ (ppm)	A	δ (ppm)	A		
KCF_3SO_3	5	-48.0	3.7	-58.5	58.8	-67.1	37.4	78	$\text{R}'\text{-Si}(\text{OSi})_{1.2}(\text{OR})_{0.7}$
$\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	100	-47.8	7.0	-58.2	58.9	-66.8	37.7	76	$\text{R-Si}(\text{OSi})_{1.1}(\text{OR})_{0.7}$
	10	-49.8	3.7	-59.9	49.3	-65.0	47.0	81	$\text{R-Si}(\text{OSi})_{1.2}(\text{OR})_{0.6}$
$\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	200	-47.8	4.5	-58.1	59.1	-66.9	36.1	77	$\text{R-Si}(\text{OSi})_{1.1}(\text{OR})_{0.7}$
	10	-50.0	6.8	-60.0	35.5	-65.8	57.6	83	$\text{R}'\text{-Si}(\text{OSi})_{1.2}(\text{OR})_{0.5}$

As imagens de SEM dos materiais mono-amidosils dopados com iões K^+ ($n = 20$), Mg^{2+} ($n = 100$ e 10) e Eu^{3+} ($n = 60$ e 10) são apresentadas, respectivamente, nas Figs. 4.98, 4.99 e 4.100.

A análise das imagens de SEM dos materiais $\text{m-A}(14)_{20}\text{K}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (Fig. 4.98) e $\text{m-A}(14)_n\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (Fig. 4.99) permite concluir que em ambos os sistemas apresentam uma estrutura lamelar.

Relativamente ao sistema $\text{m-A}(14)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ constatamos também a presença de estruturas lamelares nas imagens de SEM (Fig. 4.100). Nas imagens de SEM dos materiais híbridos mono-amidosils $\text{m-A}(14)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ com $n = 60$ (Figs. 4.100(a e b)) e $n = 10$ (Figs. 4.100(c e d)) as zonas brilhantes e zonas escuras, correspondem essencialmente ao sal $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (Figs. 4.100(g) e à matriz $\text{m-A}(14)$ (Figs. 4.100(h)), respectivamente.

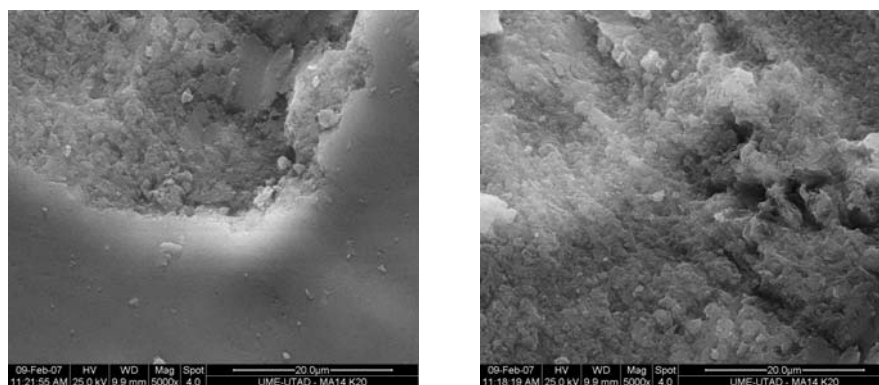
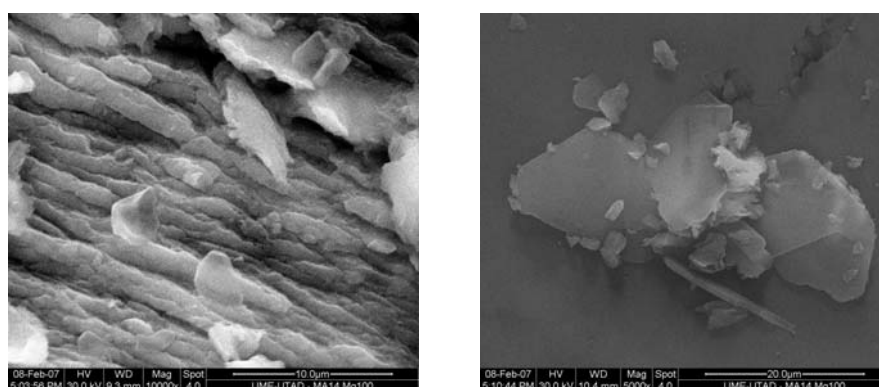
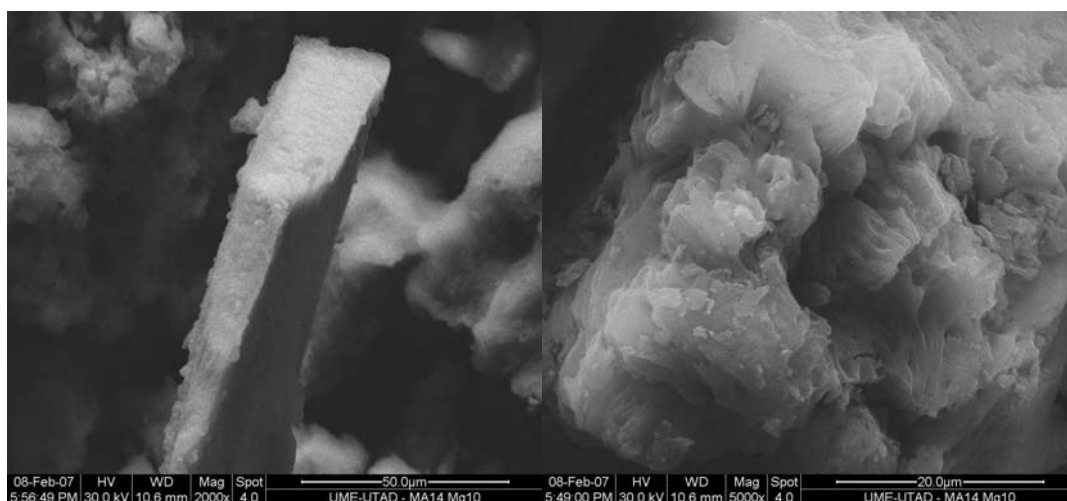


Fig. 4.98 – Imagens de SEM do híbrido mono-amidosil m-A(14)₂₀KCF₃SO₃.



(a)



(b)

Fig. 4.99 - Imagens de SEM dos híbridos mono-amidosils m-A(14)_nMg(CF₃SO₃)₂ com n = 100 (a) e n = 20 (b).

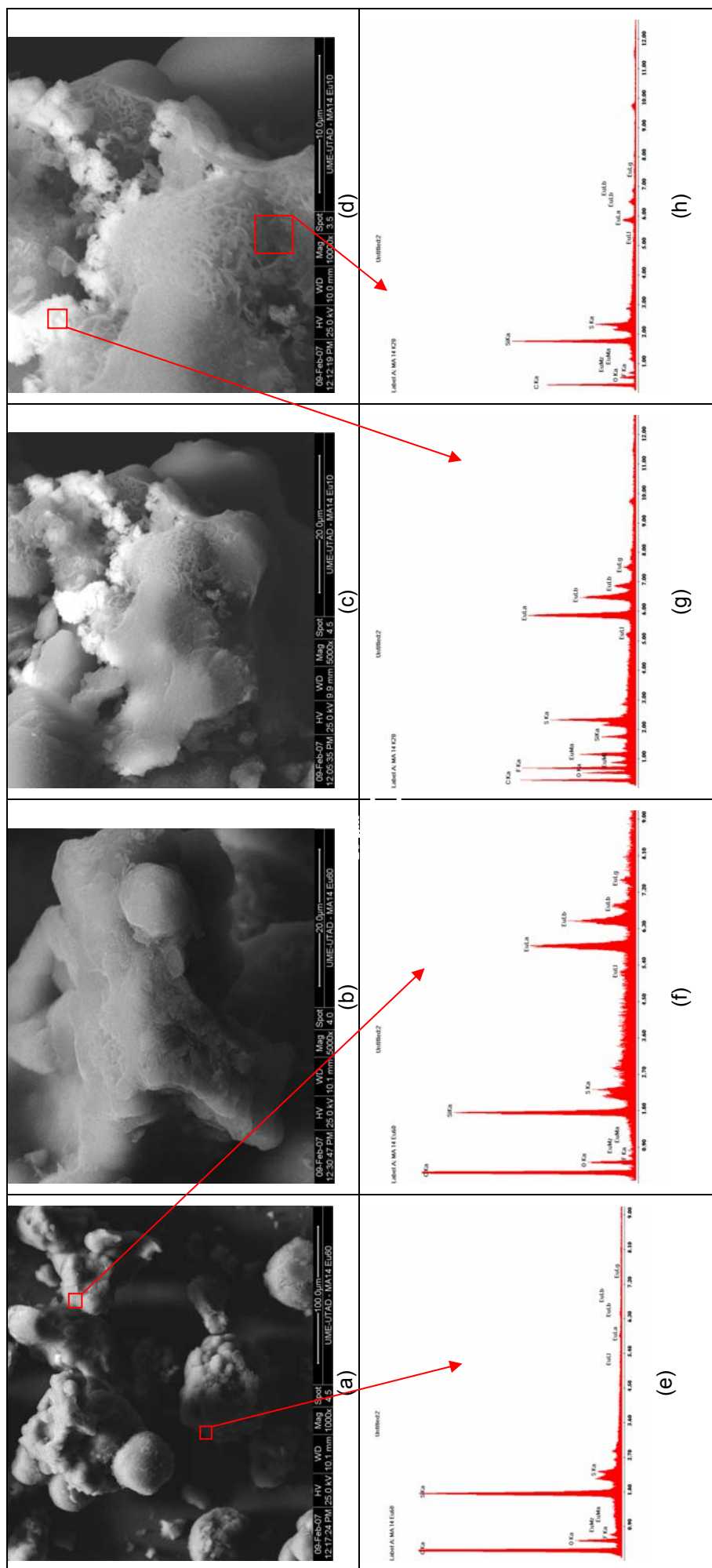


Fig. 4.100 - Imagens de SEM e de TEM dos híbridos mono-amidosils $m\text{-A}(14)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{O}_3)_3$ com $n = 60$ (a,b,e,f) e $n = 10$ (c,d,g,h).

Os difractogramas de XRD e de SAXS dos híbridos mono-amidosils m-A(14) dopados com iões K^+ (Fig. 4.101(a)), Mg^{2+} (Fig. 4.101(c)), e Eu^{3+} (Fig. 4.101(e)) apresentam uma banda larga, de forma Gaussiana, localizada a $q = 15 \text{ nm}^{-1}$ que se deve à existência de ordem nos domínios siliciosos 2D [9], à distância amida-amida [129(g)] e ao espaçamento cadeia-cadeia [137]. Distâncias para as unidades estruturais de 0.41-0.42 nm foram obtidas para os materiais em questão. A distância de coerência L obtida (Equação 2.2) para a qual cada unidade estrutural sobrevive foi de 5/12/9 nm para os híbridos m-A(14)_nY(CF₃SO₃)_x com Y = K/Mg/Eu.

a) Sistema híbrido mono-amidosil m-A(14)_nKCF₃SO₃ e m-A(14)_nMg(CF₃SO₃)₂

A região de baixos q (Fig. 4.101(b) e (d), respectivamente) dos difractogramas de XRD dos sistemas híbridos m-A(14)_nKCF₃SO₃ ($n = 60$ e 20) e m-A(14)₂₀Mg(CF₃SO₃)₂ apresenta uma série de picos típica de estruturas exibindo ordem a média-longa distância.

Em ambos os sistemas nota-se claramente um deslocamento do máximo de intensidade do 1º pico para maiores q com o aumento da concentração de sal. Este efeito levou à suposição que a dopagem com iões K^+ e Mg^{2+} conduz ao crescimento de uma nova fase cristalina, também lamelar, para além da fase cristalina característica da rede hospedeira m-A(14). A nova estrutura gerada possui uma distância interlamelar inferior à encontrada no material m-A(14). Embora já se tenham registados os difractogramas de SAXS destas amostras, o tratamento dos mesmos está a ser realizado pelo que não poderão ser incluídos na presente discussão.

c) Sistema híbrido mono-amidosil m-A(14)_nEu(CF₃SO₃)₃

As difracções a $q \leq 14 \text{ nm}^{-1}$ detectadas nos difractogramas de SAXS do sistema híbrido m-A(14)_nEu(CF₃SO₃)₃ (Fig. 4.101(f)) podem ser associadas com as várias ordens n de duas estruturas lamelares diferentes. O primeiro pico detectado nos híbridos mono-amidosils dopados foi ajustado com duas bandas de forma Voight. Os resultados apontam para a existência da estrutura lamelar formada no m-A(14) não dopado à temperatura ambiente e sugerem que a dopagem com Eu^{3+} induz a formação de uma segunda estrutura lamelar, de maior grau de ordem e com menor distância interlamelar.

O difractograma da amostra mais concentrada analisada evidencia a presença de sal livre. Este facto está de acordo com os dados de SEM do híbrido mono-amidosil m-A(14)₁₀Eu(CF₃SO₃)₃ (Fig. 4.100(d,g)). Significa que ao não poder acolher mais iões Eu^{3+} , a matriz hospedeira expulsa estes sob a forma de sal.

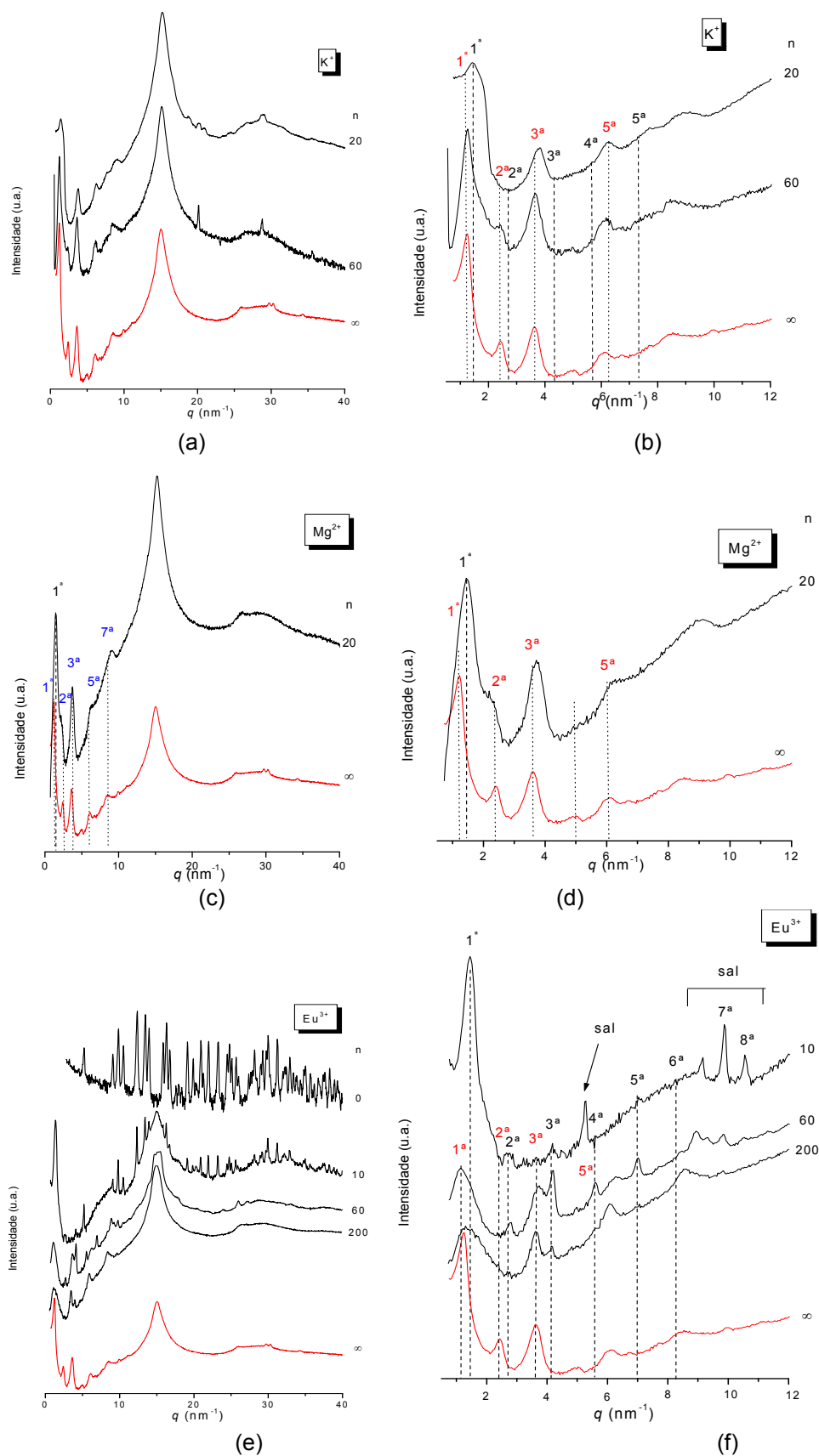


Fig. 4.101 – Difratogramas de XRD de híbridos mono-amidosils $m-A(14)_n(CF_3SO_3)_x$ com $Y = K$ (a-b), Mg (c-d) e SAXS de híbridos mono-amidosils $m-A(14)_nEu(CF_3SO_3)_3$ (e-f). Os difratogramas a vermelho corresponde a curva de SAXS da matriz híbrida $m-A(14)$.

As curvas de DSC e de ATG dos híbridos mono-amidosils dopados com íons K^+ / Mg^{2+}/Eu^{3+} são apresentadas, respectivamente, nas Figs. 4.102(a) e 4.102(b)/4.103(a) e 4.103(b)/4.104(a) e 4.104(b).

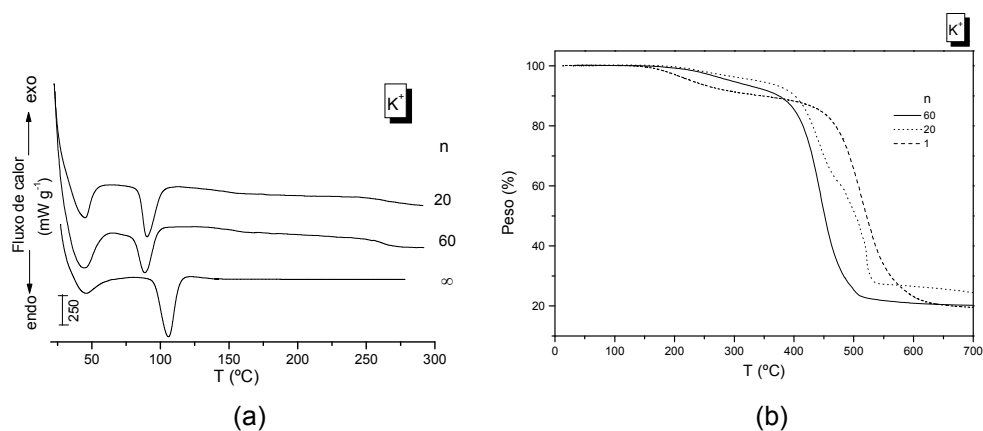


Fig. 4.102 - Curvas de DSC (a) e de ATG (b) do sistema híbrido $m-A(14)_nKCF_3SO_3$.

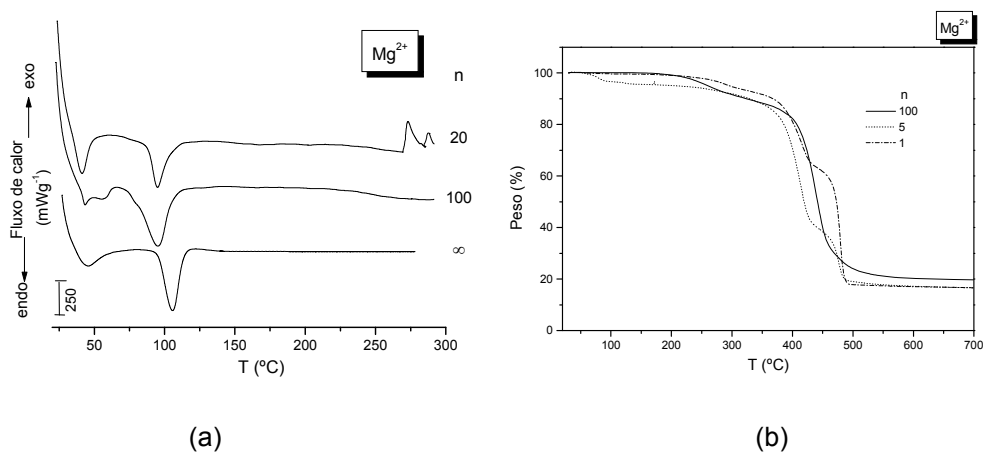


Fig. 4.103 - Curvas de DSC (a) e de ATG (b) do sistema híbrido $m-A(14)_nMg(CF_3SO_3)_2$.

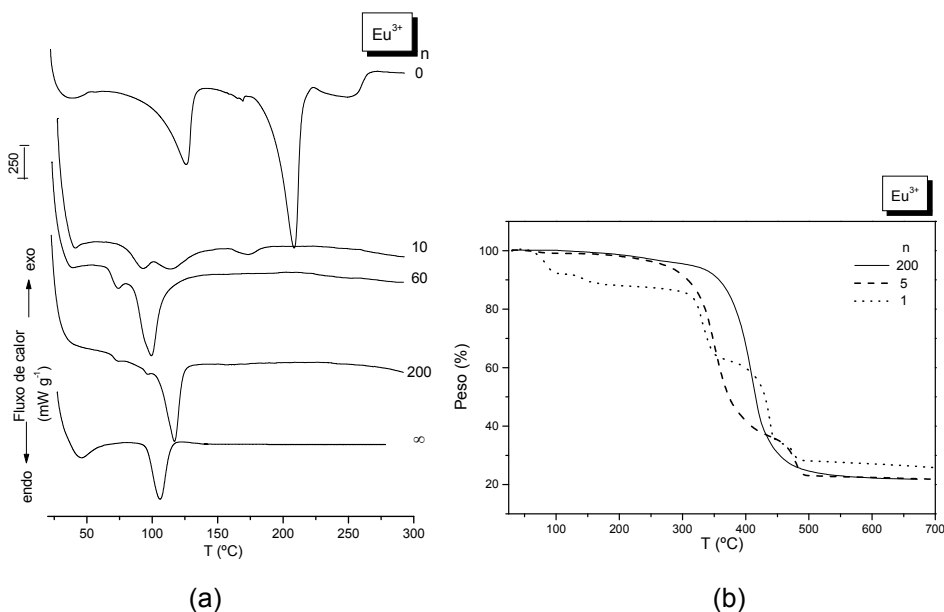


Fig. 4.104 - Curvas de DSC (a) e de ATG (b) do sistema híbrido $m-A(14)_nEu(CF_3SO_3)_3$.

Nas curvas de DSC dos materiais híbridos mono-amidosils dopados com KCF_3SO_3 ($60 \geq n \geq 20$), $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($n = 100$ e 20)/ $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ ($200 \geq n \geq 60$) são detectados dois picos endotérmicos a cerca de $40 / 74$ °C e $89 - 92$ °C (início $80 - 85$ °C) (Figs. 4.102(a), 4.103(a) e 4.104(a), respectivamente).

Os novos picos detectados, 40 °C no caso dos híbridos mono-amidosils dopados com iões K^+ e Mg^{2+} , e 74 °C nos mono-amidosils dopados com iões Eu^{3+} , podem ser correlacionado com a nova transição ordem-desordem da nova fase cristalina lamelar formada por dopagem e o pico a 90 °C é atribuído à fase lamelar típica do m-A(14).

a) Sistema híbrido mono-amidosil m-A(14)_nKCF₃SO₃

No sistema mono-amidosil m-A(14) dopado com KCF_3SO_3 foi detectada uma perda de massa (10%) a 153 °C, que é procedida com mudança abruptas, respectivamente, a cerca de 372 , 373 e 424 °C para os materiais com $n = 60$, 20 e 1 , respectivamente (Fig. 4.102(b)).

b) Sistema híbrido mono-amidosil m-A(14)_nMg(CF₃SO₃)₂

No caso do híbrido mono-amidosil dopado com $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ e $n = 100$ foi detectada apenas uma perda subtil a 250 °C, seguida por uma perda abrupta a 400 °C (Fig. 4.103(b)). Com a adição de mais $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($n = 20/1$) o sistema torna-se mais instável e a degradação ocorre em três etapas: (1) uma perda subtil (aproximadamente de 10%) ocorre a cerca de $75/250$ °C; que continua com duas perdas abruptas à volta de $375/375$ °C e $475/475$ °C (Fig. 4.103(b)).

c) Sistema híbrido mono-amidosil m-A(14)_nEu(CF₃SO₃)₃

O híbrido mono-amidosil m-A(14)₂₀₀ $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ exibe uma única perda a 350 °C (Fig. 4.104(b)). Deste modo, a adição de $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ exerce um efeito estabilizante na matriz híbrida. No entanto, com o aumento de mais sal ($n = 5$) o sistema torna-se mais instável, ocorrendo a principal degradação ocorre a 300 °C, com uma perda subtil a 450 °C (Fig. 4.104(b)). A amostra mais concentrada com $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ ($n = 1$) exibe três perdas de massa: (1) perda de 10% a 75 °C, seguida de duas perdas de massa a cerca de 300 e 400 °C, respectivamente (Fig. 4.104(b)).

A análise térmica anterior permite concluir que a presença de baixas concentrações de sal exerce um efeito estabilizante da matriz. No entanto, a presença de grandes quantidades de sal tornam os sistemas híbridos mais instáveis.

4.2.3.2 Estudo da coordenação

Na presente secção, irá ser feita a análise dos híbridos mono-amidosils $m\text{-A}(14)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$ com $\text{Y} = \text{K}, \text{Mg}$ e Eu em função do sal em regiões específicas do espectro de FT-IR que permitem determinar as interações catião/PE, catião/amida e catião/ CF_3SO_3^- .

4.2.3.2.1 Conformações das cadeias poliméricas e estado de desordem

Regiões $\nu_s\text{CH}_2$ e $\nu_a\text{CH}_2$: Os espectros de FT-IR nas regiões $\nu_s\text{CH}_2$ e $\nu_a\text{CH}_2$ de amostras representativas dos sistemas híbridos mono-amidosils $m\text{-A}(14)_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$, $m\text{-A}(14)_n\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ e $m\text{-A}(14)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ são apresentados nas Figs. 4.105(a), 4.105(b) e 4.105(c), respectivamente. Na Tabela 4.18 são listadas as componentes individuais desta região e a sua atribuição.

a) Sistema híbrido mono-amidosil $m\text{-A}(14)_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$

As bandas $\nu_a\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$ dos espectros de FT-IR (Fig. 4.105(a) e Tabela 4.18) dos materiais mono-amidosils $m\text{-A}(14)$ dopados com iões K^+ apresentam-se como dois eventos intensos a cerca de 2920 ($I_{\text{ma}} = 21\text{-}26 \text{ cm}^{-1}$) e 2851 cm^{-1} ($I_{\text{ma}} = 10\text{-}13 \text{ cm}^{-1}$), respectivamente, uma prova de que as cadeias metilénicas adoptam conformações *all-trans* em todo intervalo de concentrações de sal analisado [134,142]. Por conseguinte, parece lícito concluir que o KCF_3SO_3 parece não perturbar o estado conformacional das cadeias metilénicas do $m\text{-A}(14)$, mesmo a elevadas concentrações.

b) Sistema híbrido mono-amidosil $m\text{-A}(14)_n\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

No caso dos materiais mono-amidosils com iões de Mg^{2+} e $n \geq 20$ as cadeias metilénicas do polímero também se encontram em conformações *all-trans* [134,142] (bandas a aproximadamente 2920 ($I_{\text{ma}} = 25\text{-}27 \text{ cm}^{-1}$) e 2853 cm^{-1} ($I_{\text{ma}} = 15 \text{ cm}^{-1}$)) (Fig. 4.105(b) e Tabela 4.18). No entanto, com o aumento da concentração de sal ($n = 10$) as bandas $\nu_a\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$ deslocam-se para números de onda superiores, respectivamente, a 2926 e 2853 cm^{-1} (Fig. 4.105(b) e Tabela 4.18), uma prova de que a esta concentração uma proporção significativa de cadeias metilénicas adopta conformações *gauche* [141,142]. Isto leva-nos a afirmar que a presença de sal $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ desorganiza as cadeias poliméricas do $m\text{-A}(14)$ a concentração elevada.

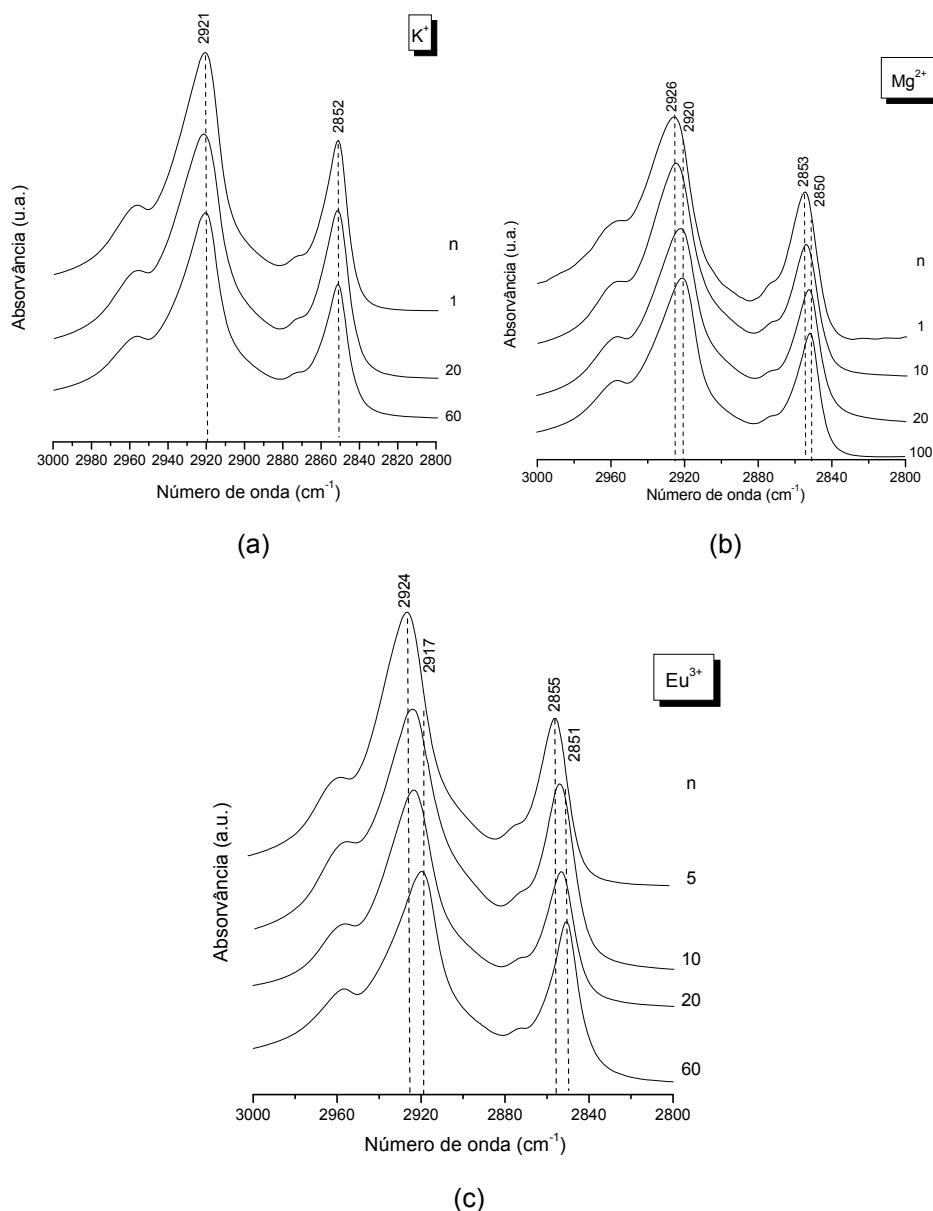


Fig. 4.105– Espectros de FT-IR nas regiões $\nu_a\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$ dos sistemas híbridos mono-amidosils $m\text{-A}(14)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$, com $\text{Y} = \text{K}$ (a), Mg (b) e Eu (c).

b) Sistema híbrido mono-amidosil $m\text{-A}(14)_{60}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

No híbrido mono-amidosil $m\text{-A}(14)_{60}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ as cadeias metilénicas adoptam conformações *all-trans*. No entanto, nos híbridos mono-amidosils com $n \leq 20$ as cadeias adoptam conformações *gauche* (Fig. 4.105(c) e Tabela 4.18).

A comparação destes três sistemas mono-amidosils permitiu concluir que os iões K^+ coordenam ligeiramente as cadeias metilénicas: No entanto, nos sistemas híbridos mono-amidosils dopados com iões Mg^{2+} e Eu^{3+} , a interacção destes iões com as cadeias é observada a $n \leq 10$ e $n \leq 20$, respectivamente.

Tabela 4.18 - Bandas características (cm^{-1}) observadas nos espectros de FT-IR nas regiões $\nu_a\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$ e dos sistemas mono-amidosils $m\text{-A}(14)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$ com $\text{Y} = \text{K}, \text{Mg}$ e Eu .

sal	n	$\nu_a(\text{CH}_2)$		$\nu_s(\text{CH}_2)$	
		ν (cm^{-1})	(Ima) (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	(Ima) (cm^{-1})
KCF_3SO_3	60	2921	22	2853	13
	20	2921	26	2855	13
	5	2921	21	2855	10
$\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	100	2920	27	2851	15
	20	2923	27	2853	15
	10	2926	25	2856	15
	5	2925	27	2855	15
$\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	60	2920	24	2854	15
	20	2924	26	2855	15
	10	2924	27	2856	15
	5	2924	27	2857	13

4.2.3.2.2 Interações catião/nó de ligação amida e ligações de hidrogénio

As regiões Amida I e Amida II dos espectros de FT-IR dos sistemas híbridos mono-amidosils $m\text{-A}(14)$ dopados com iões K^+ , Mg^{2+} e Eu^{3+} são reproduzidas respectivamente nas Figs. 4.106(a), 4.107(a) e 4.108(a). Os resultados da desconvolução realizada nestas regiões dos materiais mono-amidosils dopados com iões K^+ , Mg^{2+} e Eu^{3+} são ilustrados respectivamente nas Figs. 4.106(b), 4.107(b) e 4.108(b). Na Tabela 4.19 são patentes a frequência, a área e a atribuição das componentes individuais das regiões Amida I e Amida II.

a) Sistema híbrido mono-amidosil $m\text{-A}(14)_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$

Os espectros de FT-IR nas regiões Amida I e Amida II dos materiais mono-amidosils $m\text{-A}(14)$ dopados com iões K^+ e $n \geq 1$ são dominados por duas bandas intensas a cerca de 1646 e 1554 cm^{-1} (Fig. 4.106(a) e Tabela 4.19).

A banda da Amida I de todos os materiais mono-amidosils $m\text{-A}(14)_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$ foi decomposta em quatro componentes situadas a cerca de 1680 , 1655 , 1640 e 1624 cm^{-1} (Fig. 4.106(b) e Tabela 4.19). A Amida II destes sistemas híbridos foi decomposta em três componentes situadas a cerca de 1561 , 1544 e 1529 cm^{-1} (Fig. 4.106(b) e Tabela 4.19).

Deste modo, podemos concluir que a presença de KCF_3SO_3 na rede $m\text{-A}(14)$ não perturba praticamente a força de ligações de hidrogénio estabelecidas entre os grupos

amida adjacentes do m-A(14). A redistribuição da área integrada das componentes da Amida I observada por dopagem sugere que os iões K^+ vão provocar a quebra de alguns agregados ao ligar-se aos grupos $C=O$. Contudo, não se formam novos agregados, nem se libertam grupos $C=O$. Por consequente, a rede do m-A(14) é pouco alterada. Isto explica igualmente o facto de as cadeias metilénicas se manterem inalteradas.

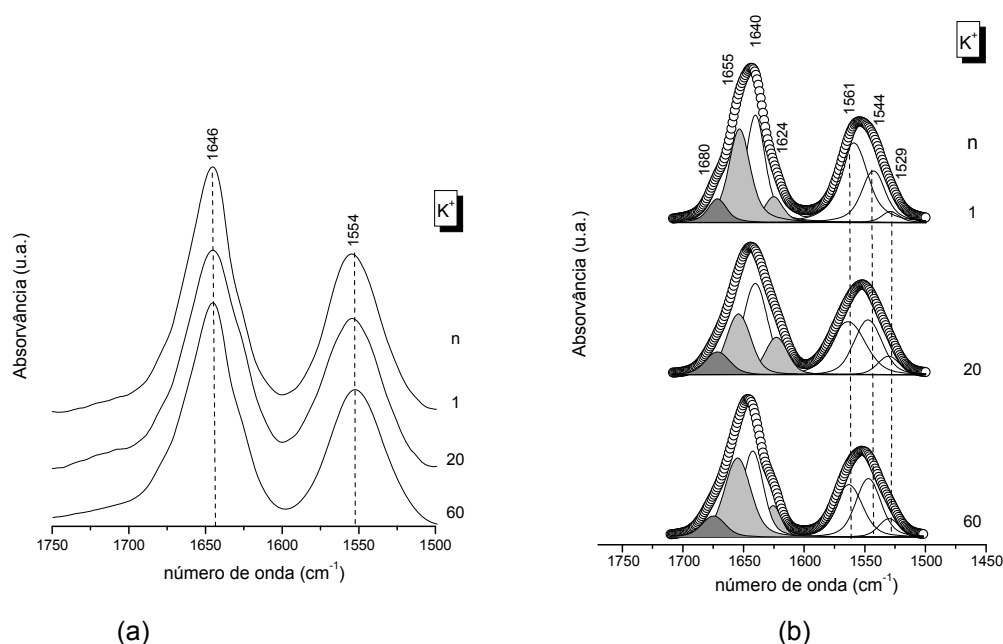


Fig. 4.106 - Espectros de FT-IR (a) e resultados da desconvolução das regiões Amida I e Amida II dos materiais híbridos mono-amidosils m-A(14)_nKCF₃SO₃.

b) Sistema híbrido mono-amidosil m-A(14)_nMg(CF₃SO₃)₂

As regiões Amida I e Amida II dos espectros de FT-IR dos materiais mono-amidosils m-A(14)_nMg(CF₃SO₃)₂ e $n \geq 20$ são dominadas por duas bandas intensas a aproximadamente 1643 e 1554 cm^{-1} (Fig. 4.107(a) e Tabela 4.19). Com o aumento de Mg(CF₃SO₃)₂ ($n \leq 10$) o máximo da Amida I e da Amida II desloca-se respectivamente para 1634 e 1563 cm^{-1} (Fig. 4.107(a)). Este resultado, sugere que as associações por ligações de hidrogénio formadas a elevadas concentrações de sal são mais ordenadas e consequentemente mas fortes que as observadas nos materiais menos concentrados e na matriz híbrida.

No caso do sistema m-A(14)_nMg(CF₃SO₃)₂ com $n \geq 20$ a Amida I foi decomposta em quatro componentes a cerca de 1676, 1655, 1639 e 1624 cm^{-1} (Fig. 4.107(b) e Tabela 4.19). Neste intervalo de concentrações de sal a banda da Amida II foi decomposta em três componentes a aproximadamente 1570, 1550 e 1533 cm^{-1}

(Fig. 4.107(b) e Tabela 4.19). Com a adição de mais quantidade de sal ($n = 5$) as componentes a cerca de 1677 e 1533 cm^{-1} desaparecem e dois novos eventos foram observados a 1605 e a 1582 cm^{-1} (Fig. 4.107(b) e Tabela 4.19).

Tal como esperado, a diferença de frequência entre a Amida I e a Amida II ($\Delta\nu = 71 \text{ cm}^{-1}$) calculada para os híbridos mono-amidosils $m\text{-A}(14)_n\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ com $n \leq 10$, é inferior ao valor de $\Delta\nu$ da matriz $m\text{-A}(14)$ ($\Delta\nu = 87 \text{ cm}^{-1}$). Estes valores confirmam que a matriz dopada com iões Mg^{2+} apresentam um melhor empacotamento que a matriz $m\text{-A}(14)$.

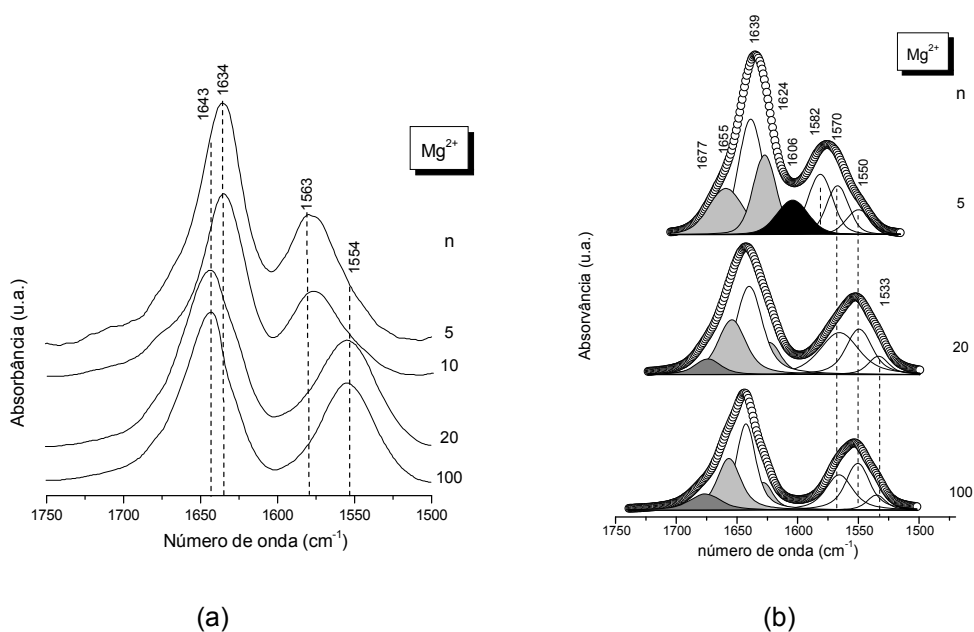


Fig. 4.107 - Espectros de FT-IR (a) e resultados da desconvolução das regiões Amida I e Amida II dos materiais híbridos mono-amidosils $m\text{-A}(14)_n\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

c) Sistema híbrido mono-amidosil $m\text{-A}(14)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

Os espectros de FT-IR nas regiões Amida I e Amida II dos materiais mono-amidosils $m\text{-A}(14)$ dopados com iões Eu^{3+} e $n \geq 60$ são dominados por duas bandas intensas a cerca de 1641 e 1553 cm^{-1} (Fig. 4.108(a) e Tabela 4.19). Com o aumento da concentração de sal $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ ($n < 20$) as regiões da Amida I e da Amida II sobrepõem-se (Fig. 4.108(a)), onde o máximo de intensidade neste intervalo de concentração situa-se a cerca de 1608 cm^{-1} .

A Amida I do sistema $m\text{-A}(14)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ com $n \geq 60$ foi decomposta em quatro componentes localizadas a 1675, 1655, 1639 e 1621 cm^{-1} (Fig. 4.108(b) e Tabela 4.19) e a Amida II destes materiais foi decomposta em três componentes situadas a 1563, 1550 e 1531 cm^{-1} (Fig. 4.108(b) e Tabela 4.19). Com a adição de

mais $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ ($n \leq 10$), a componente da Amida I a aproximadamente 1675 cm^{-1} desaparece e um novo evento foi observado na região da Amida I, a cerca de 1602 cm^{-1} (Fig. 4.108(b) e Tabela 4.19). Na Amida II também é detectada uma nova componente a 1580 cm^{-1} (Fig. 4.108(b) e Tabela 4.19).

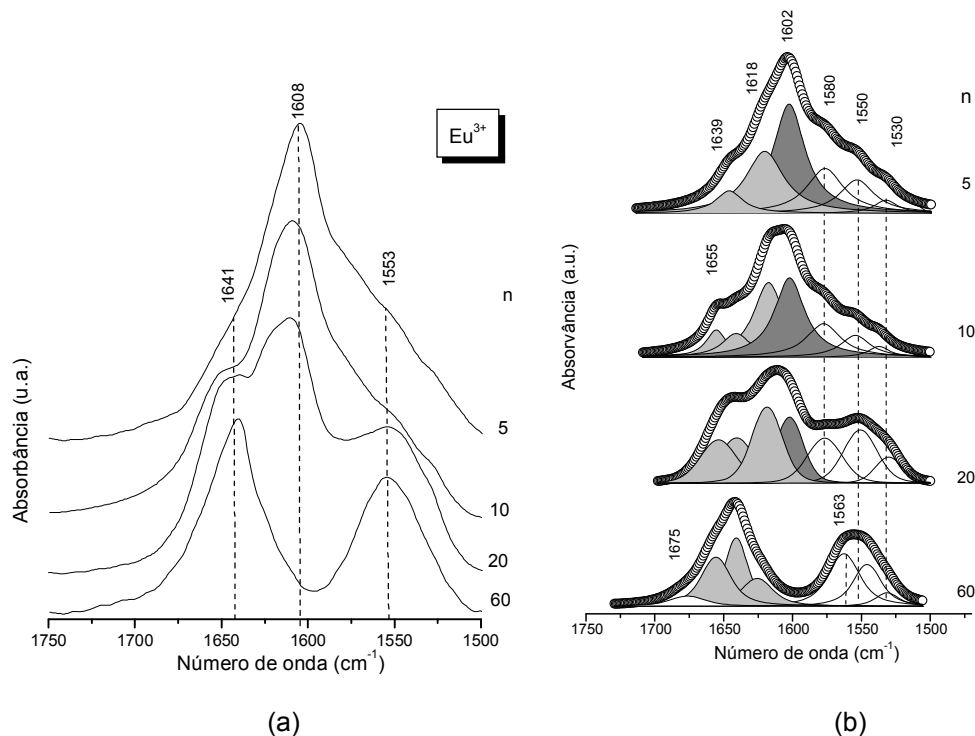


Fig. 4.108 - Espectros de FT-IR (a) e resultados da desconvolução das regiões Amida I e Amida II dos materiais híbridos mono-amidosils $m\text{-A}(14)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

As bandas observadas nas amostras mais diluídas nos sistemas analisados, já foram atribuídas a quando do estudo do sistema mono-amidosil $m\text{-A}(14)$. A nova componente observada nos presentes sistemas mono-amidosils dopados com Mg^{2+} e Eu^{3+} (1602 e 1605 cm^{-1} , respectivamente) é atribuída a agregados amida-amida ordenados onde estão envolvidos ligações de hidrogénio entre os grupos C=O mais fortes.

Concluiu-se que a adição de $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ à matriz híbrida $m\text{-A}(14)$ faz com que os iões se ligam aos grupos C=O do nó de ligação amida. No entanto, nos outros sistemas analisados, mono-amidosils dopados com iões K^+ e Mg^{2+} , a interacção entre o catião e o nó de ligação amida é praticamente inexistente ou extremamente fraca, respectivamente.

Tabela 4.19 - Bandas características (cm^{-1}) observadas nos espectros de FT-IR nas regiões Amida I e Amida II dos sistemas mono-amidosils $m\text{-A}(14)_n\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$ com $\text{Y} = \text{K}, \text{Mg}$ e Eu .

KCF ₃ SO ₃						Legenda		
n								
60		20		1				
ν (cm ⁻¹)	A	ν (cm ⁻¹)	A	ν (cm ⁻¹)	A			
1672	6.0	1671	6.2	1670	5.1	A		
1653	25	1654	17	1653	23	A		
1641	22	1641	25	1640	24	B		
1624	6.3	1624	10	1625	5.6	B		
1564	18	1566	21	1563	25	D		
1548	18	1550	17	1547	14			
1531	4.6	1529	4.5	1529	2.2			
Mg(CF ₃ SO ₃) ₂								
100		20		5				
ν (cm ⁻¹)	A	ν (cm ⁻¹)	A	ν (cm ⁻¹)	A			
1675	5.1	1677	7.4	-	-		L	
1652	26	1653	18	1658	14	A		
1640	23	1640	23	1639	27	B		
1626	8.6	1624	12	1627	17	B		
				1605	10	C		
-	-	-	-	1582	14	D		
1570	21	1569	25	1569	10			
1550	17	1548	14	1552	5.8			
1533	4.6	1532	4.5	-	-			
Eu(CF ₃ SO ₃) ₃								
60		20		10			5	
ν (cm ⁻¹)	A	ν (cm ⁻¹)	A	ν (cm ⁻¹)	A		ν (cm ⁻¹)	A
1675	4.8	-	-	-	-		-	-
1654	21	1653	14	1653	7.1	-	-	A
1639	23	1641	14	1639	8.5	1636	8.3	B
1621	9	1619	21	1617	29	1615	21	B
-	-	1603	16	1604	30	1601	27	C
-	-	1578	14	1581	14	1580	25	D
1562	27	1557	16	1560	9.6	1560	10	
1542	16	1537	6.2	1542	28	1542	2.2	
1531	4.3	1532	4.5	1530	2.1	1530	2.0	

Legenda:

L		C=O livre
A	Amida I	Agregado amida – amida desordenado
B		Agregado amida – amida ordenado
C		
D	Amide II	

4.2.3.2.3 Interações catião/anião

A região $\nu_s\text{SO}_3$ dos espectros de FT-IR das amostras mono-amidosils $m\text{-A}(14)$ dopadas com KCF_3SO_3 , $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ e $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ é reproduzida respectivamente nas Figs. 4.109(a), 4.110(a) e 4.111(a). As componentes isoladas da região $\nu_s\text{SO}_3$ são reproduzidas respectivamente nas Figs. 4.109(b), 4.110(b) e 4.111(b).

a) Sistema híbrido mono-amidosil m-A(14)_nKCF₃SO₃

O máximo de intensidade da banda $\nu_s\text{SO}_3$ dos espectros de FT-IR do sistema mono-amidosil dopado com iões K^+ e $n \geq 20$ foi localizado a 1031 cm^{-1} (Fig. 4.109(a)). Com o aumento da concentração de sal ($n = 1$) foram observados dois novos eventos a cerca de 1038 e 1027 cm^{-1} (Fig. 4.109(a)).

Os espectros de FT-IR na região $\nu_s\text{SO}_3$ dos materiais mono-amidosils dopados com KCF_3SO_3 e $n \geq 20$ foram decompostos em três componentes: uma banda a 1031 cm^{-1} e dois ombros a aproximadamente 1027 e 1033 cm^{-1} (Fig. 4.109(b)). O material mais concentrado analisado foi decomposto em quatro componentes, com aproximadamente a mesma intensidade a cerca de 1027 , 1033 , 1038 e 1041 cm^{-1} (Fig. 4.109(b)).

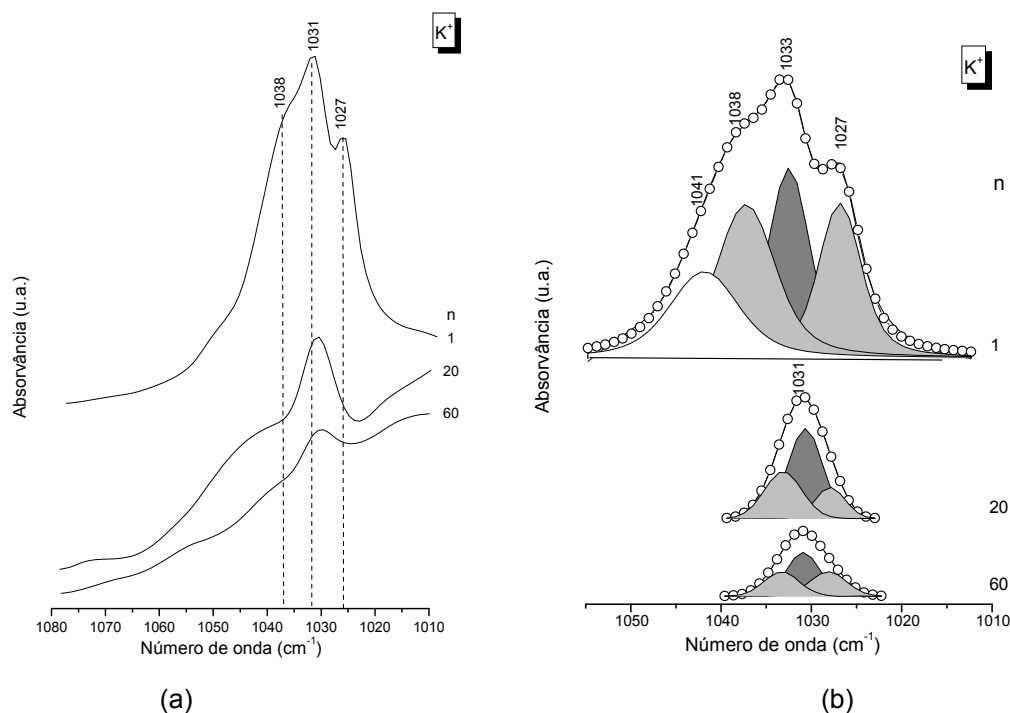


Fig. 4.109 - Espectros de FT-IR na região $\nu_s\text{SO}_3$ (a) e resultados da desconvolução da mesma região (b) de amostras representativas do sistema mono-amidosil m-A(14)_nKCF₃SO₃.

b) Sistema híbrido mono-amidosil m-A(14)_nMg(CF₃SO₃)₂

Nos híbridos mono-amidosils m-A(14)_nMg(CF₃SO₃)₂ com $n \geq 5$ o máximo de intensidade de $\nu_s\text{SO}_3$ está localizado a 1031 cm^{-1} , com um ombro a 1044 cm^{-1} nos materiais com composição $n = 10$ e 5 (Fig. 4.110(a)). No material mais concentrado mono-amidosil o máximo de intensidade do espectro de FT-IR na região $\nu_s\text{SO}_3$ desloca-se para números de onda superior, respectivamente a 1082 cm^{-1}

(Fig. 4.110(a)). Neste espectro de FT-IR foram também observados ombros a cerca de 1072, 1044 e 1031 cm^{-1} .

Os espectros de FT-IR na região $\nu_s\text{SO}_3$ dos materiais mono-amidosils dopados com $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ e $n \geq 20$ foram decompostos em duas componentes: uma banda a 1031 e um ombro a 1027 cm^{-1} (Fig. 4.110(b)). Com o aumento da concentração de sal ($n \leq 10$) a componente a 1027 cm^{-1} desaparece e duas novas componentes foram observadas a aproximadamente 1040 e 1050 cm^{-1} (Fig. 4.110(b)). Na região $\nu_s\text{SO}_3$ do espectro de FT-IR do material mono-amidosil $m\text{-A}(14)_5\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ aparecem outras duas novas componentes: dois ombros a cerca de 1056 e a 1063 cm^{-1} (Fig. 4.110(b)). Além das componentes anteriores, na região $\nu_s\text{SO}_3$ do espectro de FT-IR do material mais concentrado ($n = 1$) foram detectadas três novas componentes: bandas intensas a 1093, a 1084 e a 1072 cm^{-1} .

c) Sistema híbrido mono-amidosil $m\text{-A}(14)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

A região $\nu_s\text{SO}_3$ dos espectros de FT-IR dos híbridos mono-amidosils $m\text{-A}(14)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ com $n \geq 5$ é dominada por um evento a aproximadamente 1031 cm^{-1} (Fig. 4.111(a)). Nos materiais mais concentrados ($n = 1$) o máximo de intensidade da região $\nu_s\text{SO}_3$ desloca-se para 1050 cm^{-1} e a banda a 1031 cm^{-1} diminui de intensidade.

Os espectros de FT-IR na região $\nu_s\text{SO}_3$ dos materiais mono-amidosils $m\text{-A}(14)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ com $n \geq 20$ foram decompostos em três componentes: uma banda a 1031 cm^{-1} e dois ombros a cerca de 1038 e 1027 cm^{-1} (Fig. 4.111(b)). Com o aumento de $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ ($n = 10$ e 5) foi detectada uma nova componente situada a 1044 cm^{-1} (Fig. 4.111(b)). A região $\nu_s\text{SO}_3$ do espectro de FT-IR do material mais concentrado do sistema $m\text{-A}(14)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ ($n = 1$) foi decomposta em três componentes: uma banda a cerca de 1050 cm^{-1} e dois ombros a 1057 e a 1065 cm^{-1} (Fig. 4.111(b)).

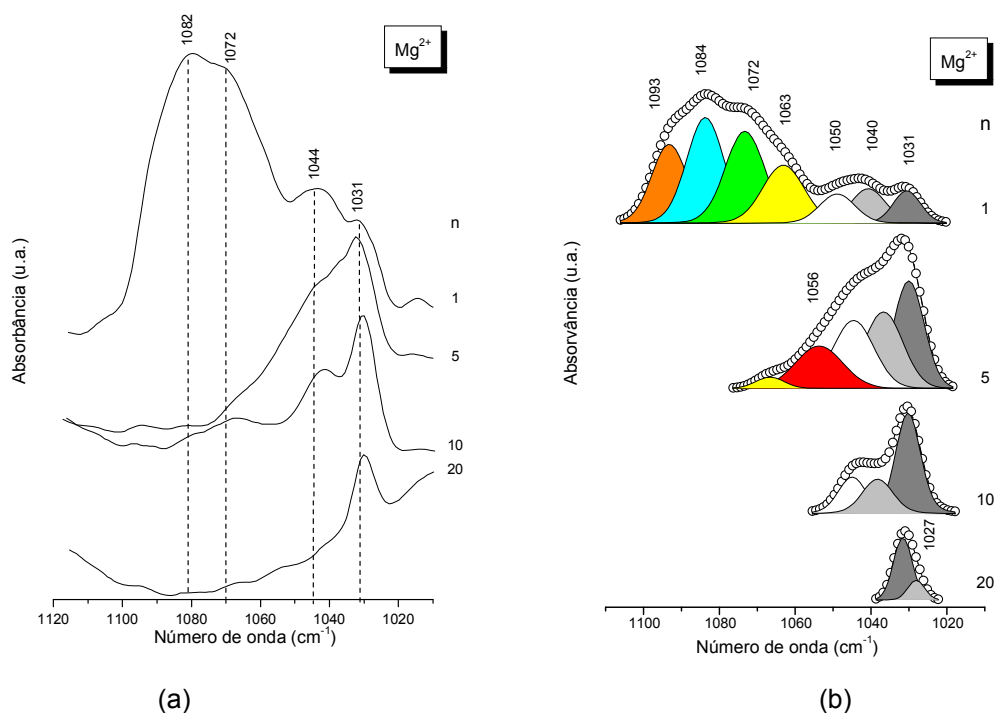


Fig. 4.110 - Espectros de FT-IR na região $\nu_s\text{SO}_3$ (a) e resultados da desconvolução realizada na mesma região (b) de amostras representativas do sistema mono-amidosil $\text{m-A}(14)_n\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

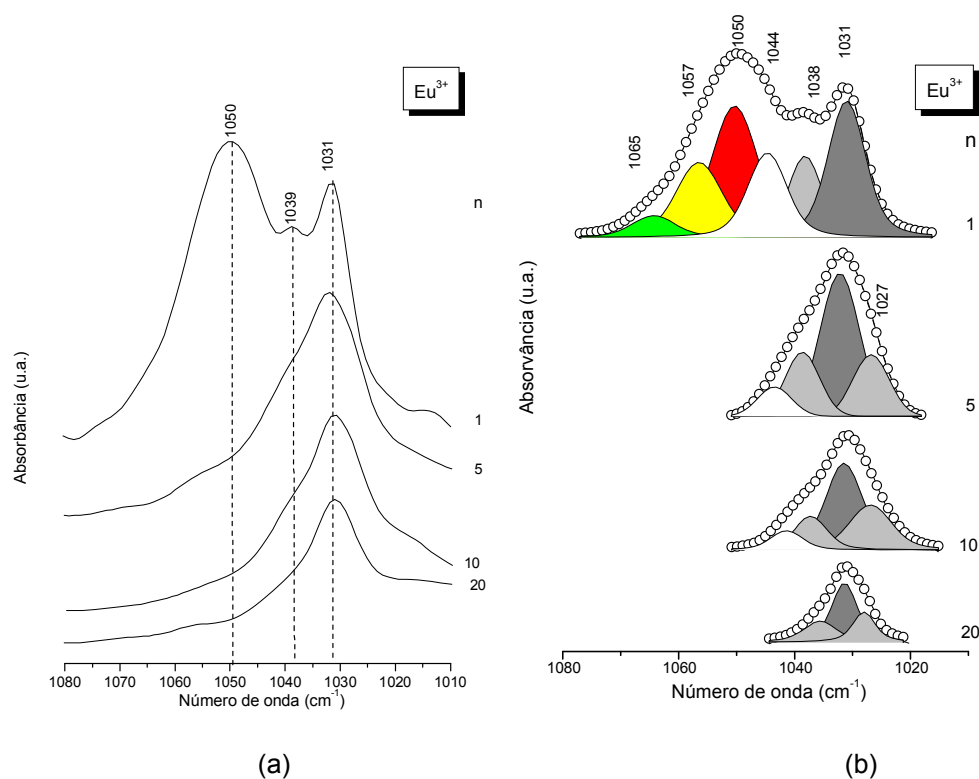


Fig. 4.111 - Espectros de FT-IR na região $\nu_s\text{SO}_3$ (a) e resultados da desconvolução realizada na mesma região (b) de amostras representativas do sistema mono-amidosil $\text{m-A}(14)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

As atribuições das bandas detectadas na presente região, já foram anteriormente reportadas. A banda a 1031 cm^{-1} detectada em todos os espectros de FT-IR dos materiais analisados é devida à presença de aniões “livres”. Os ombros a cerca de 1027 e 1038 cm^{-1} são tentativamente associados com iões triflato fracamente coordenados. O evento a aproximadamente 1040 cm^{-1} detectado nos sistemas mono-amidosils dopados com iões K^+ , Mg^{2+} e Eu^{3+} é tentativamente atribuído a pares iónicos de contacto. A presença dos eventos a aproximadamente 1063 e 1056 cm^{-1} no material $\text{m-A(14)}_5\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ é devida à formação de agregados iónicos de natureza desconhecida.

4.2.3.2.4 Propriedades fotoluminescentes do sistema híbrido $\text{m-A(14)}_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

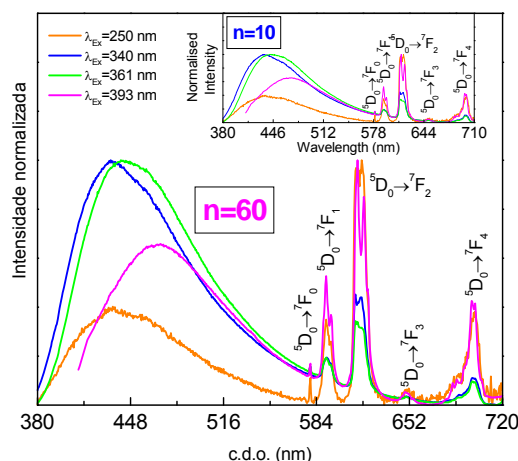


Fig. 4.112 - Espectros de emissão dos materiais mono-amidosils $\text{m-A(14)}_n(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ com $n = 60$ e 10 (figura inserida) obtidos a diferentes c.d.o. de excitação (vermelha) 250 nm , (azul) 340 nm , (verde) 361 nm , (rosa) 393 nm .

Na Fig. 4.112 pode-se observar os espectros de emissão dos materiais mono-amidosils $\text{m-A(14)}_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ com $n = 60$ e 10 (figura inserida na Fig. 4.112) adquiridos a diferentes c.d.o. de excitação. Todos os espectros são compostos por uma banda larga entre 380 e 580 nm e uma série de linhas na região amarelo-vermelho devido às transições intra- $4f^6$ do Eu^{3+} entre o estado excitado $^5\text{D}_0$ e o estado fundamental $^7\text{F}_{0-4}$. A banda larga verde-azul resulta da convulação de dois picos dados pela recombinação electrão-lacuna nos grupos N-H do nó de ligação e os defeitos de oxigénio, $^{\bullet}\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv(\text{CO}_2)$ dos nanodomínios do silício. [155].

4.3 Híbridos di-(ϵ -Policaprolactona)(PCL)(530)/siloxano

A rede híbrida PCL(530)/siloxano de Classe II é baseada numa rede siliciosa e em cadeias de PCL, uma biomolécula largamente explorada no campo da medicina, sendo a ligação entre os componentes inorgânico e orgânico efectuada através de nós de ligação de tipo uretano.

A PCL é um termoplástico linear e alifático, que exhibe uma série de propriedades únicas (biocompatibilidade, permeabilidade, hidrofobicidade, biodegradabilidade e ausência de toxicidade para os organismos). Híbridos compostos por cadeias de PCL e elevado peso molecular (2000 g mol^{-1}) foram propostos como biovidros degradáveis, como materiais de revestimento para implantes de ossos e dispositivos para cirurgia prótica, como suportes para imobilização enzimática [167] e como substituintes de ossos [168].

No presente estudo foi realizada a investigação de estruturas híbridas baseadas em cadeias de PCL para o desenvolvimento de materiais para as áreas da electroquímica e da óptica, não sendo do nosso conhecimento que nenhum outro estudo tenha sido realizado nesse sentido.

4.3.1 Rede híbrida d-PCL(530)/siloxano

Os espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C e de MAS ^{29}Si da rede híbrida d-PCL(530)/siloxano são apresentados respectivamente nas Figs. 4.113(a) e 4.113(b). A posição e a atribuição dos picos de ressonância dos espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C e de MAS ^{29}Si da matriz híbrida [169,170,171,172,173,174] estão patentes na Tabela 4.20.

O espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C da matriz polimérica d-PCL(530)/siloxano é dominado por uma série de picos atribuídos à ressonância dos átomos de carbono das cadeias metilénicas repetitivas da PCL (ver átomos de carbono C^6 a C^{10} no Esquema 3.6, Tabela 4.20 e Fig. 4.113). Os picos fracos e bem definidos observados a cerca de 173 e 156 ppm estão associados, respectivamente aos átomos de carbono dos grupos carbonilo do éster ($\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2$) e do nó de ligação uretano ($\text{NHC}(=\text{O})\text{O}$) (C^{14} e C^{13}) (Tabela 4.20, Esquema 3.6 e Fig. 4.113). Os picos característicos dos átomos de carbono da cadeia de propilo $-\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}$ são observados no espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C da matriz analisada (ver átomos C^1 , C^2 e C^3 no Esquema 3.6, Tabela 4.20 e Fig. 4.113), uma evidência que comprova a ausência de quebra de ligações nos segmentos Si-propilo.

No espectro de RMN MAS de ^{29}Si da matriz d-PCL(530)/siloxano (Fig. 4.113) observam-se três picos a aproximadamente -49.1, -58.1 e -66.6 ppm (Tabela 4.20), os quais correspondem respectivamente às unidades T^1 , T^2 e T^3 . O valor de c obtido para a matriz e a fórmula empírica deduzida para a matriz, são apresentados na Tabela 4.20.

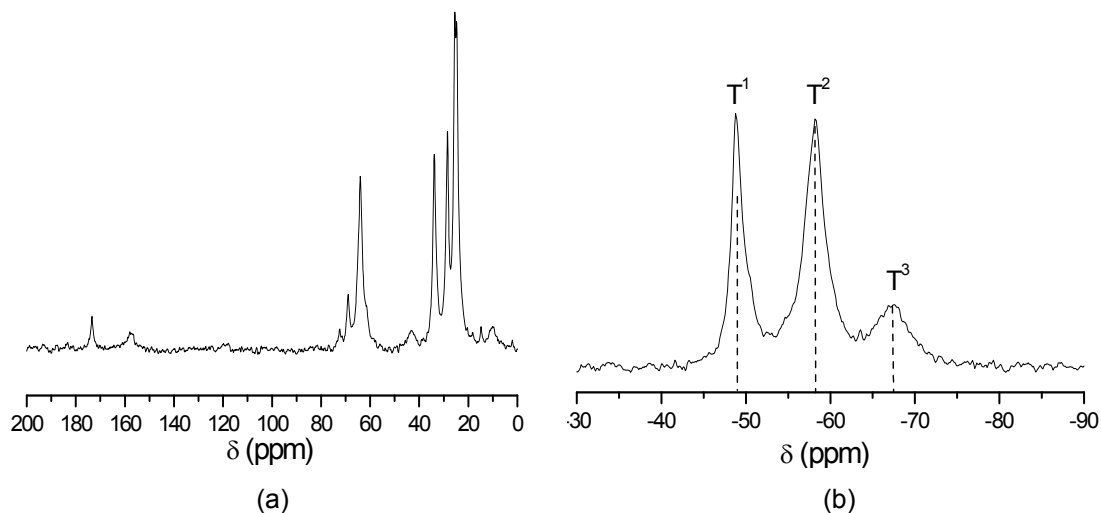


Fig. 4.113 - Espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C (a) e MAS de ^{29}Si (b) do material híbrido d-PCL(530)/siloxano.

Tabela 4.20 - Resultados de RMN CP/MAS de ^{13}C e MAS de ^{29}Si de amostras representativas do sistema híbrido d-PCL(530) $_n$ LiCF $_3$ SO $_3$ /siloxano.

d-PCL(530) $_n$ LiCF $_3$ SO $_3$							
RMN CP/MAS de ^{13}C				RMN MAS de ^{29}Si			
∞	93	2.3	Atribuição	∞	93	2.3	
δ (ppm)							
173.4	173.4	175.2	C 14	-49.1 (33.5)	-48.9 (20.0)	-51.2 (11.9)	T^1 (%)
157.3	157.3	158.0	C 13	-58.1 (52.9)	-58.0 (56.1)	-57.4 (56.1)	T^2 (%)
69.0	68.9	69.0	C 12	-66.6 (13.6)	-66.0 (23.0)	-66.9 (52.5)	T^3 (%)
64.1	64.0	64.9	C 6	60	67	80	c (%)
61.5	62.3	62.0	C 11	R' $_{0.5}\text{Si}(\text{OR})_{0.9}(\text{O})_{1.2}$	R' $_{0.5}\text{Si}(\text{OR})_{1.0}(\text{O})_{1.0}$	R' $_{0.5}\text{Si}(\text{OR})_{0.6}(\text{O})_{1.2}$	Fórmula empírica
55.9	—	57.8	C 4				
43.0	44.2	44.6	C 3				
33.9	33.9	34.0	C 10				
28.5	28.4	28.0	C 7				
25.4	25.5	25.1	C 9				
24.8	24.7	23.8	C 8				
20.4	21.9	20.3	C 2				
18.2	—	17.8	C 5				
14.8	14.6	14.3	C 1				

R' = $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-C(=O)-[O(CH}_2)_5\text{C(=O)]}_n\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}_2\text{CH}_2\text{O)-[(C=O)(CH}_2)_5\text{O)]}_n\text{-C(=O)-NH-(CH}_2)_3\text{-}$
R = CH $_2$ CH $_3$ ou H

As curvas de DSC e de ATG do sistema híbrido d-PCL(530)/siloxano ilustram-se na Fig. 4.114. O difractograma de XRD da mesma rede híbrida é apresentado na Fig. 4.115. A análise dos termogramas e do difractograma permite concluir que a rede híbrida é amorfa e termicamente estável até aproximadamente 300 °C.

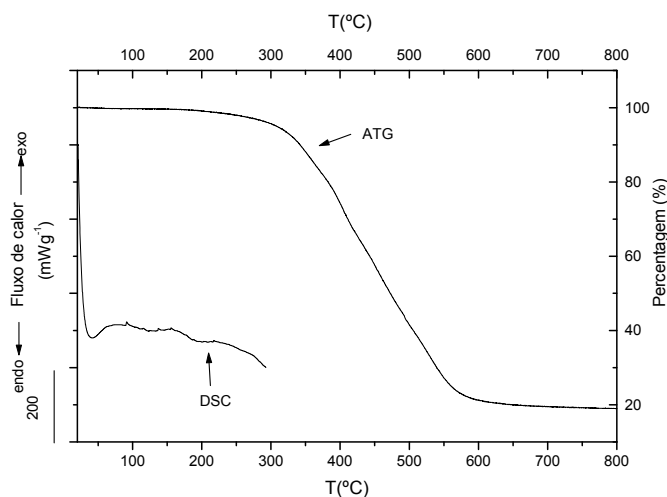


Fig. 4.114- Curvas de DSC (ordenadas: eixo esquerdo e abcissa: eixo baixo) e ATG (ordenadas: eixo direito e abcissa: eixo cima) do sistema híbrido d-PCL(530)/siloxano.

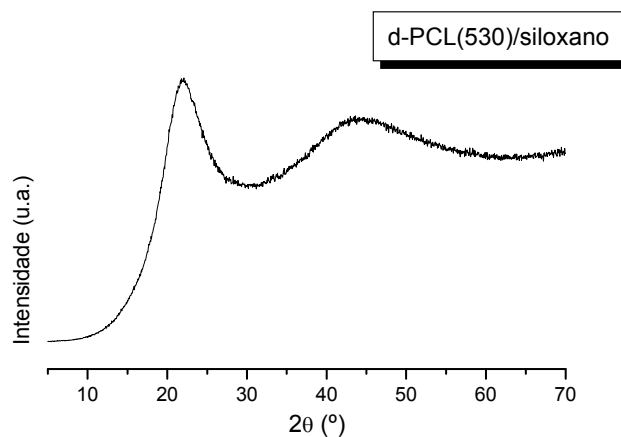


Fig. 4.115 - XRD do sistema híbrido d-PCL(530)/siloxano

As micrografias de SEM reproduzidas nas Figs. 4.116(a) e 4.116(b) evidenciam a textura não-porosa da matriz d-PCL(530)/siloxano.

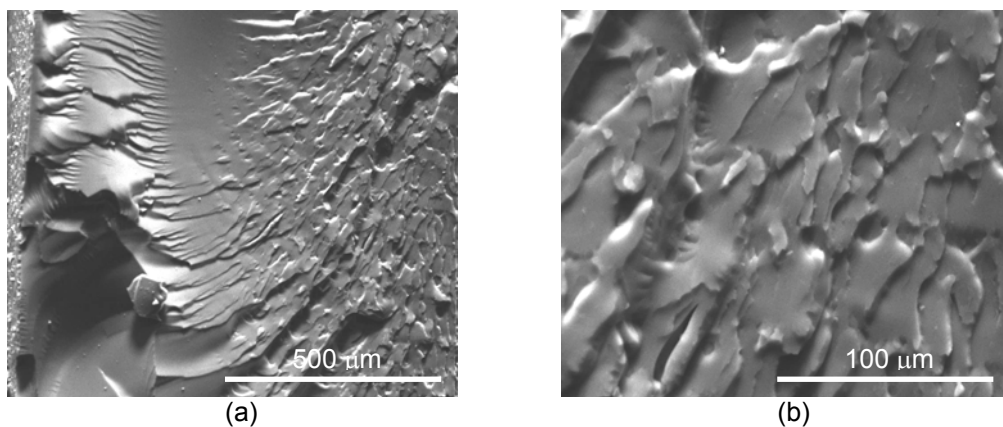


Fig. 4.116 - Imagens de SEM da rede híbrida d-PCL(530)/siloxano.

O espectro de FT-IR da rede híbrida d-PCL(530)/siloxano é apresentado na Fig. 4.117. Nesta figura são também apresentados os resultados da desconvolução das regiões “amida I” e “amida II”.

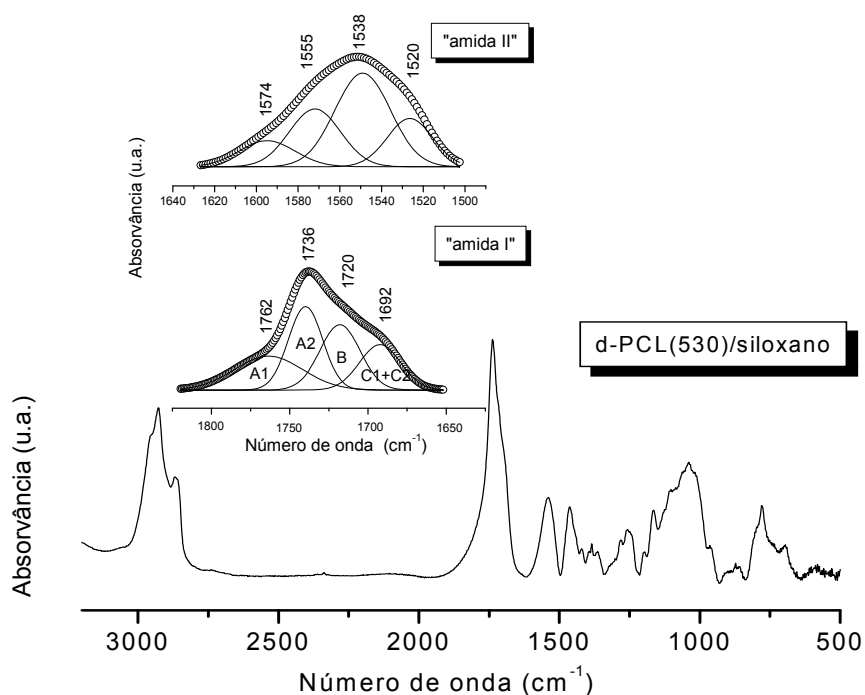
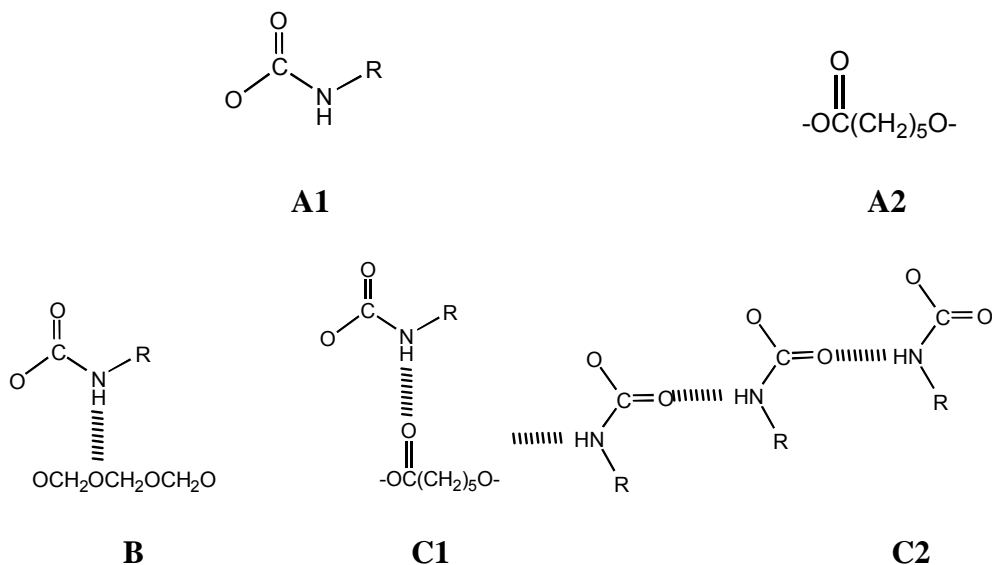


Fig. 4.117 - Espectro de FT-IR da rede híbrida PCL(530)/siloxano. A figura inserida reproduz os resultados da desconvolução realizada nas regiões “amida I” e “amida II”.

A região “amida I” da rede híbrida d-PCL(530)/siloxano contém quatro componentes distintas localizadas a aproximadamente 1762, 1736, 1720 e 1692 cm^{-1} (Fig. 4.117). A banda a 1762 cm^{-1} é associada com a presença de grupos C=O “livres” do nó de ligação uretano (A1), enquanto a componente a 1736 cm^{-1} é característica de cadeias de PCL(530) amorfas (A2) [175,176]. A componente a 1720 cm^{-1} é atribuída à

presença de agregados uretano/oxietileno (B) [92]. O evento a 1692 cm^{-1} está relacionado com a absorção de grupos $\text{C}=\text{O}$ pertencentes a agregados mais ordenados (agregados éster/uretano (C1) e agregados uretano/uretano (C2)) [92].



Esquema 4.11

O modo “amida II” ($1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) da rede híbrida d-PCL(530)/siloxano foi decomposto em quatro componentes localizadas a cerca de 1574, 1555, 1538 e 1520 cm^{-1} (Fig. 4.117), o que sugere a existência de associações via ligações de hidrogénio com quatro graus distintos de ordem.

4.3.2 PCL(530)/siloxano dopado com triflato de lítio

4.3.2.1 Estrutura e morfologia

Os espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C e MAS de ^{29}Si de amostras representativas do sistema híbrido d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano são apresentados, respectivamente, nas Figs. 4.118(a) e 4.118(b). A posição e a atribuição dos picos de ressonância [169-174] estão patentes na Tabela 4.20.

Os espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C do sistema d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano com $n = 93$ e 2.3 apresentam os picos característicos da ressonância dos átomos de carbono metilénicos da cadeia de PCL. Os picos característicos dos grupos $\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2$ e uretano $\text{NHC}(=\text{O})\text{O}$ são observados, respectivamente, a cerca de 173/175 e 157/158 ppm nos materiais dopados com $n = 93/2.3$. Os picos associados com os átomos de carbono da cadeia propílica $(-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{N})$ estão também presentes

no espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C (Fig. 4.118), o que prova que a formação do nó de ligação uretano não foi acompanhada pela ruptura das ligações Si-propilo. A ausência dos picos devidos aos átomos de carbono do grupo etoxilo (C^4 e C^5 nas Tabelas 4.20 e 3.9 e Fig. 4.118) no espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C do material d-PCL(530) $_{93}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ /siloxano, confirma que a reacção de hidrólise foi completa.

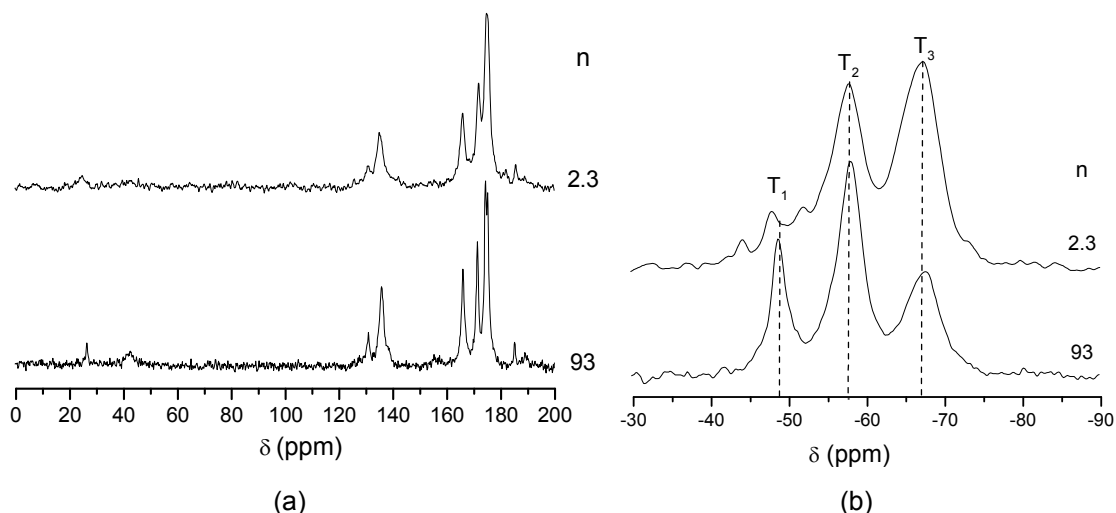


Fig. 4.118 - Espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C (a) e de RMN MAS de ^{29}Si de amostras representativas do sistema híbrido d-PCL(530) $_n\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ /siloxano.

Os espectros de RMN MAS de ^{29}Si dos híbridos d-PCL(530)/siloxano dopados com LiCF_3SO_3 e $n = 93/2.3$ patentes na Fig. 4.118(b) apresentam três picos a aproximadamente -50.0, -58.0 e -67.0 ppm (Tabela 4.20). A razão c calculada para estas amostras híbridas permite concluir que os materiais dopados apresentam valores de c mais elevados que o da matriz d-PCL(530)/siloxano, aumentando com o aumento da concentração de sal. A presença de grupos OR residuais indicados pela existência de ambientes T^1 e T^2 sugere a existência de grupos OH não-reagidos (Tabela 4.20).

Os difractogramas de XRD e os termogramas de DSC dos híbridos d-PCL(530) $_n\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ /siloxano ilustrados, respectivamente, nas Figs. 4.119(a) e 4.119(b), revelam que os materiais investigados são completamente amorfos. A banda larga, de forma Gaussiana, centrada a aproximadamente 21.98° nos difractogramas de todos os biohíbridos examinados é associada com ordem nos domínios siliciosos [9]. A banda fraca observada aproximadamente a 44° nos difractogramas das amostras com $n \geq 1$ é tentativamente associada com a segunda ordem do pico centrado a 21.98° .

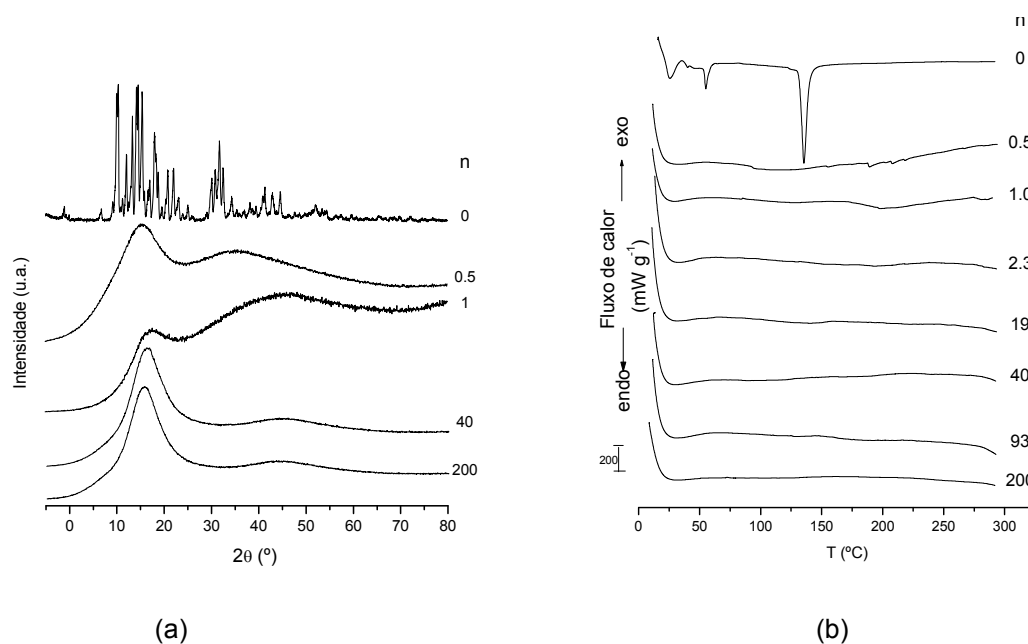


Fig. 4.119 - Difractogramas de XRD (a) e curvas de DSC (b) de amostras representativas do sistema híbrido d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano.

As curvas de ATG de compósitos d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano representativos são apresentadas na Fig. 4.120. No caso das amostras menos concentradas d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano com $n = 200$ e 93, nota-se apenas uma perda de massa gradual com início a aproximadamente 300 °C. Pelo contrário, nos híbridos com $n = 19$, 2.3 e 0.5 o processo de degradação tem lugar em três etapas, observando-se a primeira degradação a uma temperatura superior a 300 °C. Deste modo, pode-se afirmar que a presença de elevada concentração de sal desestabiliza a estrutura do híbrido numa atmosfera não oxidizante.

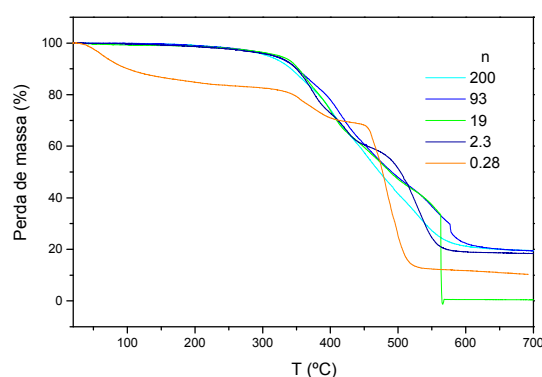


Fig. 4.120 - Curvas de ATG de amostras representativas do sistema híbrido d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano.

4.3.2.2 Condutividade iónica

Os resultados do estudo da condutividade iónica do sistema híbrido d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano ilustrados na Fig. 4.121(a) permitem concluir que o material mais condutor em todo o intervalo de temperaturas examinado é o ormolito com $n = 0.5$. Apesar da condutividade iónica exibida por esta composição ser modesta (4.0×10^{-6} , 1.0×10^{-6} e 6.7×10^{-5} Scm⁻¹ a 35, 50 e 104 °C, respectivamente), relativamente à reportada para outros polímeros electrólitos sólidos [177], pode ser considerada como um valor de referência que suporta a existência de mobilidade iónica em biomateriais. Foi demonstrado que este ormolito apresenta excelentes propriedades mecânicas em todo o intervalo de temperatura de operação normal de electrólitos.

A variação da condutividade iónica das amostras d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano com a composição, patente na Fig. 4.121(b), comprova a presença de um máximo de condutividade a $n = 0.5$. A influência da composição de sal na condutividade iónica total dos híbridos é extremamente complexa e nalguns casos pode ser explicada pela presença de fases cristalinas, transições entre fases ou pela mudança de composição dos agregados iónicos num meio de baixa constante dieléctrica. A natureza amorfa dos ormolito d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano, demonstrada por XRD e DSC, exclui a possibilidade da influência de fases cristalinas levando-nos a concluir que a condutividade é devida a alterações no número e na mobilidade das cargas carregadas presentes no material. A baixa condutividade observada nos materiais de baixa concentração de sal, é explicada pela baixa concentração de espécies móveis no material. À medida que a quantidade de sal aumenta, e n diminui, a condutividade iónica total do electrólito aumenta. Poliéteres, ou matrizes hospedeiras baseadas em segmentos de poliéter, comportam-se como solventes de baixa constante dieléctrica. Consequentemente, à medida que a composição de sal aumenta promove-se a formação de agregados iónicos e espécies fracamente dissociadas. Este efeito já foi reportado anteriormente por Gray [21] e por outros autores em termos de associações iónicas. O resultado prático que advém do facto do número e da mobilidade das espécies carregadas patentes num sistema electrólito ser baixo a elevadas concentrações de sal é a diminuição da condutividade. As interacções ião-agregados podem alterar o mecanismo de transporte de cargas e provocam variações na condutividade, tal como pode ser visto na Fig. 4.121(b). De acordo com o comportamento observado noutros electrólitos, a presença de elevadas concentrações de sal pode originar uma diminuição da condutividade, devido às interacções ião-ião que pode inibir o transporte iónico ou às atracções polímero-ião-polímero, que cria nós

de reticulação transientes entre os segmentos das cadeias do polímero. É de esperar que a existência dessas ligações iniba a mobilidade dos segmentos de cadeia do polímero necessária para o transporte iónico.

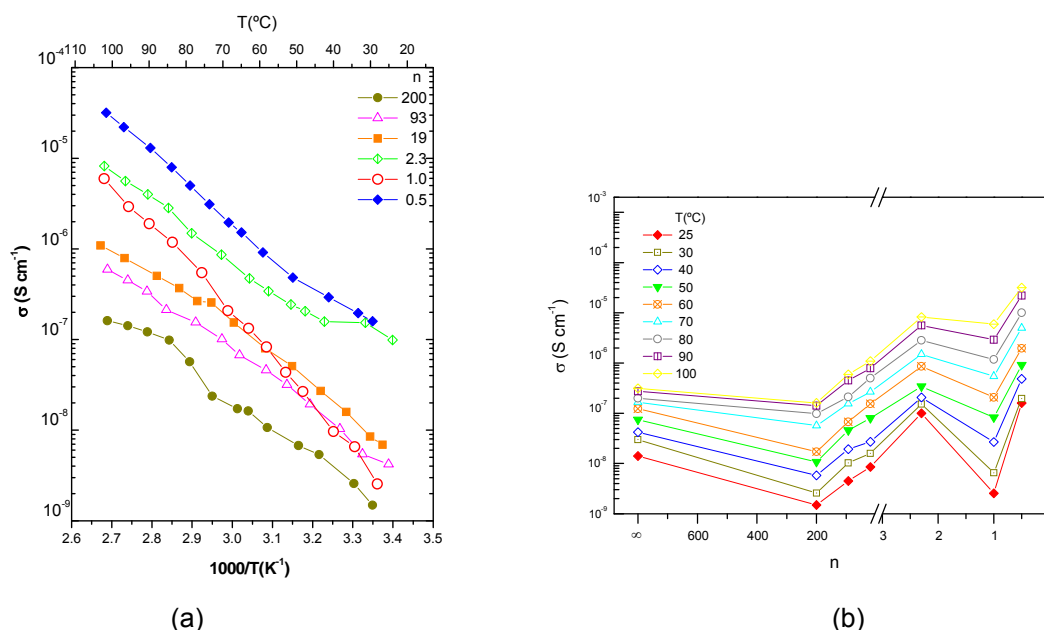


Fig. 4.121 – Gráfico da condutividade iónica (a) isotérmicas da condutividade iónica vs composição (b) do sistema híbrido d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano.

A amostra com maior concentração de sal ($n = 0.28$) foi sintetizada com o objectivo de determinar se o aumento da concentração de sal resultava numa redução ou num aumento da condutividade iónica. Apesar de se observar um aumento da condutividade iónica, a amostra mais concentrada ($n = 0.28$) apresenta propriedades mecânicas completamente diferentes das restantes amostras: não é transparente e é consideravelmente menos flexível que os materiais mais diluídos. Deste modo, conclui-se que esta composição marca o limite de solubilidade do sal na matriz hospedeira e assim o electrólito óptimo é, sem dúvida, o d-PCL(530)_{0.5}LiCF₃SO₃/siloxano.

O voltamograma cíclico da amostra mais condutora (d-PCL(530)_{0.5}LiCF₃SO₃/siloxano) foi obtido a 80 °C, já que o máximo de condutividade (na ordem de 10⁻⁵ S cm⁻¹) provoca o aparecimento de picos de intensidade detectável (Fig. 4.122). Nestas condições não se observam processos de oxidação (formação de camadas de passivação devido à deposição de lítio – processo de dissolução) e redução (degradação irreversível do anião). Este facto e os baixos valores de densidade de corrente observados (na ordem de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) sugerem que a amostra com

$n = 0.5$ é electroquimicamente estável de ponto de vista prático no intervalo de potenciais examinado (-1 a +6 V versus Li/Li^+).

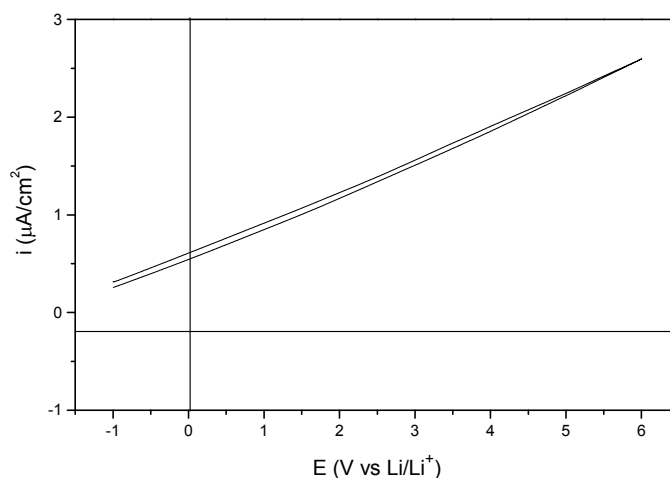


Fig. 4.122 – Voltamograma cíclico do material híbrido $\text{d-PCL(530)}_{0.5}\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{siloxano}$ (velocidade do varrimento = 20 mV min^{-1}) obtido com um eléctrodo de trabalho de níquel e eléctrodo de referência e contra-eléctrodo de lítio.

4.3.2.3 Análise da microestrutura

Nas imagens de SEM das amostras $\text{d-PCL(530)}_n\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{siloxano}$ com $n = 1$ (Figs.4.123(a-b)) e $n = 0.5$ (Figs. 4.123(c-d)) não se detectou porosidade. A comparação das imagens destes xerogeis dopados com as da rede híbrida permite concluir que o sal hóspede LiCF_3SO_3 está disperso homogeneamente no seio da matriz híbrida. É notório que a superfície de tipo lamelar observada na rede híbrida não dopada fracturada em azoto líquido (Fig. 4.116) contrasta com a superfície fibrosa observada nos xerogeis dopados com LiCF_3SO_3 também fracturados em azoto. Na amostra dopada com $n = 0.5$ nota-se uma organização das cadeias poliméricas numa direcção perpendicular à direcção das forças de fractura (à direita da Fig. 4.123(d)). Golodnitsky e Peled [178] observaram um efeito similar em polímeros electrólitos LiI-PEO .

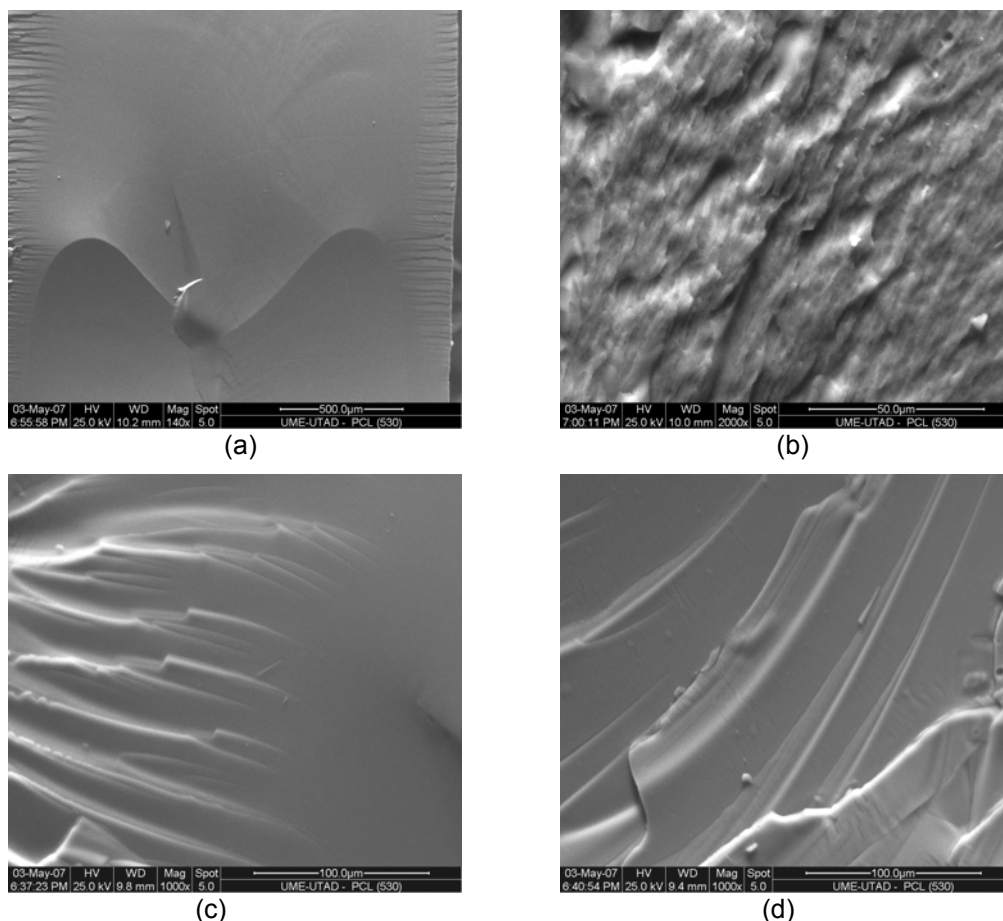


Fig. 4.123 - Imagens de SEM típicas do sistema híbrido d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano com n = 1 (a-b) e n = 0.5 (c-d).

4.3.2.4 Análise espectroscópica dos ambientes aniônico e catiónico

4.3.2.4.1 Interações catião/nó de ligação uretano e catião/polímero

Nesta secção, irá ser feita a análise da região espectral dos modos de *stretching* dos grupos C=O do grupo uretano e dos grupos C=O do grupo éster do sistema híbrido d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano com o objectivo de analisar a coordenação dos iões Li⁺ aos átomos de oxigénio do grupo carbonilo do nó de ligação uretano e do grupo éster das cadeias de PCL(530). Esta análise espectroscópica permitirá também examinar em paralelo a extensão das ligações de hidrogénio neste tipo de híbridos.

Após a incorporação de iões Li⁺ no esqueleto d-PCL(530)/siloxano, as espécies iónicas podem interagir com os grupos C=O livres do uretano/éster ou coordenar-se aos grupos C=O que participam em ligações de hidrogénio. No último caso, os iões metálicos alcalinos têm previamente de quebrar as ligações de hidrogénio formadas nos agregados existentes na matriz híbrida hospedeira.

A região “amida I” deste sistema híbrido corresponde à região Amida I (1800-1600 cm^{-1}) das poliamidas [77].

Os resultados da desconvolução realizada na região “amida I” de amostras representativas do sistema híbrido d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano e a dependência da área integrada das componentes resolvidas na mesma região com a composição estão patentes, respectivamente, nas Figs. 4.124 e 4.125.

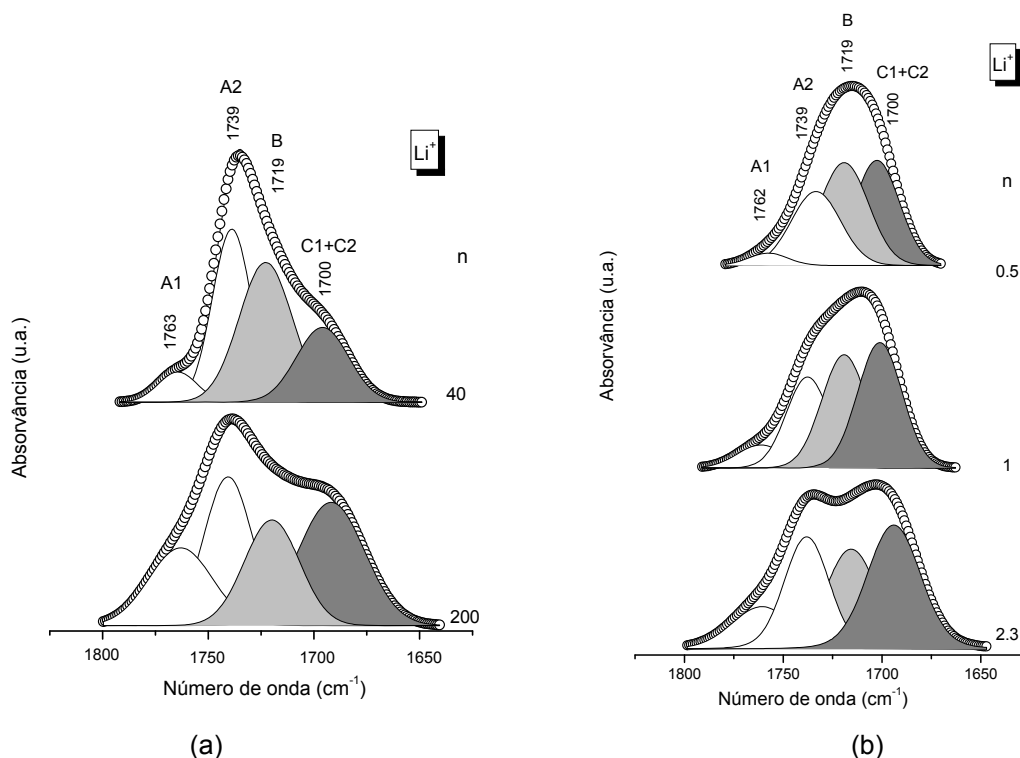


Fig. 4.124 - Resultados da desconvolução realizada na região “amida I” de amostras representativas do sistema híbrido d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano com $n \geq 40$ (a) e $n \leq 2.3$ (b).

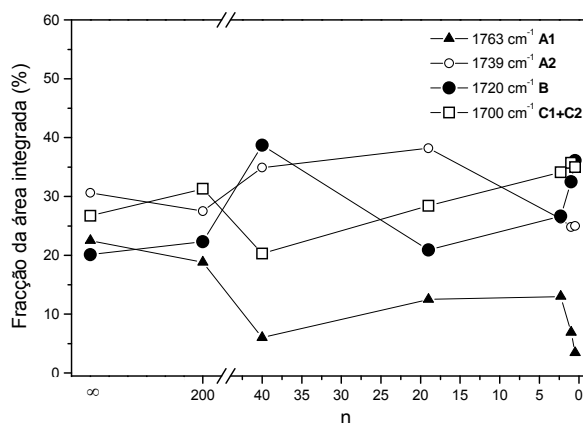


Fig. 4.125 - Dependência da fracção integrada das diferentes componentes resolvidas na região “amida I” do sistema híbrido d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano com a composição.

A Fig. 4.124 revela as alterações drásticas resultantes do aumento da quantidade de sal na matriz híbrida d-PCL(530)/siloxano: **(1)** o máximo de intensidade da banda “amida I” desloca-se para frequências mais baixas (de 1737 cm^{-1} no caso da matriz híbrida para 1719 cm^{-1} a $n = 0.5$), uma prova da formação de agregados via ligações de hidrogénio mais fortes; **(2)** a $n = 2.3$ as componentes da banda “amida I” de menor frequência, que se manifestam nos espectros de FT-IR das amostras mais diluídas sob a forma ombros, tornam-se mais intensas; **(3)** a banda “amida I” do híbrido d-PCL(530)₁LiCF₃SO₃/siloxano é dominada pela componente associada com a presença de agregados uretano-uretano.

O gráfico da Fig. 4.125 permite detectar melhor as modificações a que estão sujeitos os grupos C=O “livres” de grupos uretano e de grupos uretano/ester e os agregados da matriz híbrida PCL(530)/siloxano quando a concentração de sal LiCF₃SO₃ aumenta.

- No material dopado mais diluído ($n = 200$), enquanto a proporção de agregados B, C1 e C2 aumenta, a fracção das espécies A1 e A2 é reduzida.
- A $n = 40$ ocorre a diminuição drástica da fracção de espécies A1 e dos agregados C1 e C2, enquanto que a proporção de agregados B cresce. Ao mesmo tempo, a proporção de agregados A2 aumenta. O último efeito pode ser fruto da quebra parcial dos agregados C2.
- Após a incorporação de mais sal ($n = 20$) uma fracção considerável de agregados B é quebrada. Por sua vez, é observada a formação de agregados C1 e C2 e o número de grupos C=O de espécies A1 e A2 aumenta.
- No material híbrido d-PCL(530)_{2.3}LiCF₃SO₃/siloxano, a concentração de agregados C1 e C2 e de espécies A1 aumenta. Além disso, são formados agregados B. Pelo contrário, a proporção de espécie A2 é significativamente reduzida, provavelmente como resultado da formação de mais agregados C2.
- A elevadas concentrações de sal ($n = 1$ e 0.5) a fracção dos agregados B, C1 e C2 aumenta rapidamente, enquanto a proporção de espécies A1 e A2 sofre uma redução. A $n = 0.5$ permanecem poucos grupos C=O de tipo A1.

Espera-se que o envolvimento das cadeias de POE na complexação dos iões Li⁺, seja acompanhado pela diminuição do movimento das cadeias adjacentes devido ao estabelecimento de nós de reticulação iónicos transientes. Este efeito dá origem ao aumento do valor da T_v . A Fig. 4.126 mostra a variação da T_v do sistema híbrido d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano com a composição. A análise deste gráfico permite deduzir que as T_v s das amostras com $n \geq 20$ são essencialmente as mesmas que a da matriz d-PCL(530)/siloxano ($-35\text{ }^{\circ}\text{C}$). Estes resultados permitem concluir que as

cadeias de PCL(530) não estão envolvidas na coordenação dos cátions Li^+ . Também podem ser interpretados como uma evidência de que o número de interações $\text{Li}^+/\text{PCL}(530)$ formadas é insuficiente para alterar o comportamento físico do polímero neste intervalo de concentrações e deste modo não influenciando o valor de T_v das amostras. Pelo contrário, nas amostras com $n < 20$ o valor de T_v das cadeias PCL(530) sofre um aumento significativo com a adição de sal (Fig. 4.126), sugerindo a formação progressiva de ligações $\text{Li}^+/\text{O}=\text{C}(\text{PCL}(530))$. Estes dados corroboram os resultados espectroscópicos da Fig. 4.125, que evidenciam uma redução drástica da proporção de grupos $\text{C}=\text{O}$ de tipo A2 e um aumento considerável da fracção de agregados C2 nas amostras concentradas. É de realçar o aumento significativo do valor de T_v a elevadas concentrações de sal (25 °C a $n = 2.3$ e 34 °C a $n = 0.5$).

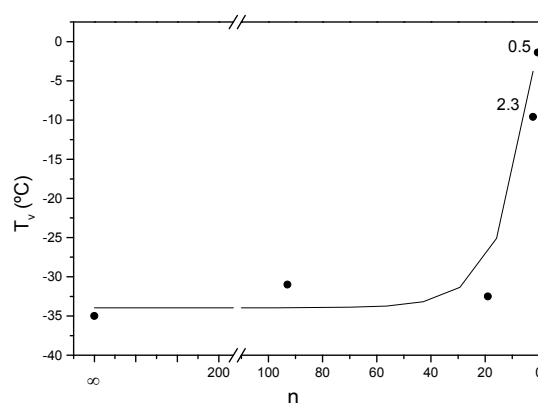


Fig. 4.126 - Dependência T_v com a composição de sal do sistema híbrido d-PCL(530) $_n$ LiCF $_3$ SO $_3$ /siloxano.

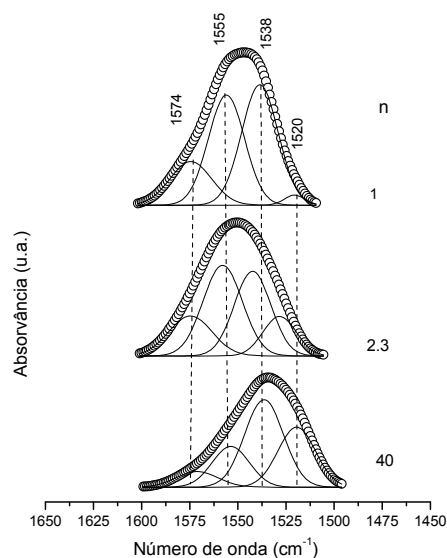


Fig. 4.127 - Resultados da desconvolução realizada na região “amida II” de amostras representativas do sistema híbrido d-PCL(530) $_n$ LiCF $_3$ SO $_3$ /siloxano.

Na Fig. 4.127 apresentam-se os resultados da desconvolução realizada na região “amida II” do sistema híbrido d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano.

A banda “amida II” dos híbridos d-PCL(530)/siloxano dopados com iões Li⁺ e $n \geq 1$ foi decomposta em quatro componentes localizadas a cerca de 1574, 1555, 1538 e 1520 cm⁻¹ (Fig. 4.127), sugerindo a existência de agregados com quatro graus de ordem distintos.

4.3.2.4.2 Interações catião/anião

Nesta secção irá ser realizada a investigação das configurações adoptadas pelo ião triflato nas amostras d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano dopadas com quantidades crescentes de LiCF₃SO₃. Para este fim, será feita a análise de dois modos: ν_s SO₃ e δ_s CF₃.

Os espectros de FT-Raman na região ν_s SO₃ de amostras representativas do sistema híbrido d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano e os resultados da desconvolução realizada neste intervalo espectral são apresentados, respectivamente, nas Figs. 4.128(a) e 4.128(b).

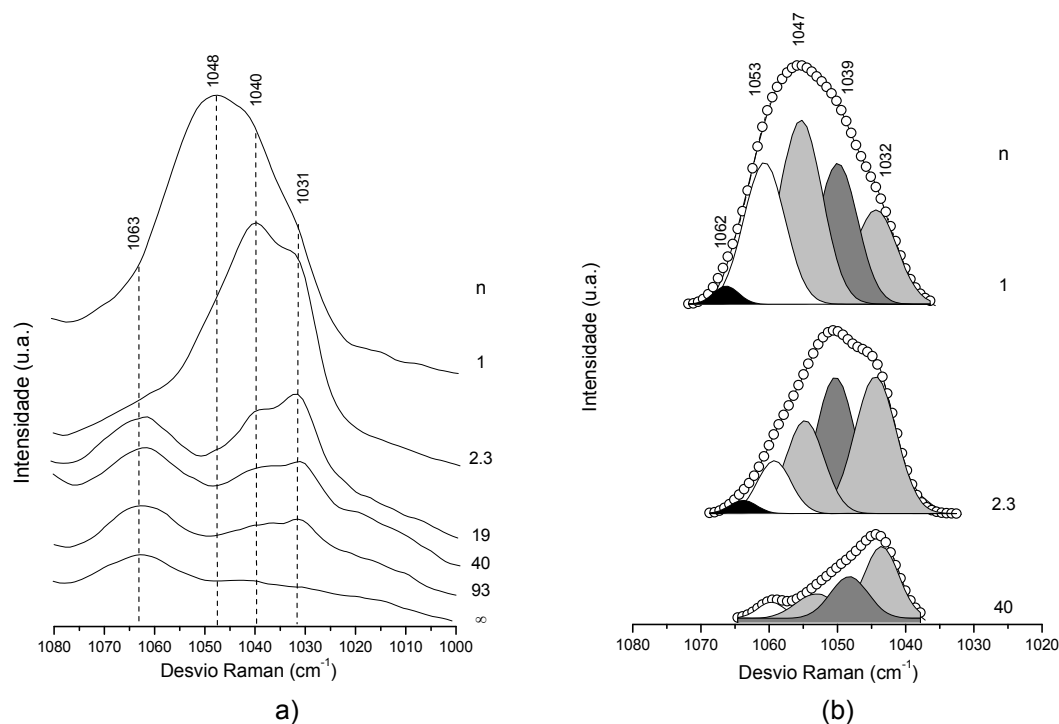


Fig. 4.128 - Espectros de FT-Raman na região ν_s SO₃ (a) e resultados da desconvolução realizada na mesma região (b) de amostras representativas do sistema híbrido d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano. De modo a examinar exclusivamente a contribuição do modo ν_s SO₃, o espectro de FT-Raman da matriz pura teve de ser subtraído ao dos materiais dopados.

A matriz hospedeira d-PCL(530)/siloxano apresenta no espectro de FT-Raman uma banda devida à contribuição dos modos vibracionais do polímero no intervalo 1080-1050 cm^{-1} (Fig. 4.128(a)). De modo a se poderem analisar as interações catiónicas/aniónicas que ocorrem nos híbridos d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano, subtraiu-se o espectro de FT-Raman da matriz não dopada aos espectros de FT-Raman destas amostras.

A região $\nu_s\text{SO}_3$ dos espectros de FT-Raman de amostras híbridas d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano com $n \geq 19$ foi decomposta em quatro componentes (Fig. 4.128(b)): três eventos fracos a cerca de 1053, 1047 e 1039 cm^{-1} e um evento forte a 1032 cm^{-1} . Após introdução de sal ($n = 2.3$) surge uma nova componente situada a 1062 cm^{-1} (Fig. 4.128(b)). Além disso, as bandas a aproximadamente 1047, 1039 e 1032 cm^{-1} tornam-se mais fortes. A $n = 1$ a componente mais intensa desta região situa-se a 1047 cm^{-1} (Fig. 4.128(b)).

A presença da banda a 1032 cm^{-1} nos espectros de FT-Raman de todas as amostras analisadas confirma a presença de aniões livres [69]. A banda a 1039 cm^{-1} está associada com iões triflato fracamente coordenados [65]. O evento a 1047 cm^{-1} está ligado à formação de iões $\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ monodentados ou tripletos de carga mononegativa $[\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^-$ [86,88]. A componente a 1053 cm^{-1} é atribuída à existência de agregados I bidentados (tripleto de carga monopositiva $[\text{Li}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^+$) [86,88]. O ombro a 1063 cm^{-1} , observado nos materiais mais concentrados, deve-se à presença de agregados tridentados (agregado II) (multipletos de carga bpositiva $[\text{Li}_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^{2+}$) [85]. A ausência da banda a 1077 cm^{-1} em todas as amostras analisadas exclui a ocorrência de sal puro cristalino [179].

Os espectros de FT-Raman na região $\delta_s\text{CF}_3$ de amostras representativas do sistema híbrido d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano e os resultados da desconvolução realizada no mesmo intervalo espectral são apresentados, respectivamente, nas Figs. 4.129(a) e 4.129(b).

A região $\delta_s\text{CF}_3$ dos espectros de FT-Raman de amostras dopadas com $n \geq 19$ foi resolvida em três componentes: uma banda intensa a aproximadamente 758 e dois ombros a cerca de 763 e 755 cm^{-1} (Fig. 4.129(b)). A $n \leq 2.3$ emerge uma banda a 766 cm^{-1} (Fig. 4.129(b)).

As componentes a aproximadamente 755, 758, 763 e 766 cm^{-1} observadas na região $\delta_s\text{CF}_3$ das amostras PCL(530)/siloxano dopadas estudadas estão associadas, respectivamente, a iões “livres” [80], pares iónicos $\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ou tripletos $[\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^-$ [85], agregados I ($[\text{Li}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^+$) [85] e agregados II ($[\text{Li}_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^{2+}$) [85].

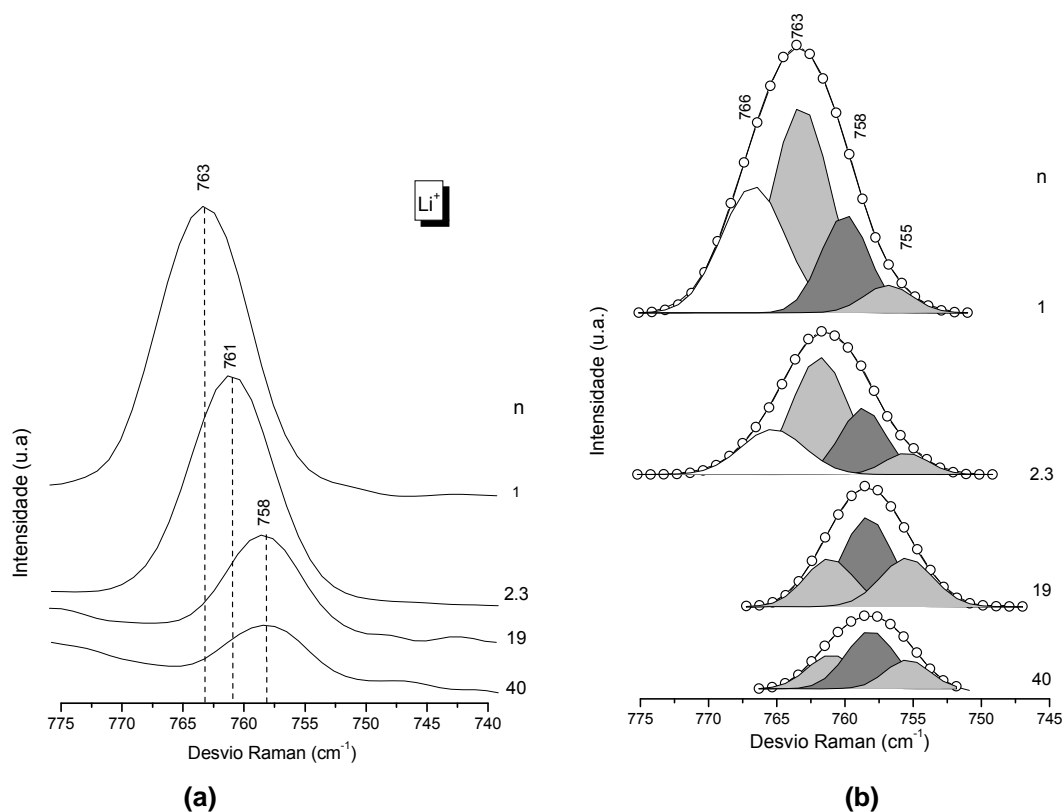


Fig. 4.129 - Espectros de FT-Raman na região $\delta_s\text{CF}_3$ (a) e resultados da desconvolução realizada na mesma região (b) de amostras representativas do sistema híbrido d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano.

O material PCL(530)₄₀LiCF₃SO₃/siloxano é o material que apresenta maior concentração de iões “livres” (1032 cm⁻¹) e iões triflato fracamente coordenados (1039 cm⁻¹) (Fig. 4.134). Após introdução de mais sal (n = 20) a fracção de iões “livres” aumenta, enquanto a percentagem de aniões fracamente coordenados, pares iónicos Li⁺CF₃SO₃⁻ ou tripletos [Li(CF₃SO₃)₂]⁻ (1047 cm⁻¹) e agregados I (1053 cm⁻¹) diminui. Neste intervalo de composições, a condutividade iónica à temperatura ambiente desta série de híbridos acompanha o aumento de iões “livres” (Fig. 4.130). No material com n = 2.3, em virtude da fracção de iões “livres” sofrer uma diminuição drástica e a percentagem de agregados I e II aumentar significativamente, a condutividade iónica sofre um aumento. É notório que a percentagem de aniões fracamente coordenados também aumenta. A n = 1 a proporção de aniões “livres” e fracamente coordenados diminui, enquanto a proporção de aniões coordenados (pares iónicos Li⁺CF₃SO₃⁻ ou tripletos [Li(CF₃SO₃)₂]⁻, agregados I e agregados II) continua a aumentar. Como esperado, a esta composição, a condutividade iónica à temperatura ambiente diminui significativamente (à volta de duas ordens de magnitude).

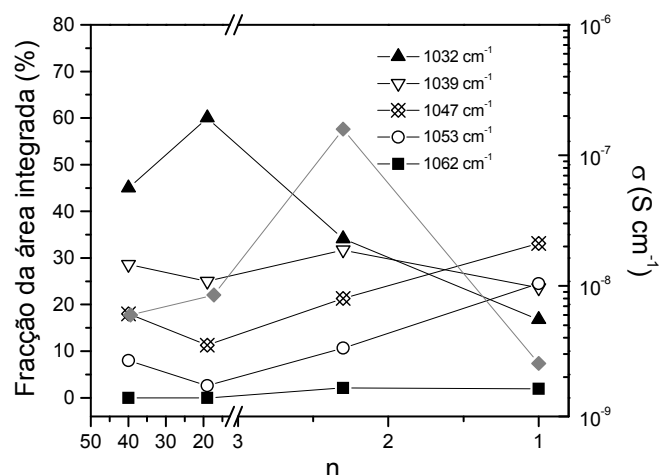


Fig. 4.130 - Dependência da fração da área integrada das componentes presentes na região $\nu_s\text{SO}_3$ dos espectros de FT-Raman (eixo do lado esquerdo) e variação da condutividade iônica (curva a cinza) σ (eixo do lado direito) com a composição de sal.

4.3.3 PCL(530)/siloxano dopado com triflato de európio

4.3.3.1 Estrutura e Morfologia

Os espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C do sistema híbrido d-PCL(530) $_n$ Eu(CF $_3$ SO $_3$) $_3$ /siloxano (Tabela 4.21) são dominados por uma série de picos de ressonância que coincidem com os detectados nos sistemas híbridos d-PCL(530)/siloxano e PCL(530)LiCF $_3$ SO $_3$ /siloxano.

Os espectros de RMN MAS de ^{29}Si do sistema híbrido d-PCL(530) $_n$ Eu(CF $_3$ SO $_3$) $_3$ /siloxano são dominados por três sinais centrados a aproximadamente -49, -58 e -67 ppm (Tabela 4.21). O valor de c calculado para os materiais PCL(530)/siloxano dopados com Eu(CF $_3$ SO $_3$) $_3$ e n = 200 e 20 situa-se à volta de 82%, valor este que é relativamente mais elevado do que o observado para a matriz híbrida hospedeira. A fórmula empírica deduzida para as mesmas amostras (Tabela 4.21) permite concluir que uma pequena percentagem de grupos OH persiste ligada aos átomos de Si nos materiais finais.

Tabela 4.21 - Resultados de RMN CP/MAS de ^{13}C e MAS de ^{29}Si de amostras representativas do sistema híbrido d-PCL(530) $_n$ Eu(CF $_3$ SO $_3$) $_3$ /siloxano.

RMN de ¹³ C CP/MAS					
n					Atribuição
200		20			
δ (ppm)					
173.0		174.0			C ¹⁴
156.7		157.0			C ¹³
69.0		69.1			C ¹²
64.0		64.1			C ⁶
43.4		43.8			C ³
33.8		33.9			C ¹⁰
28.5		28.5			C ⁷
25.5		25.4			C ⁹
24.7		24.7			C ⁸
14.8		14.0			C ¹
10.8		10.51			C ¹
RMN de ²⁹ Si MAS					
δ (ppm)					
n	T ¹ (%)	T ² (%)	T ³ (%)	c (%)	Fórmula Empírica
200	-49.2 (4.4)	-58.2 (45.4)	-67.1 (50.2)	82	R' _{0.5} Si (OH) _{0.5} (O) _{1.2}
20	-49.5 (4.1)	-58.0 (43.0)	-66.2 (52.9)	83	R' _{0.5} Si (OH) _{0.5} (O) _{1.2}

A análise dos difractogramas de XRD (Fig. 4.131(a)) e das curvas de DSC (Fig. 4.131(b)) do sistema híbrido d-PCL(530) $_n$ Eu(CF $_3$ SO $_3$) $_3$ com $200 \geq n \geq 20$ permite afirmar que os materiais são totalmente amorfos. Os difractogramas de XRD apresentam uma banda larga, de forma Gaussiana, centrada a 21.60 °, atribuída à difracção dos domínios siliciosos [9]. Nos difractogramas de XRD dos materiais com $n = 200$ e 20 é observado um ombro largo e fraco a 44 °, o qual é tentativamente associado à segunda ordem do pico centrado a 21.98 °. Os picos detectados no difractograma do material d-PCL(530) $_5$ Eu(CF $_3$ SO $_3$) $_3$ são atribuídos à difracção do sal Eu(CF $_3$ SO $_3$) $_3$. Distâncias para as unidades estruturais de 4.4 e 4.2 Å foram obtidas respectivamente para os híbridos d-PCL(530) $_n$ Eu(CF $_3$ SO $_3$) $_3$ com $n = 200$ e 20 , usando a Equação 2.5. A distância de coerência L para a qual a unidade estrutural sobrevive (Equação 2.7) é da ordem de 28-30 Å.

O pico endotérmico largo observado no termograma de DSC da amostra d-PCL(530) $_5$ Eu(CF $_3$ SO $_3$) $_3$ está provavelmente associado à evaporação dos solventes usados durante a síntese (água, etanol e THF).

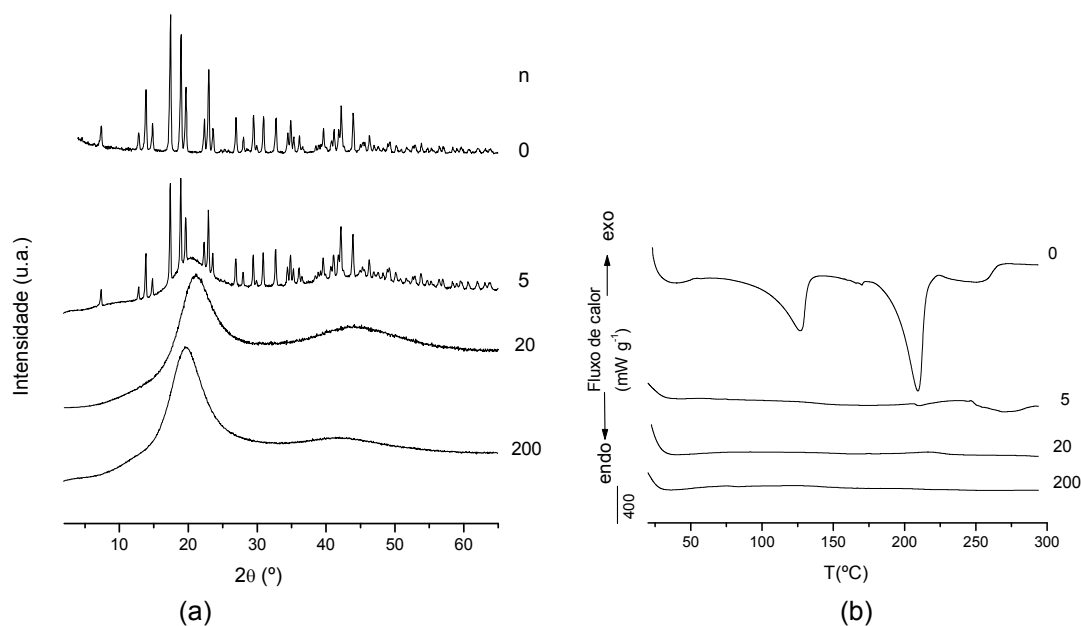


Fig. 4.131 - Difractogramas de XRD (a) e curvas de DSC (b) de amostras representativas do sistema híbrido d-PCL(530)_nEu(CF₃SO₃)₂/siloxano.

4.3.3.2 Análise espectroscópica dos ambientes aniônico e catiónico

4.3.3.2.1 Interações catião/ nó de ligação uretano

A região “amida I” do sistema híbrido d-PCL(530)/siloxano dopado com Eu(CF₃SO₃)₃ e $n > 20$ foi resolvida em quatro componentes individuais centradas a aproximadamente 1766, 1740, 1721 e 1697 cm⁻¹ (Fig. 4.132(a)). Estas bandas coincidem com as que foram detectadas na matriz híbrida d-PCL(530)/siloxano. A área integrada das componentes detectadas neste intervalo de composições de sal permanece praticamente a mesma (Fig. 4.132(b)), existindo apenas uma ligeira diminuição da área integrada das bandas a cerca de 1766 (espécie A1), 1740 (espécie A2), 1721 cm⁻¹ (espécie B) com o aumento da concentração. Em contrapartida, a componente a 1697 cm⁻¹ (Agregados C1 + C2) aumenta ligeiramente com a adição de Eu(CF₃SO₃)₃.

A $n = 20$ é detectada uma nova componente a 1658 cm⁻¹ (Fig. 4.136(a)), cuja intensidade aumenta com o aumento da concentração ($n = 5$). Este evento é atribuído a agregados mais ordenados (consequentemente mais fortes) do que os agregados uretano/uretano (C1) e éster/uretano (C2).

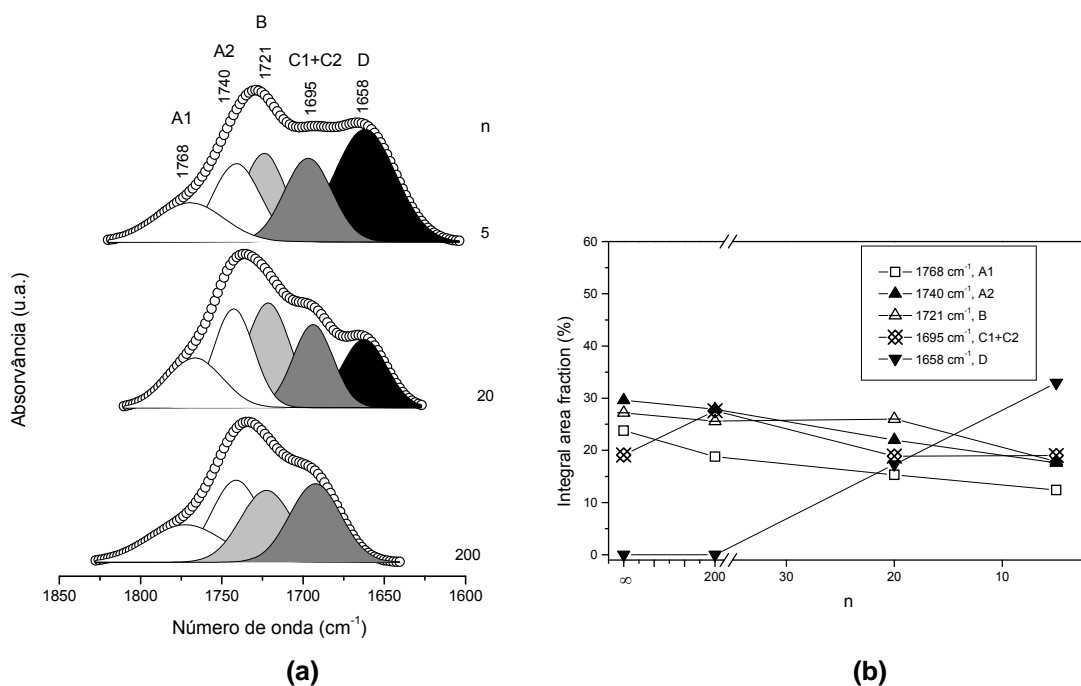


Fig. 4.132 - Resultados da desconvolução realizada na região “amida I” dos espectros de FT-IR do sistema híbrido d-PCL(530) $_n$ Eu(CF₃SO₃)₂/siloxano.

4.3.3.2.2 Interações catião/anião

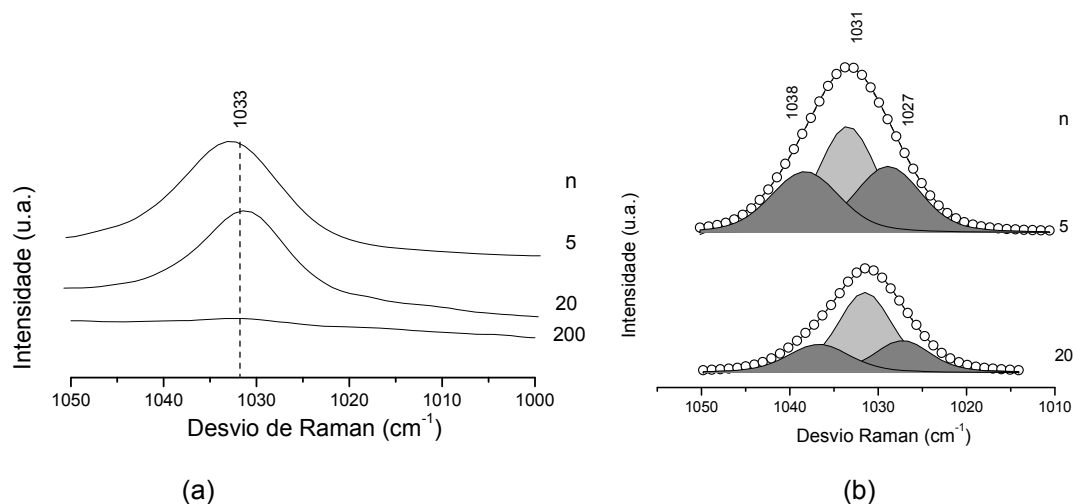


Fig. 4.133 - Espectros de FT-Raman na região $\nu_s(\text{SO}_3)$ de amostras representativas do sistema híbrido d-PCL(530) $_n$ Eu(CF₃SO₃)₂/siloxano.

Os espectros de FT-Raman na região $\nu_s\text{SO}_3$ de amostras representativas do sistema híbrido d-PCL(530) $_n$ Eu(CF₃SO₃)₃/siloxano e os resultados da desconvolução

realizada neste intervalo espectral são apresentados, respectivamente, nas Figs. 4.133(a) e 4.133(b).

A região $\nu_s\text{SO}_3$ dos espectros de FT-Raman de todos os materiais analisados do sistema $\text{d-PCL(530)}_n\text{Eu(CF}_3\text{SO}_3)_3/\text{siloxano}$ foi decomposta em três componentes: uma banda a aproximadamente 1031 cm^{-1} e dois ombros a cerca de 1038 e 1027 cm^{-1} (Fig. 4.133(b)). A banda a 1031 cm^{-1} é devida à presença de aniões “livres” e os ombros são associados a iões triflato fracamente coordenados.

4.3.3.2.3 Propriedades fotoluminescentes do sistema híbrido

Os espectros de emissão do material híbrido $\text{d-PCL(530)}_{200}\text{Eu(CF}_3\text{SO}_3)_3/\text{siloxano}$ exibem uma banda larga na região púrpura-azul-verde, banda esta que já foi observada em materiais híbridos análogos, nomeadamente di-ureasils [9,155,157], mono e di- e mono-amidosils (secção 4.2.1.3). Os picos finos na região amarelo-vermelho são devidos a transições intra- $4f^6$ do Eu^{3+} entre o estado excitado $^5\text{D}_0$ e o estado fundamental $^7\text{F}_{0-4}$. A intensidade relativa e o intervalo de energia são fortemente dependentes do c.d.o. de excitação.

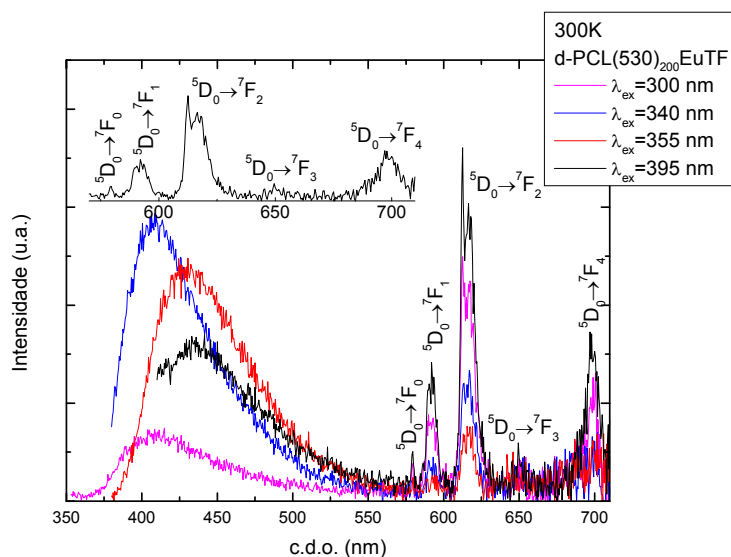


Fig. 4.134 - Espectros de emissão do material $\text{d-PCL(530)}_{200}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3/\text{siloxano}$ obtidos a diferentes c.d.o. de excitação (rosa) 300 nm, (azul) 340 nm, (vermelho) 355 nm, (preto) 395 nm.

4.3 Referências

- [1] P. Judeinstein, J. Titman, M. Stamm, H. Schmidt, *Chem. Mater.* **6** (1994) 127.
- [2] F. Ribot, A. Lafuma, C. Eychenne-Baron, C. Sanchez, *Adv. Mater.* **14** (2002) 1496.
- [3] A.-C. Franville, D. Zambon, R. Mahiou, Y. Troin, *Chem. Mater.* **12** (2000) 428.
- [4] D. Cohn, A. Sosnik, A. Levy, *Biomater.* **24** (2003) 3707.
- [5] S. R. Davis, A. R. Brough, A. Atkinson, *J. Non-Cryst. Solids* **315** (2003) 197.
- [6] T. C. Chang, G. P. Wang, H. C. Tsai, Y. S. Hong, Y. S. Chiu, *Polym. Degrad. Stab.* **74** (2001) 229.
- [7] E. El Nahhal, M. M. Chehimi, C. Cordier, G. Dodin, *J. Non-Cryst. Solids* **275** (2000) 142.
- [8] S. Hvidt, E. B. Jørgensen, W. Brown, K. Schillén, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 12320.
- [9] L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. Marques, M. Assunção, *Chem. Mater.* **11**(3) (1999) 581.
- [10] M. M Silva, V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, A. P. Passos de Almeida, M. J. Smith, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 1735.
- [11] L. Fu, R. A. Sá Ferreira, N. J. O. Silva, L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, J. Rocha, *Chem. Mater.* **16** (2004) 1507.
- [12] C. D. Robitaille, D. Fauteux, *J. Electrochem. Soc.* **133**(2) (1986) 315.
- [13] S. M. Zahurak, M. L. Kaplan, E. A. Rietman, D. W. Murphy, R. J. Cava, *Macromolecules* **21** (1988) 654.
- [14] A. Vallée, S. Besner, J. Prud'homme, *Electrochim. Acta* **37**(9) (1992) 1579.
- [15] S. Besner, A. Vallé, G. Bouchard, J. Prud'homme, *Macromolecules* **25** (1992) 6480.
- [16] S. Chintapalli, C. Quinton, R. Frech, C. A. Vincent, *Macromolecules* **30** (1997) 7472.
- [17] V. de Zea Bermudez, S. M. Gomes Correia, M.M Silva, S. Barros, M. J. Smith, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, C. Molina, S. J. L. Ribeiro, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **26** (2003) 1.
- [18] C. P. Rhodes, R. Frech, *Macromolecules* **34** (2001) 2660.
- [19] P. G. Bruce, S. A. Campbell, P. Lightfoot, M. A. Mehta, *Solid State Ionics* **78** (1995) 191.
- [20] J. L. Acosta, E. Morales, *Electrochim. Acta* **43** (7) (1998) 791.
- [21] F. M. Gray, *Polymer Electrolytes*, RSC Materials Monographs, The Royal Society of Chemistry, London, 1997.

-
- [22] D. E. Fenton, J.M. Parker, P. V. Wright, *Polymer* **14** (1973) 589.
- [23] P. V. Wright, *British Polym. J.* **7** (1975) 319.
- [24] M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. J. Duclot, em *Fast Ion Transport in solids* (editado por Vashista, J. N. Mundy e G. K. Shenoy), New York (1979), 131.
- [25] S. Chantz, J. SAndahl, L. Borjesson, L.M. Torell, J. R. Stevens, *Solid State Ionics* **28-30** (1988) 1077.
- [26] P. C. Bruce, F. Krok, C. A. Vincent, *Solid State Ionics* **27** (1988) 81.
- [27] D. Ravaine, M. Armand, Y. Charbouillot, N. Vincens, *J. Non-Cryst. Solids* **82** (1986) 210.
- [28] K. Dahmouche, M. Atik, N. C. Mello, T. J. Bonagamba, H. Panepucci, M. A. Aegerter, P. Judeinstein, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8** (1997) 711.
- [29] J. R. MacCallum, S. Seth, *Eur. Polym. J.* **36** (2000) 2337.
- [30] M. Armand, C. Poinignon, J.-Y. Sanchez, V. de Zea Bermudez, U.S. Patent 5, **283** (1993) 310.
- [31] V. de Zea Bermudez, C. Poinignon, M. B. Armand, *J. Mater. Chem.* **7(9)** (1997) 1677.
- [32] V. P. Rigaud, Ph.D. Thesis, Universidade de Grenoble, France, 1980.
- [33] T. Minami, *Semiconductor Science and Technology* **20** (2005) S35.
- [34] E. Fortunato, V. Assunção, A. Gonçalves, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, R. Martins, *Thin Solid Films* **451-452** (2004) 443.
- [35] E. Fortunato, A. Gonçalves, A. Marques, A. Viana, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, P. Vilarinho, R. Martins, *Surf. Coat. Tech.* **180-181** (2004) 20.
- [36] C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, 2nd Ed. Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [37] M.-H. Cui, J.-S. Guo, H.-Q. Xie, Z.-H. Wu, S.-C. Qiu, *J. Appl. Polym. Sci.* **65** (1997) 1739.
- [38] S. C.Nunes, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, M. J. Smith, D. Ostrovskii, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, J. Rocha, A. Gonçalves, E. Fortunato, *J. Mater Chem* **40** (2007) 4239.
- [39] S. Ikeda, Y. Mori, Y. Furuhashi, H. Masuda, *Solid State Ionics* **121** (1999) 329.
- [40] G. Girish Kumar, N. Munichandraiah, *J. Electroanal. Chem.* **495** (2000) 42.
- [41] G. Girish Kumar, N. Munichandraiah, *Solid State Ionics* **128** (2000) 203.
- [42] G. Girish Kumar, N. Munichandraiah, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 1013.
- [43] A. Patrick, M. Glasse, R. Latham, R. Linford, *Solid State Ionics* **18&19** (1986) 1063.

-
- [44] L. L. Yang, A. R. McGhie, G. C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.* **133(1)** (1986) 1380.
- [45] L. L. Yang, R. Huq, G. C. Farrington, G. Chiodelli, *Solid State Ionics* **18&19** (1986) 291.
- [46] V. Di Noto, S. Savina, D. Longo, M. Vidali, *Electrochim. Acta* **43(10-11)** (1998) 1225.
- [47] S. Mitra, S. Sampath, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 2531.
- [48] P. Judeinstein, J. Titman, M. Stamm and H. Schmidt, *Chem. Mater.* **6** (1994) 127.
- [49] J. R. MacCallum, C. A. Vincent (Eds.), *Polymer Electrolyte Reviews-1*, Elsevier, London, 1987
- [50] G. Girish Kumar, S. Sampath, *Solid State Ionics* **160** (2003) 289.
- [51] G. Girish Kumar, S. Sampath, *Solid State Ionics* **176(7-8)** (2005) 773.
- [52] Pag. 44 do Capítulo 2 de F. M. Gray, *Polymer Electrolytes*, RSC Materials Monographs, The Royal Society of Chemistry, London, 1997.
- [53] C. Berthier, W. Grecki, M. Miner, M. B. Armand, J. M. Chabagno, P. Rigaud, *Solid State Ionics* **11** (1983) 91.
- [54] Z. Gadjourova, Y. G. Andrew, D.P. Tunstall, P. G. Bruce, *Nature* **412** (2001) 520.
- [55] S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, E. Morales, P.V.S. Marques, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **Vol 847** (2005) Materials Research Society EE 13.31.
- [56] R.A. Silva, G. Goulart Silva, R. L. Moreira, M. A. Pimenta, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5 (11)** (2003) 2424.
- [57] B. L. Papke, M. A. Ratner, D. F. Shriver, *Solid State Ionics* **5** (1981) 685.
- [58] S. Schantz, L. M. Torell, *Solid State Ionics* **60** (1993) 47.
- [59] K. Machida, T. Miyazawa, *Spectrochim. Acta*, **20** (1964) 1865.
- [60] Matsuura, T. Miyazawa, *J. Polym. Sci.*, **7(A-2)** (1969) 17351.
- [61] B. L. Papke, M. A. Ratner, D. F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.* **129(7)** (1982) 1434.
- [62] A. Bernson, J. Lindgren, W. Huang, R. Frech, *Polym.* **36(23)** (1995) 4471.
- [63] M. A. K. L. Dissanayake, R. Frech, *Macromolecules* **28(15)** (1995) 5312.
- [64] S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, L. D. Carlos, *J. Mol. Struct.* **702(1-3)** (2004) 39.
- [65] V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, M. C. Gonçalves, L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, L. Reis, P. Jacobsson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6(3)** (2004) 638.
- [66] S. Chintapalli, C. Zea, R. Frech, *Solid State Ionics* **92** (1996) 205.
- [67] S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, M. M. Silva, S. Barros, M. J. Smith, L. D. Carlos, J. Rocha, E. Morales, *J. Electrochem. Soc.* **152 (2)** (2005) A429.
-

-
- [68] Å. Wendsjö, J. Lindgren, C. Paluszkievicz, *Electrochim. Acta* **37** (9) (1992) 1689.
- [69] Å. Wendsjö, J. Lindgren, J. O. Thomas, G. C. Farrington, *Solid State Ionics* **53-56** (1992) 1077.
- [70] H. Matsuura, T. Miyazawa, K. Machida, *Spectrochim. Acta* **29A** (1973) 771.
- [71] M. De Loos, J. van Esch, I. Stokroos, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 12675.
- [72] J. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **38**(2) (1997) 281.
- [73] L. Born, H. Hespe, *Colloid Polym. Sci.* **263** (1985) 335.
- [74] Y.-L. Chang, M.-A. West, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 5991.
- [75] V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, L. Alcácer, *Chem. Mater.* **11** (1999) 569.
- [76] T. Miyazawa, T. Shimanouchi, S.-I. Mizushima, *J. Chem. Phys.* **24** (2) (1956) 408.
- [77] D. J. Skrovanek, S. E. Howe, P. C. Painter, M. M. Coleman, *Macromolecules* **18** (1985) 1676.
- [78] M. M. Coleman, K. H. Lee, D. J. Skrovanek, P. C. Painter, *Macromolecules* **19** (1986) 2149.
- [79] P.-A Bergstrom, R. Frech, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 12603.
- [80] D. H. Johnston, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 1045.
- [81] R. Frech, S. Chintapalli, P. G. Bruce, C. A. Vincent, *Chem. Comm.* **157** (1997).
- [82] R. Frech, S. Chintapalli, P. G. Bruce, C. A. Vincent, *Macromolecules* **32** (1999) 808.
- [83] A. Bernson, J. Lindgren, W. Huang, R. Frech, *Polym.* **36**(23) (1995) 4471.
- [84] A. Bernson, J. Lindgren, *Solid State Ionics* **60** (1993) 37.
- [85] W. Huang, R. Frech, R. A. Wheeler, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 100.
- [86] J. R. Stevens, P. Jacobsson, *Can. J. Chem.* **69** (1991) 1980.
- [87] L. M. Torell, P. Jacobsson, G. Petersen, *Polym. Adv. Tech.* **4** (1992) 152.
- [88] P. Jacobsson I. Albisson, B.-E. Mellander, J. R. Stevens, *Polym.* **33**(13) (1992) 2778.
- [89] G. Petersen, L. M. Torell, S. Panero, B. Scrosati, C. J. Silva, M. J. Smith, *Solid State Ionics* **60** (1993) 55.
- [90] G. Petersen, A. Brodin, L. M. Torell, M. J. Smith, *Solid State Ionics* **72** (1994) 165.
- [91] M. C. Gonçalves, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, L. D. Carlos, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 1977.
- [92] V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, S. Lavoryk, M. M. Gonçalves, L. D. Carlos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**(3) (2004) 649.

-
- [93] M. C. Gonçalves, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, L. D. Carlos, *Solid State Ionics* **166**(1-2) (2004) 103.
- [94] M. A. K. L. Dissanayake, R. Frech, *Macromolecules* **28**(15) (1995) 5312.
- [95] J. Cmaidalka, A. Baikalov, Y. Y. Xue, R. L. Meng, C. W. Chu, *Physica C: Superconductivity* **403**(3) (2004) 125.
- [96] W. Kraus, G. Nolze, PowderCell for Windows, version 2.3, disponível em http://ccp14.minerals.csiro.au/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html
- [97] A. Sequeira, I. Berrad, I. D. Brow, R. Faggiari, *Acta Cryst. B* **31** (1975) 1735.
- [98] M. Chabanel, D. Legoff, K. Touaj, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**(21) (1996) 4199.
- [99] Jmol software available at Inorganic Crystal Structure Database (ICSD for WWW), URL <http://icsd.ill.fr>
- [100] P.C. Barbosa, M.M. Silva, M.J. Smith, A. Gonçalves, E. Fortunato, *Electrochimica Acta* **52** (8) (2007) 2938.
- [101] M. M. Silva, S. C. Nunes, P. C. Barbosa, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, M. J. Smith, *Electrochim. Acta* **52**(4) (2006) 1542.
- [102] S. Ross, *Spectrochim. Acta* **18** (1962) 225.
- [103] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Vol. 5, John Wiley & Sons, Toronto, 1986.
- [104] A. G. Miller, J. W. Macklin, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 1193.
- [105] L. Ducasse, M. Dussauze, J. Grodin, J.-C. Lassegues, C. Naudir, L. Servant, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 567.
- [106] J. R. Stevens, P. Jacobsson, *Can. J. Chem.* **69** (1991) 1980.
- [107] A. Ferry, P. Jacobsson, J. D. van Heumen, J. R. Stevens, *Polymer* **37**(5) (1996) 737.
- [108] W. Wieczorek, A. Zalewska, D. Raducha, Z. Florjanczyk, J. R. Stevens, A. Ferry, P. Jacobson, *Macromolecules* **29**(1) (1996) 143.
- [109] J. Grodin, L. Ducasse, J. L. Bruneel, L. Servant, J. C. Lassegues, *Solid State Ionics* **166** (2004) 441.
- [110] X. Huang, T. Ren, L. Tian, L. Hong, W. Zhun, X. Tang, *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 1221.
- [111] M. Marcinek, M. Ciosek, G. Zukowska, W. Wieczorek, K. R. Jeffrey, *Solid State Ionics* **176** (2005) 367.
- [112] M. H. Brooker, A. S. Quist, G. E. Boyd, *Chem. Phys. Lett.* **9**(3) (1971) 242.
- [113] R. Frech, J. P. Manning, *Electrochim. Acta* **37** (9) (1992) 1499.
- [114] S. Schantz, L. M. R. Torell, J. R. Stevens, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 2038.

-
- [115] M. Kakihana, S. Schantz, L. M. Torell, L. Borjesson, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **135** (1989) 107.
- [116] G. Rizthaupt, J. P. Devlin, *J. Chem. Phys.* **62** (1976) 1982.
- [117] P. C. Barbosa, M. M. Silva, M. J. Smith, A. Gonçalves, E. Fortunato, S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez *J. Mater. Chem*, submetido, B711288B
- [118] I. Rey, P. Johansson, J. Lindgren, J. C. Lassègues, J. Grondin, L. Servant, *J. Phys Chem. A* **102 (19)** (1998) 3249.
- [119] I. Rey, J.-C. Lassègues, J. Grondin, L. Servant, *Electrochim. Acta* **43(10-11)** (1998) 1505.
- [120] H. Sato, Y. Kusumoto, *Chem. Lett.* **6** (1978) 635.
- [121] H. Ericson, B. Mattson, L. M. Torrel, H. Rinne, F. Sundholm, *Electrochim. Acta* **43(10-11)** (1998) 1401.
- [122] A. Brodin, B. Mattson, K. Nilsson, L. M. Torrel, J. Hamara, *Solid State Ionics* **85** (1996) 111.
- [123] A. Ferry, M. Furlani, A. Franke, P. Jacobsson, B.-E. Mellander, *J. Chem. Phys.* **109 (7)** (1998) 2921.
- [124] A. Bakker, S. Gejji, J. Lindgren, J. K. Hermansson, M. M. Probst, *Polymer* **36(23)** (1995) 4371.
- [125] M. Furlani, A. Ferry, A. Franke, P. Jacobsson, B.-E. Mellander, *Solid State Ionics* **113-115** (1998) 129.
- [126] S.-I. Han, B.-S. Kim, S.-W. Kang, H. Shirai, S. S. Im, *Biomater.* **24** (2003) 3453.
- [127] Y. Fan, M. Kobayashi, H. Kise, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **39** (2001) 1318
- [128] A.-C. Franville, R. Mahiou, D. Zambon, J.-C. Cousseins, *Solid State Sci.* **3** (2001) 211.
- [129] (a) J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, J.-L. Bantignies, P. Dieudonné, J.-L. Sauvajol, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **726** (2002) Q 7.2.1.; (b) J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, P. Dieudonné, J.-L. Bantignies, J.-L. Sauvajol, *Chem. Eur. J.* **11** (2005) 1527; (c) C. Bied, J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **26** (2003) 583; (d) J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, *Chem. Eur. J.* **9(7)** (2003) 1594; (e) J. J. E. Moreau, L.; Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, J.-L. Bantignies, P. Dieudonné, J.-L. Sauvajol, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 7957; (f) J.-L. Bantignies, L. Vellutini, J.-L. Sauvajol, D. Maurin, M. Wong Chi Man, P. Dieudonné, J. J. E. Moreau, *J. Non-Cryst. Solids* **345&346** (2004) 605; (g) J. J. E. Moreau, B. P. Pichon, M. Wong Chi Man, C. Bied, H. Pritzkow, J.-L. Bantignies, P. Dieudonné, J.-L. Sauvajol, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**

-
- (2004) 203; (h) J. J. E. Moreau, L.;Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, J.-L. Bantignies, J.-L. Sauvajol, *Chem. Eur. J.* **11** (2005) 1527.
- [130] S. Stevelmans, J. C. M. van Hest, J. F. G. A. Jansen, D. A. F. J. van Boxtel, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 7398.
- [131] C. Anrez, A. Giannis, *Eur. J. Org. Chem.* **137** (2001).
- [132] A. Y. Shimojima, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70** (1997) 2847.
- [133] M. Pursch, A. Jäger, T. Schneller, R. Brindle, K. Albert, E. Lindner, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1245.
- [134] A. N. Parikh, M. A. Schivley, E. Koo, K. Seshadri, D. Aurentz, K. Mueller, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 3135.
- [135] L.-Q. Wang, J. Liu, G.j. Exarhos, K. Y. Flanigan, R. Bordia, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 2810.
- [136] J. Clauss, K. Schmidt-Rohr, A. Adam, C. Boeffel, H. W. Spiess, *Macromolecules* **25** (1992) 5208.
- [137] C. Bohm, F. Leveiller, D. Jacquemain, H. Mohwald, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, I. Weissbuch, L. Leiserowitz, *Langmuir* **10** (1994) 830.
- [138] Olli Ikkala, Gerrit ten Brinke, *Chem. Commun.* **2131** (2004).
- [139] A. Wlochowicz, M. Eder *Polym.* **25** (1984) 1268.
- [140] E. A. Turi, *Thermal Characterization of Polymer Materials*, Academic Press: New York, 1997, Vol. 1, p.372.
- [141] R. A. Macphail, H. L. Strauss, R. G. Snyder, C. A. Ellinger, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 334.
- [142] R. G. Snyder, H. L. Strauss, C. A. Ellinger, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 5145.
- [143] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Childsey, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3559.
- [144] S. Singh, J. Wegmann, K. Albert, K. Muller, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 878.
- [145] H. Hagemann, H. L. Strauss, R. G. Snyder, *Macromolecules* **20** (1987) 2810.
- [146] (a) N. V. Venkataram, S. Vasudevan *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 7639; (b) N. V. Venkataram, S. Bhagyalakshmi, S. Vasudevan, R. Seshachi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 4533.
- [147] R. Wang, G. Baran, S. L. Wunder, *Langmuir* **16(15)** (2000) 6301.
- [148] K. G. Brown, E. Bicknell-Brown, M. Ladjadj, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 3436.
- [149] R. A Vaia, R. K. Teukolsky, E. P.Giannelis, *Chem. Mater.* **6** (1994) 1017.
- [150] D. J. S. Skrovanek, P. C. Painter, M. M. Coleman, *Macromolecules* **19** (1986) 699.

-
- [151] J. N. Israelavili, D.J.Mitchell, B. W. Niham, *J. Chem. Soc., Farad. Trans.* **2(72)** (1976) 1525.
- [152] J. F. Nagle, M.Goldstein, *Macromolecules* **18** (1985) 2643.
- [153] S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, J. Cybinska, R. A. Sá Ferreira, J. Legendziewicz, L. D. Carlos, M. M. Silva, M. J. Smith, D. Ostrovskii, J. Rocha *J. Mater. Chem.* **15(35-36)** (2005) 3876.
- [154] L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, V. S. Amaral, S. C. Nunes, N. J. O. Silva, R. A. Sá Ferreira, C. V. Santilli, D. Ostrovskii, J. Rocha, *Advanced Materials* **19** (2007) 341.
- [155] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, S. J. L. Ribeiro, *Adv. Funct. Mater.* **11(2)** (2001) 111.
- [156] L. Fu, R. A. Sá Ferreira, N. J. O. Silva, L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, J. Rocha, *Chem. Mater.* **16** (2004) 1507.
- [157] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, R. N. Pereira, M. Assunção, V. de Zea Bermudez, *J. Phys. Chem. B.* **108** (2004) 14924.
- [158] W. H. Green, K. P. Le, J. Grey, T. T. Au, M. J. Sailor, *Science* **276** (1997) 1826.
- [159] V. Bekiari, P. Lianos, *Chem. Mater.* **10** (1998) 3777.
- [160] J. J. Brey, A. Prados, *Phys. Rev. E* **63** (2001) 021108.
- 161 E. B. Brauns, M. L. Madaras, R. S. Coleman, C. J. Murphy, M. A. Berg, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 158101.
- [162] P. E. Anderson, H. J. Jensen, L. P. Oliveira, P. Sibani, *Complexity* **10** (2004) 49.
- [163] R. Lund, L. Willner, J. Stellbrink, P. Lindner, D. Richter, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 068302.
- [164] S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, M. M. Silva, J. Smith, D. Ostrovskii; *J. Alloys and Compounds* (2007) doi:10.1016/j.jallcom.2007.04.134.
- [165] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira V. Zea Bermudez, C. Molina, L. A. Bueno, S. J. L. Ribeiro, *Phys. Rev. B* **60(14)** (1999) 10042.
- [166] R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, R. R. Gonçalves, S. J. L. Ribeiro, V. Zea Bermudez, *Chem. Mater.* **13** (2001) 2991.
- [167] D. Tian, Ph. Dubois; R. Jérôme, *Polym.* **37** (1996) 3983.
- [168] S.-H. Rhee, J.-H. Choi, H.-M. Kim, *Biomater.* **23** (2002) 4915.
- [169] C. De Kesel, C. Lefèvre, J.B. Nagy, C. David *Polymer* **40** (1999) 1969.
- [170] (a) E. Armelin, L. Franco, A. Rodríguez-Galán, J. Puiggalí *Macrom Chem. Phys.* **203(1)** (2002) 48; (b) E. N. Paracuellos, A. Rodríguez-Galán, J. Puiggalí *Polymer* **42** (2001) 7923.

-
- [171] M. C. Gonçalves, V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, D. Ostrovskii, J. Rocha, *Chem. Mater.* **16**(13) (2004) 2530.
- [172] M. Messori, M. Toselli, F. Pilat, L. Mascia, C. Toneli *Eur Polym J* **38** (2002) 1129.
- 173 C.-S. Wu *Polym. Degrad. and Stab.* **80** (2003) 127.
- 174 G. Seretoudi, D. Bikiaris, C. Panayiotou *Polym.* **43** (2002) 5405.
- [175] Y. He, Y. Inoue, *Polym. Int.* **49** (2000) 623.
- [176] A. Sanchis, M. G. Prolongo, C. Salom, R. M. Masegosa, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed* **17** (1979) 837Y.
- [177] P.Y. Pennarun, P. Jannasch, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis Extended abstracts (2004) 9th *International Symposium on Polymer Electrolytes*. Mragowo, Poland, 157
- [178] D. Golodnitsky, E. Peled, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 1431.
- [179] G. Petersen, L. M. Torell, S. Panero, B. Scrosati, C. J. Silva, M. J. Smith, *Solid State Ionics* **60** (1993) 55.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

No presente trabalho desenvolveram-se e caracterizaram-se vários sistemas híbridos O-I. Estes materiais foram sintetizados pelo processo sol-gel convencional a baixa temperatura e em condições ácidas hidrolíticas e a temperaturas elevadas. Concluiu-se que os nanomateriais obtidos apresentam propriedades físico-químicas diversas, sendo possível prever a sua aplicação como sistemas multi-funcionais.

Os materiais híbridos O-I da classe II analisados foram englobados nas seguintes sub-classes:

- di-ureasils, onde uma rede siliciosa e cadeias de POE de diferentes comprimentos se ligam covalentemente através de ligações ureia;
- di-amidosils e mono-amidosils, baseados numa rede siliciosa e em cadeias de PE de diferentes tamanhos, ligados entre si através de nós de ligação de tipo amida;
- d-PCL(530)/siloxano, baseado numa rede siliciosa e em cadeias de PCL, sendo a ligação entre os componentes inorgânico e orgânico efectuada através de nó de ligação de tipo uretano.

Do estudo realizado verificou-se que, dependendo do tamanho das cadeias do componente orgânico, da natureza do componente orgânico, da ligação que se estabelece entre os dois componentes, do número de nós de ligação e das condições de síntese podemos obter materiais amorfos (caso dos materiais híbridos d-U(900), di-amidosils d-A(4), d-A(8) e d-A(10) e mono-amidosils m-A(4) e m-A(8) e d-PCL(530)/siloxano), materiais semi-cristalinos (rede híbrida d-U(2000)) ou materiais cristalinos de elevado grau de organização (híbridos mono-amidosils m-A(14) e AC-m-A(8)).

As redes híbridas anteriores são susceptíveis de complexar cationes metálicos permitindo produzir materiais com potenciais aplicações nos domínios da óptica e da electroquímica do estado sólido. Para este estudo, as redes híbridas foram dopadas com vários sais de triflato (Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Er^{3+} e Eu^{3+}), LiTFSI e LiClO_4 .

No que diz respeito, aos **sistemas di-ureasils** dopados com **sais de triflato**, nomeadamente com **LiCF_3SO_3** , **KCF_3SO_3** , **$\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$** e **$\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$** , o ormolito mais condutor foi detectado no sistema $\text{d-U}(2000)_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$, resultado que está de acordo com o valor de velocidade de troca iónica em água do ião K^+ relativamente aos iões Li^+ , Mg^{2+} e Zn^{2+} . A rede híbrida di-ureasil também foi dopada com **LiTFSI** e **LiClO_4** , o que conduziu a valores de condutividade iónica superiores aos dos sistemas atrás descritos.

A composição mais condutora do sistema $\text{d-U}(2000)_n\text{KCF}_3\text{SO}_3$ foi testada com sucesso num dispositivo electrocrómico. Este apresenta uma transmitância média na região do visível de aproximadamente 85-95 % para o estado descolorido e de ~ 90% para o estado colorido. Outra observação bastante interessante que emanou deste estudo foi o facto da mudança de cor ser reversível. O efeito electrocrómico foi quantificado através de utilização do sistema de coordenadas de cor da Comissão Internacional de L'Éclairage (CIE). Além disso, concluiu-se que o dispositivo electrocrómico estudado apresenta uma boa estabilidade electroquímica, exibe efeito memória, sendo deste modo um candidato promissor para aplicação em “janelas inteligentes”.

A análise espectroscópica dos sistemas di-ureasils dopados permitiu concluir que os sistemas di-ureasils dopados com condutividade iónica elevada a moderada são amorfos. As espécies carregadas responsáveis pelo máximo de condutividade iónica destas séries de materiais são presumivelmente iões “livres” e iões fracamente coordenados. Nas amostras mais concentradas dos sistemas híbridos di-ureasils

notou-se uma grande tendência para a associação iónica, a qual está de acordo com a diminuição significativa da condutividade iónica. Contudo, os sistemas di-ureasils $d-U(2000)_nY(CF_3SO_3)_x$ apresentam uma maior tendência para a formação de espécies associadas (pares iónicos de contacto, bem como multipletos e agregados superiores) do que sistemas di-ureasils dopados com LiTFSI e LiClO₄, o que explica a detecção de condutividades iónicas inferiores nos sistemas $d-U(2000)_nY(CF_3SO_3)_x$. Uma situação comum a todos os sistemas di-ureasils foi o facto da coordenação aos catiões com os átomos de oxigénio do grupo carbonilo do nó de ligação ureia se ter detectado em todo o intervalo de concentrações analisado. A saturação destes grupos ocorre a elevadas concentrações de sal (à volta de $n = 20$ no caso dos sistemas di-ureasils $d-U(2000)_nY(CF_3SO_3)_x$ e a $n = 5$ nos sistemas di-ureasils dopados com LiClO₄ e LiTFSI). Em termos de coordenação do catião aos átomos de oxigénio da cadeia polimérica, também se observaram algumas semelhanças nos sistemas di-ureasils estudados. Neste caso, a coordenação do catião tem início no intervalo de concentrações $10 \geq n \geq 40$. Deste modo, no intervalo de composições de sal analisado os catiões estudados coordenam-se preferencialmente aos átomos de oxigénio dos grupos carbonilo dos nós de ligação, e posteriormente aos iões triflato e aos átomos de oxigénio das cadeias de POE.

No quadro do estudo dos **sistemas híbridos amidosils**, foram sintetizados vários materiais, com diferente tamanho de cadeia de PE, número de nós de ligação (uma ligação nos mono-amidosils e duas ligações nos di-amidosil) e utilizando diferentes condições experimentais de síntese. Os sistemas híbridos di-amidosils são materiais essencialmente amorfos, enquanto que materiais mono-amidosils completamente amorfos, ou, pelo contrário, compostos cristalinos de elevado grau de organização foram produzidos, variando as condições experimentais de síntese e o tamanho da cadeia.

Foi possível concluir pelo presente estudo que as cadeias metilénicas dos materiais híbridos mono-amidosils m-A(14) e AC-m-A(8) adoptam conformações *all-trans*, enquanto nos restantes materiais amidosils as mesmas cadeias adoptam conformações essencialmente *gauche*. A policondensação da rede siloxano é favorecida nos materiais híbridos amidosils incorporando dois nós de ligação amida e aumenta com a diminuição do número de grupos CH₂ na cadeia metilénica. Além disso, as condições experimentais também influenciam o grau de policondensação. Os resultados obtidos permitem afirmar que o comprimento das cadeias metilénicas e as condições experimentais de síntese representam factores importantes na organização

estrutural dos híbridos. Além disso, foi possível inferir que os sistemas mono-amidosils m-A(14) e AC-m-A(8) são híbridos ordenados, lamelares de tipo bicamada estruturalmente hierárquicos.

Deste modo, concluiu-se que através de alterações das condições experimentais foi possível transformar um material amorfo num estruturalmente ordenado.

Os híbridos mono-amidosils m-A(14) e d-A(8) são emissores de luz branca à temperatura ambiente. A origem da banda de emissão entre 350 e 650 nm resulta da convolução de dois picos relacionados com recombinações electrão-lacuna dos grupos NH do nó de ligação e nos nanodomínios siliciosos (defeitos de oxigénio, $\bullet\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv(\text{CO}_2)$).

No caso particular do híbrido mono-amidosil m-A(14) observou-se que a energia relacionada com a banda do grupo N-H apresenta um efeito memória induzido termicamente pela transição ordem-desordem sofridas pelas cadeias orgânicas. Esta transição envolve cerca de 30 lamelas, numa escala de comprimento de 150 nm, e a sua reversibilidade é atingida durante um ciclo de aquecimento/arrefecimento entre a temperatura ambiente e 120 °C. Durante esta transição ordem-desordem ocorre a destruição-formação das ligações de hidrogénio estabelecidas entre os grupos amida adjacentes. Deste modo, a energia da luz emitida pelo material varia ao longo do ciclo térmico dependendo do estado ordenado ou desordenado das cadeias e da extensão das ligações de hidrogénio entre os grupos amida adjacentes. O mecanismo de emissão da luz (que está relacionado com a mobilidade dos prótons ao longo da espinal formada pelos grupos amida na interface orgânica/inorgânica) é, assim, sensível a modificações estruturais que ocorrem a uma escala de tamanhos de várias ordens de grandeza superior às distâncias interatómicas que normalmente determinam os processos de emissão de luz. Assim a energia de luz emitida é consequência da complexa organização das cadeias que cooperativamente transitam de um estado ordenado para um estado desordenado, e não apenas da estrutura em torno do centro emissor de luz.

Os resultados obtidos para as amostras **di-amidosils** dopadas com vários **saís de triflato** (catiões K^+ , Mg^{2+} e Eu^{3+}) indicam que estes materiais são essencialmente amorfos e que as cadeias metilénicas estão completamente desordenadas, i.e., adoptam conformações *gauche* em todo o intervalo de concentrações analisado. Deste modo, a incorporação de **KCF_3SO_3** , **$\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$** e **$\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$** à matriz híbrida d-A(8) não afecta as conformações das cadeias metilénicas e, por consequente, o seu estado de desordem. No entanto, foi detectada a coordenação destes catiões

aos átomos de oxigénio do nó de ligação amida em toda a gama de concentrações examinada.

Nos materiais **mono-amidosils m-A(14) dopados** com iões K^+ , Mg^{2+} e Eu^{3+} observou-se um aumento do grau de policondensação relativamente ao valor encontrado para a matriz. Os resultados de XRD e SAXS permitiu inferir que a dopagem com iões K^+ , Mg^{2+} e Eu^{3+} conduz ao crescimento de uma nova fase cristalina, também lamelar, para além da fase cristalina lamelar formada no m-A(14) não dopado à temperatura ambiente. A nova estrutura possui maior grau de ordem e menor distância interlamelar.

A adição de KCF_3SO_3 à rede hospedeira m-A(14) não perturbou praticamente a força das ligações de hidrogénio estabelecidas entre os grupos amida adjacentes do m-A(14), observando-se apenas uma redistribuição da área integrada das componentes da Amida I. Este efeito pode explicar o facto de as cadeias metilénicas se manterem também inalteradas.

No caso da dopagem efectuada com iões Mg^{2+} e Eu^{3+} observa-se uma situação semelhante ao caso anterior, mas apenas para baixas concentrações de sal. A presença de elevadas concentrações de $Mg(CF_3SO_3)_2$ ($n \leq 10$) e $Eu(CF_3SO_3)_3$ ($n \leq 20$) desorganiza as cadeias metilénicas, isto é, os iões Mg^{2+} e Eu^{3+} amorfizam o sistema. Neste intervalo de concentrações observa-se também que as associações por ligações de hidrogénio formadas nos sistemas dopados com iões Mg^{2+} e Eu^{3+} são mais ordenadas e consequentemente mais fortes que as observadas nos materiais menos concentrados e na matriz híbrida.

Podemos concluir, que através de adição de iões à estrutura ordenada hierárquica da rede híbrida m-A(14), é possível funcionalizar “tailor” o sistema.

O estudo da coordenação dos catiões ao anião permitiu concluir que a interacção dos iões K^+ ao anião é relativamente fraca, comparativamente à dos restantes iões estudados. No entanto, a elevadas concentrações de sal são observados nos sistemas mono-amidosils dopados agregados iónicos de contacto.

No presente trabalho, também foi realizada a investigação de uma **rede híbrida** incorporando como componente orgânico a **PCL**, uma biomolécula largamente explorada no campo da medicina. Do estudo realizado foi possível concluir que a rede híbrida d-PCL(530)/siloxano é amorfa, termicamente estável até aproximadamente 300 °C e apresenta uma textura não porosa.

A rede híbrida d-PCL(530)/siloxano foi dopada com os sais **LiCF₃SO₃** e **Eu(CF₃SO₃)₃** com o objectivo de desenvolver materiais para as áreas de electroquímica do estado sólido e da óptica, não sendo do nosso conhecimento que nenhum outro estudo tenha sido realizado nesse sentido. Espera-se que estes materiais tenham um impacto ambiental inferior aos dos correntes dispositivos comerciais.

As amostras do sistema híbrido d-PCL(530)_nLiCF₃SO₃/siloxano são completamente amorfas. O sal desestabiliza a estrutura do híbrido numa atmosfera não oxidante. Os materiais analisados apresentam condutividades modestas, tendo sido detectado o máximo de condutividade iónica a $n = 0.5$. As espécies iónicas carregadas responsáveis pelo máximo de condutividade iónica deste sistema são muito provavelmente iões “livres” e iões fracamente coordenados. Neste sistema observa-se igualmente a coordenação dos catiões aos átomos de oxigénio do grupo carbonilo do nó de ligação uretano em todo o intervalo de concentrações analisado.

Os híbridos d-PCL(530)_nEu(CF₃SO₃)₃/siloxano são amorfos, observando-se a presença de sal livre no material mais concentrado sintetizado ($n = 5$). A interacção do catião aos grupos uretano é fraca, observando-se a formação de um agregado bastante ordenado a elevadas concentrações. A associação iónica nestes sistemas também é bastante fraca, tendo-se detectado a presença de iões “livres” e fracamente coordenados. Os espectros de emissão do material híbrido d-PCL(530)₂₀₀Eu(CF₃SO₃)₃/siloxano exibem uma banda larga na região púrpura-azul-verde, banda esta que já foi observada em híbridos análogos, como sejam os di-ureasils, di- e mono-amidosils. Os picos finos na região amarelo-vermelho são devidos a transições intra-4f⁶ do Eu³⁺ entre o estado excitado ⁵D₀ e o estado fundamental ⁷F₀₋₄. A intensidade relativa e o intervalo de energia são fortemente dependentes do c.d.o. de excitação.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir dos estudos realizados no quadro desta tese foi possível concluir que os materiais mais promissores foram provavelmente os híbridos mono-amidosils m-A(14) e AC-m-A(8). O mono-amidosil m-A(14), sintetizado através da combinação do processo de organização auto-dirigida e do método sol-gel clássico, constitui o primeiro exemplo de uma supraestrutura de tipo lamelar bicamada, complexa, hierarquicamente estruturada e fotoluminescente, em que a luminescência apresenta uma natureza nanoscópica única. Outra conclusão retirada da investigação realizada nos mono-amidosils foi o facto de se ter verificado que o controlo das condições experimentais de síntese e a adição de sais iónicos possibilitam, respectivamente, o controlo do grau de ordem dos materiais e o crescimento de novas fases cristalinas.

Propõe-se a continuação da investigação levado a cabo com os sistemas mono-amidosils baseados na matriz m-A(14) dopados com catiões K^+ , Mg^{2+} e Eu^{3+} e aniões $CF_3SO_3^-$. Estes estudos, efectuados em ciclos sucessivos de aquecimento/arrefecimento, terão por objectivo: (1) monitorizar a evolução de estruturas lamelares; (2) avaliar a força e a extensão das ligações de hidrogénio e (3) detectar a emergência de fenómenos termo-activados. Neste mesmo contexto propõe-se a realização de estudos semelhantes na presença de sais contendo outros catiões (e.g., Li^+ , Fe^{3+} e Er^{3+}) e outros aniões (e.g., ClO_4^- e TFSI-)

Sugere-se a extensão destes trabalhos ao sistema híbrido AC-m-A(8) não dopado e dopado com diferentes sais.

Mono-amidosils incorporando cadeias mais compridas que as consideradas até presente deverão ser igualmente contempladas.

Uma parte importante das tarefas futuras deverá centrar-se desenvolvimento de híbridos inovadores derivados de organosilanos $R'-X-Si(OR)_3$, nos quais o nó de ligação X passe a ser um grupo uretano ou um grupo ureia. Na síntese destes híbridos poderão explorar-se condições experimentais particulares, podendo-se salientar em particular:

- a) temperatura variável de síntese, mantendo-se o comprimento de cadeia constante;
- b) pH de síntese variável, mantendo-se o comprimento de cadeia constante;
- c) diferentes solventes, mantendo-se o comprimento de cadeia constante;
- d) diferentes catalisadores, mantendo-se o comprimento de cadeia constante.

Apêndice 1

1 - Lista de publicações em revistas indexadas no SCI resultantes do trabalho realizado nesta tese

a) Artigos Regulares com Prêmio

1. **S. C. Nunes**, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, M. J. Smith, D. Ostrovskii, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos^d, J. Rocha, A. Gonçalves, E. Fortunato
“Sol-gel derived potassium-based di-ureasils for “smart windows”
Journal of Materials Chemistry **40** (2007) 4239.

b) Artigos a Convite dos Editores

1. **S. C. Nunes**, V. de Zea Bermudez, J. Cybinska, R. A. Sá Ferreira, J. Legendziewicz, L. D. Carlos, M. M. Silva, M. J. Smith, D. Ostrovskii, J. Rocha
“Structure and photoluminescent features of di-amide cross-linked alkylene/siloxane hybrids”
Journal of Materials Chemistry (Special Issue: Functional Bio-Inorganic and Organic/Inorganic Hybrid Materials), **15(35-36)** (2005) 3876.

c) Artigos Regulares

1. **S. C. Nunes**, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, M. M. Silva, S. Barros, L. D. Carlos, J. Rocha, M. J. Smith, E. Morales
“Di-urea cross-linked poly(oxyethylene)/siloxane ormolytes for lithium batteries”
Journal of the Electrochemical Society, **152(2)** (2005) A429-A438.
2. **S. C. Nunes**, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, L. D. Carlos
“ Ionic environment and hydrogen bonding in di-ureasil ormolytes doped with lithium triflate”
Journal of Molecular Structure, **702(1-3)** (2004) 39.

3. **S. C. Nunes**, V. de Zea Bermudez, M. M. Silvia, S. Barros, M. J. Smith, L. D. Carlos, J. Rocha, E. Morales
 "Di-ureasil ormolytesdoped with Mg^{2+} ions. Parte 1: Morphological, thermal and electrochemical properties"
Solid State Ionics, **176** (2005) 1591.

4. **S. C. Nunes**, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, L. D. Carlos
 "Di-ureasil ormolytesdoped with Mg^{2+} ions. Parte 2: Cationic and Anionic Environments"
Solid State Ionics, **176** (2005) 1601.

5. **S. C. Nunes**, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, M. J. Smith, E. Morales, L. Carlos, D. Ostrovskii, R. A. Sá Ferreira, J. Rocha
 "Sol-gel derived Li^+ -doped poly(ϵ -caprolactone)/siloxane biohybrid electrolytes"
Journal of Solid State Electrochemistry **10(4)** (2006) 278.

6. **S. C. Nunes**, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, M. J. Smith, E. Morales, L. Carlos, D. Ostrovskii, R. A. Sá Ferreira, J. Rocha
 "Study of sol-gel derived di-ureasils doped with zinc triflate"
Solid State Sciences, **8 (12)** (2006) 1484.

7. **S. C. Nunes**, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, L. Carlos
 "Spectroscopy study of di-urea cross-linked poly(oxyethylene)/siloxane ormolytes doped with Zn^{2+} ions"
Vibrational Spectroscopy **40/2** (2006) 278.

8. M. M. Silva, **S. C. Nunes**, P. C. Barbosa, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, M. J. Smith
 "Sol-gel preparation of a di-ureasil electrolyte doped with lithium perchlorate"
Electrochimica Acta **52(4)** (2006) 1542.

9. L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, V. S. Amaral, **S. C. Nunes**, N. J. O. Silva, R. A. Sá Ferreira, C. V. Santilli, D. Ostrovskii, J. Rocha
 "Nanoscopic photoluminescence memory induced by self assembly: an emergent behaviour as a fingerprint of complexity in hierarchically-structured alkylene/siloxane hybrids"
Advanced Materials, **19** (2007) 341.

10. **S. C Nunes**, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, P. B. Tavares, P. C. Barbosa, M. M. Silva, M. J. Smith
"Spectroscopy and structural studies of di-ureasils doped with lithium perchlorate"
Electrochimica Acta **53** (2007) 1466.
11. Lianshe Fu, R. A. Sá Ferreira, M. Fernandes, **S. C. Nunes**, V. de Zea Bermudez, G. Hungerford, L. D. Carlos
"Photoluminescence and emission quantum yields of organic/inorganic hybrids prepared through formic acid solvolysis"
Optical Materials, (2007), no prelo, doi:10.1016/j.optmat.2007.05.011,.
12. **S. C. Nunes**, V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, M. M. Silva, J. Smith, D. Ostrovskii
"Photoluminescence and structural study of di-amidosil nanohybrids incorporating europium triflate"
J. Alloys and Compounds (2007), no prelo, doi:10.1016/j.jallcom.2007.04.134.
13. **S. C. Nunes**, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, Nuno V. Martins
Vibrational spectra and microstructure of poly(ϵ -caprolactone)/siloxane biohybrids doped with lithium triflate
J. Molec. Struct, 2007, no prelo, doi:10.1016/j.molstruc.2007.08.009.
14. **S. C. Nunes**, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, L. D. Carlos, M. M. Silva, M. J. Smith
"Cation coordination study and hydrogen bonding of potassium and magnesium based-di-amidosils hybrids obtained by sol-gel process"
J. Molec. Struct **874** (2007) 128
15. **S. C Nunes**; V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, P. C Barbosa; M. M. Silva; M. J Smith,
"Cationic and anionic environments in LiTFSI-doped di-ureasils with application in solid-state electrochromic devices"
Chemical Physics, CHEMPHYS-D-07-00654R1.

d) Artigos em Proceedings

1. **S. C. Nunes**, V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. D.Carlos, E. Morales, P.V.S. Marques
“Er³⁺-doped Polyether/siloxane Hybrid Materials for Optoelectronics”
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 847 2005 Materials Research Society EE 13.31.