

Estudo das propriedades ópticas e eletroquímicas de compostos híbridos (HOI) com Jeffamine (400) e Jeffamine (600), obtidos pelo método sol-gel dopados com nanotubos de carbono (CNT) e cromenos

^{1,*} Andressa R. Simão, ²Carlos J. R. Silva, ²Marta Costa, Rui Araújo, ²Maria Fernanda Proença

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Licenciatura em Química, 87301-899 Campo Mourão PR, Brasil

² Universidade do Minho, Departamento de Química, 4710-057 Braga, Portugal

* dressasimao@hotmail.com

Resumo: Neste trabalho foram realizados estudos que descrevem o processo de sínteses de géis de matriz híbrida orgânico-inorgânica (HOI) dopados com nanotubos de carbono funcionalizados (CNT) e cromenos utilizando o método de sol-gel. Estes materiais foram caracterizados utilizando técnicas de espectroscopia de infravermelho (FTIR) e de espectroscopia de ultravioleta e visível de modo a avaliar as respectivas propriedades ópticas. Utilizou-se a técnica de espectroscopia de impedância para avaliar a condutividade e permissividade elétrica desses materiais. Conclui-se que o processo de síntese de HOI dopados com cromenos e CNT permite obter materiais que apresentam características ópticas semelhantes aos dos compostos precursores puros dispersos revelando-se o processo adequado para a finalidade de obter material homogêneo, com ou sem condutividade e permissividade elétrica, pois permite a sua imobilização em que ocorram as alterações das propriedades destes tipos de moléculas/estruturas.

Palavras-chaves: Sol-gel; híbrido orgânico-inorgânico; cromenos; nanotubo de carbono

Study of optical and electrochemical properties of hybrid compounds (IOH) with Jeffamine (400) e Jeffamine (600) obtained by sol-gel method doped carbon nanotubes (CNT) and chromenes: Organic-inorganic gels hybrid matrix (HOI) doped with functionalized carbon nanotubes (CNT) and chromenes were prepared by sol-gel method and was characterized their optical and electrical properties. The application of infrared spectroscopy (FTIR) spectroscopy and ultraviolet and visible allowed in order to evaluate their optical properties. It was used the technique of impedance spectroscopy to assess the electrical conductivity and permittivity of such materials. We conclude that the process of synthesis of HOI-doped with chromene or CNT allows to produce for materials that display similar to the pure precursor compounds dispersed therein revealing the proper process suitable for the purpose to obtain homogeneous material, with or without electrical conductivity and permittivity, it enables the immobilization when property changes occur these types of molecules / structures.

Keywords: Sol-gel organic-inorganic hybrid; chromene; carbon nanotube

Recebido: 15 de Dezembro de 2014; aceito: 30 de Abril de 2015, publicado: 11 de Dezembro de 2015.
DOI: 10.14685/rebrapa.v6i2.192

INTRODUÇÃO

Método sol-gel

O processo de síntese no método sol-gel é conhecido desde o século XIX, sendo os primeiros trabalhos realizados por Ostwald e Lord Raleigh. No início do séc. XX por Ebelmanl e Graham's contribuíram para o reconhecimento das suas elevadas potencialidades devido ao desenvolvimento de um material adsorvente designado por sílica—gel utilizado na construção de máscaras anti-gás utilizadas durante a 1ª Guerra Mundial (KIRK-ORTHMER).

Este processo de síntese ocorre à temperatura ambiente utilizando reagentes precursores querem inorgânicos (alcoxisilanos) resultando o material formado da hidrólise dos grupos terminais dos precursores e a formação de ligações covalentes por via de reações de condensação que originam a formação de partículas de sol que posteriormente evoluem para a formação de um gel. Alguns dos materiais apresentam uma estrutura molecular onde coexistem cadeias de silicatos associados a outros componentes, como polímeros de carbono querem orgânicos (com grupos funcionais terminais que reagem com os alcóxidos). A formação destes materiais híbridos orgânicos-inorgânicos envolve ligações covalentes resultantes da reação entre os grupos funcionais (terminais) de cada um dos reagentes.

Os materiais obtidos combinam uma elevada transparência e propriedades semelhantes à dos compostos cerâmicos e onde é possível incorporar-se diversas substâncias (hidrofóbicas ou hidrofílicas), conseguindo obter materiais com diferentes propriedades ópticas, elétricas, etc, dependendo do processo de síntese (dopantes, catalisadores, etc.). Esses materiais podem ser aplicados em: sensores químicos, aplicações ópticas em dispositivos de óptica não linear (NLO), biomateriais, catálise, revestimentos, aplicações cromatográficas, membranas, materiais compósitos, como por exemplo os conhecidos como ORMOSIL's que são utilizados em revestimentos de lentes oculares (SANDRA, 2013; KIRK-ORTHMER; PROENÇA, 2008; PROENÇA et al., 2008).

O processo de síntese pelo método sol-gel utilizado na preparação dos híbridos orgânicos-inorgânicos (HOI). Este processo desenvolve-se segundo a metodologia usualmente seguida do método sol-gel semelhança envolvendo essencialmente as seguintes etapas:

Etapa 1 - Síntese do precursor da matriz por reação entre os componentes estruturantes da matriz; Etapa 2 - Formação inicial de um "sol" em resultado da hidrólise os grupos terminais das moléculas do precursor siloxano que por condensação destes que conduz à formação de uma estrutura reticulada produzindo inicialmente pequena partículas dispersas no meio (sol) que evolui para a formação de um gel; Etapa 3 - Na etapa final procede-se à secagem do gel obtido de modo a remover o solvente ainda existente.

Para a preparação de géis dopados com espécies destinadas a conferir aos materiais finais outras propriedades a adição dessas espécies (cromenos e nanotubos de carbono) é efetuada no final da etapa 2, para que deste modo se assegure que estas substâncias são dissolvidas na matriz e se consiga um material homogêneo com a adequada concentração de reagente dopante.

Caraterísticas estruturais e funcionais dos Cromenos

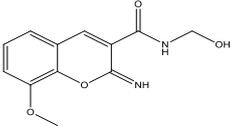
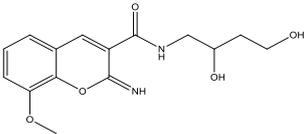
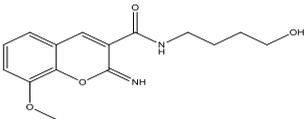
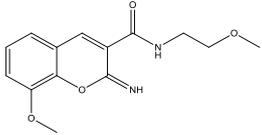
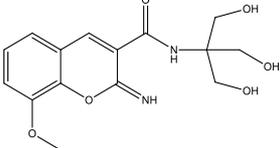
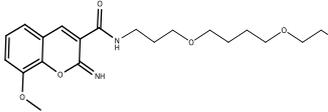
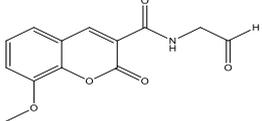
Os cromenos são compostos de estrutura base 2H-cromenos nomenclatura IUPAC, sendo referidos neste trabalho como "cromenos". O interesse do estudo sobre a síntese e aplicações dos cromenos, vem crescendo na indústria farmacêutica uma vez que estes compostos, que são derivados das cromenonas, apresentam propriedades biológicas que potencializam a sua aplicação terapêutica como: antivíricos (HIV), anti-inflamatórios, agentes antifúngicos e no tratamento da tuberculose.

Por serem produtos naturais extraídos de plantas, os cromenos têm despertado o interesse de estudos de síntese na área da química medicinal com o objetivo de desenvolver novos fármacos (PROENÇA, 2008). As propriedades fotocromicas dos cromenos foram descritas pela primeira vez em 1966 por Becker, sendo este autor o principal responsável pelo

desenvolvimento destes compostos como entidades fotocromicas (PROENÇA, 2008) e pela melhor compreensão do seu comportamento. A reação de fotocoloração dos cromenos por absorção na ultravioleta conduz, essencialmente, à formação de estado singlete devido à ruptura heterolítica da ligação C_{sp3}-O.

Isto é confirmado pela ausência do efeito do oxigênio na formação e desaparecimento das fotomerocianinas, desde que apresentem um rendimento quântico estimado como elevado. A excitação fotônica é acompanhada de pouca ou nenhuma emissão luminescente.

Tabela 1. Estruturas e massa molecular dos cromenos utilizados no trabalho.

Código	Nome	Estrutura Molecular	Massa Molecular (g mol ⁻¹)
M001	N-(hydroxymethyl)-2-imino-8-methoxy-2H-chromene-3-carboxamide		248,08
M002	N-(2,4-dihydroxybutyl)-2-imino-8-methoxy-2H-chromene-3-carboxamide		306,31
M003	N-(4-hydroxybutyl)-2-imino-8-methoxy-2H-chromene-3-carboxamide		290,31
M364	2-imino-8-methoxy-N-(2-methoxyethyl)-2H-chromene-3-carboxamide		276,29
M457	3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propano-2-imino-8-methoxy-2H-chromene-3-carboxamide		322,31
M557	N,N'-((butane-1,4-Bis(bis(oxy))bis(propane-3,1-diyl))bis(2-imino-8-methoxy-2H-chromene-3-carboxamide)		606,27
M645	8-methoxy-2-oxo-N-(2-oxoethyl)-2H-chromene-3-carboxamide		261,23

Em meados dos anos 90, começam a serem comercializadas as primeiras lentes com propriedades fotocromicas baseadas no uso de compostos orgânicos. Tais lentes podem incluir dois compostos que têm espectros de absorção no visível complementares: um que cobre os comprimentos de onda menores e o outro que

engloba os comprimentos de onda mais elevados. Uma vez que os espiropiranos e as espiroxazinas não apresentam, geralmente, bandas de absorção no visível a comprimentos de onda baixos, a associação com os cromenos é importante para o desenvolvimento de lentes fotocromicas ou fotossensíveis.

Uma vez que a maioria da informação relativa aos cromenos está descrita em patentes, e estas são pouco claras no que diz respeito às propriedades fotocromicas dos compostos sintetizados, apresenta-se um pequeno resumo das relações mais importantes entre a estrutura e as propriedades espectrocinéticas, obtidas em condições o mais próximas possível das condições de utilização das lentes fotocromáticas ou fotossensíveis.

Um composto que não seja heliocromico (ativado pela radiação solar) pode ser fotocromico. A estabilidade térmica das formas abertas à temperatura ambiente pode não ser suficiente para que se estabeleça, sob irradiação contínua, um equilíbrio fotoestacionário entre as formas fechadas que se coloram e as formas abertas que se descoloram. As propriedades espectrocinéticas destes compostos podem ser obtidas sob irradiação contínua baixando a temperatura ou em fotólise de relâmpago à temperatura ambiente (MANUEL, 2002)

Nanotubos de Carbono

Nos últimos anos, os estudos baseados nos nanotubos de carbono (CNT) têm registado um aumento muito acelerado pela importância das propriedades físicas deste tipo de compostos nanoestruturados, entre as quais se destacam as características elétricas, mecânicas e térmicas (PROENÇA, *et al.*, 2009), (FERNANDES, *et al.*, 2007), (ARAÚJO, *et al.*, 2007).

Os nanotubos de carbono (CNT) são formados a partir de estruturas fechadas com milhares de átomos de carbono. O seu comportamento a partir dos tipos de ligações, que se deve às diferentes hibridizações que o carbono pode assumir (sp , sp_2 , sp_3). Em 1991 S. Ijima, apresentou uma nova estrutura fechada de carbono, denominada nanotubo de carbono, que apresenta uma forma tubular e dimensões nanométricas. Estas estruturas cilíndricas apresentam diâmetros da ordem de alguns nanômetros e de comprimentos da ordem de micrometros, o que leva a apresentar uma elevada gama de comprimento/diâmetro. Os CNT são cerca de 100 mil vezes mais finos que um fio de cabelo e possuem a maior resistência

mecânica dentre todos os materiais conhecidos (JORDANA, *et al.*, 2011).

Uma das características importante para que os nanotubos de carbono seja funcionalizados, é que eles não são solúveis em água, o solvente universal. Quando esses CNT são funcionalizados eles se tornam hidrofílicos o que permite a sua dispersão por várias matrizes. O processo de funcionalização consiste na ligação de grupos funcionais à superfície dos CNT, mudando quimicamente a superfície destas estruturas. Normalmente, os nanotubos de carbono são estruturas com defeitos na respectiva parede exterior, e as extremidades possuem alta reatividade quando comparado com átomos do interior do tubo. Por essa razão é nesses locais que a funcionalização ocorre com maior facilidade. Existem muitas formas de se ligar os grupos funcionais à superfície dos CNT: no tratamento como plasma, no uso de processos de funcionalização por via química e na oxidação em ácidos, são os métodos mais utilizados.

As primeiras tentativas de funcionalização foram realizadas pela adsorção de flúor à superfície de SWNT (nanotubos de carbono de parede simples). Outros processos por via química têm sido realizados por vários grupos de pesquisa com vista à funcionalização dos nanotubos, nomeadamente, por via da adsorção de moléculas ou átomos, por dopagem substitucional de defeitos estruturais ou átomos, ou adsorção de grupos químicos, como o COOH. Estes processos de funcionalização afetam as propriedades eletrônicas e a reatividade química dos CNT e podem ser de dois tipos: com interações covalentes, interações mais fortes, e interações não-covalentes, que são mais fracas (JORDANA, *et al.*, 2011).

Nanotubos de carbonos do tipo MWNT (parede múltipla), DWNT (parede dupla) e SWNT (parede simples) quando funcionalizados (por via de ligações covalentes ou não-covalentes) adquirem novas propriedades físico-químicas e têm sido usados os mais engenhosos mecanismos para produzir sistemas nanoestruturados com arquiteturas complexas e com funções altamente especializadas seguindo diversas vias.

Uma das áreas mais promissoras da utilização industrial dos nanotubos de carbono é na área dos nanocompósitos. Os nanotubos de carbono são usados como elementos de reforço e também como elementos fundamentais para a nova geração de tecidos têxteis, os chamados tecidos eletrônicos.

Uma das aplicações alternativa dos nanotubos funcionalizados é o desenvolvimento de sensores biológicos implantáveis no corpo humano, utilizado no monitoramento contínuo dos níveis de glucose no sangue. O biossensor explora a propriedade de fotoluminescência dos nanotubos semicondutores quando esses estão dispersos. Uma reação enzimática converte a glucose em gluconolactona cujo subproduto (peróxido de hidrogênio) interage com grupos $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ que estão anexados às paredes dos nanotubos. Os nanotubos são encapsulados numa microcápsula de vidro com uma capilaridade tal que permite a entrada da glucose e evita o contato com células do corpo. A potência do brilho do sensor, iluminado por laser no infravermelho, é diretamente relacionada com a concentração de glucose nos tecidos (JORDANA, *et al.*, 2011).

Os nanotubos de carbonos envoltos por DNA foram recentemente colocados no interior de células. Monitorando as propriedades ópticas demonstrou-se que é possível detectar concentrações em níveis moleculares de diversas substâncias. O DNA na presença de alguns íons (por exemplo Hg^+), (FILHO e FAGAN, 2007) sofre uma mudança na configuração, reduzindo a área que recobre o nanotubo. A consequência desse efeito é o decréscimo nas energias de emissão de radiação de cada nanotubo. Essa proposta de biossensor é muito promissora na área de biomarcadores. A principal vantagem desse sistema é o fato dos nanotubos apresentarem fluorescência no infravermelho próximo, onde a maioria dos tecidos celulares são transparentes (JORDANA, *et al.*, 2011), (FILHO e FAGAN, 2007).

Condutividade

A condutividade de um dado material é uma propriedade muito importante quando este é utilizado como componente de um dispositivo que envolve a circulação de carga, como por

exemplo, no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. A condutividade iônica (como o é o caso dos géis de HOI) pode ser influenciada por um elevado número de fatores, como a temperatura, pressão sobre a amostra, natureza dos eléctrodos e distância entre eléctrodos.

Um dos meios mais precisos e sofisticado de determinação da condutividade de um material é por via da utilização da técnica de espectroscopia de impedância. Esta técnica demonstra também a capacidade de determinar outros parâmetros elétricos como, por exemplo, a permissividade elétrica podendo ser aplicada na caracterização dos filmes dos géis de OIH preparados neste trabalho. O método aplicado neste trabalho envolve uma célula constituída por dois eléctrodos de ouro paralelos, entre os quais se coloca o material analisado. Estes eléctrodos apresentam a formas de discos com espessura reduzida (cerca de 200 μm) e um diâmetro de 10 mm, e os filmes analisados uma espessura de cerca de 1 mm conforme se apresenta na Figura 1.



Figura 1. Fotografia dos componentes do suporte de célula utilizada no estudo utilizado a técnica de espectroscopia de impedância

A técnica de espectroscopia de impedância consiste na aplicação de um potencial elétrico periódico de pequena intensidade e frequência variável, entre dois eléctrodos do sistema eletroquímico, sendo registrada a intensidade de corrente elétrica gerada. A análise é realizada num amplo espectro de frequências (numa gama entre kHz e mHz) e a resposta devido ao eletrólito e aos processos interfaciais (SILVA, *et al.*, 1996).

Se o potencial aplicado for uma onda sinusoidal representado por uma equação definida pela equação 1.

$$U(t) = U_0 \cos(\omega t) \quad (1)$$

onde, U_0 representa a amplitude do sinal e ω a sua frequência.

A resposta da intensidade obtida poderá ser representada por uma onda sinusoidal definida como:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \phi) \quad (2)$$

Onde, I_0 representa a amplitude do sinal de corrente e ϕ o desfasamento de fase existente entre os sinais de potencial aplicado e intensidade produzida.

A razão existente entre o potencial aplicado na célula e a intensidade de sinal produzido permite obter a impedância da célula (Z).

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} = \left(\frac{U_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t + \phi)} \right) \quad (3)$$

Por razões de simplificação esta função é apresentada segundo a equação (4) em que $|Z|$ representa o módulo de impedância e ω é proporcional á frequência da senóide do potencial elétrico aplicado.

$$Z(\omega) = |z|(\sin(\omega) - |z|j\cos(\omega)) \quad (4)$$

Após substituição de variáveis, esta função é transformada numa representação no plano complexo ($x, -jy$), de acordo com a equação (5).

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' \quad (5)$$

Onde: $Z' = \sin(\omega)$ e $Z'' = \cos(\omega)$

A análise do espectro de impedância obtido, para um dado sistema, é realizada utilizando um modelo físico exato que se designa circuito elétrico equivalente (JOANA, et al., 2003).

Da análise da equação (4) e (5) é possível verificar que a impedância $Z(\omega)$ é constituída por um eixo real e outro imaginário, obtendo assim um diagrama de *Nyquist*, como está representado no esquema da figura 2 (JOANA, et al., 2003).

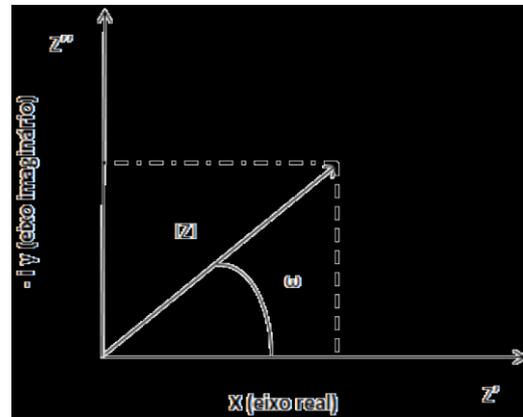


Figura 2. Representação da função impedância no plano complexo (representação de Argand, ou também designado por gráfico de *Nyquist*), (FIGUEIRA, et al., 2013).

Neste contexto, consideramos que o sistema eletroquímico pode ser descrito pelo modelo equivalente apresentado na figura 3. em que R representa a resistência da amostra de HOI estudado e C é a capacitância, proporcional à permissividade elétrica e a geometria da amostra.

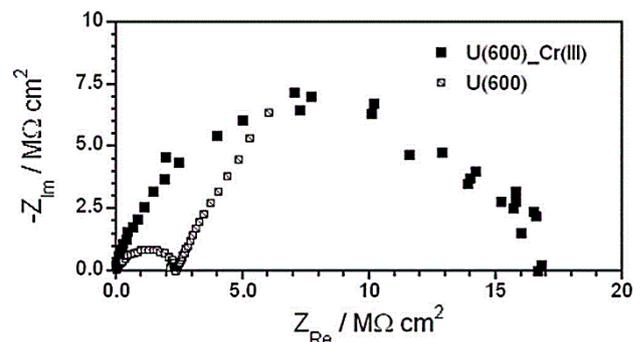
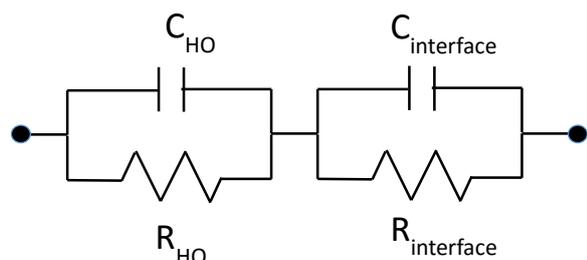


Figura 3. Modelo de circuito equivalente (superior) utilizado para descrever a resposta do espectro de impedância (diagrama de *Nyquist*) típico dos materiais estudados (FIGUEIRA, et al., 2013).



A condutividade da amostra analisada pode ser determinada a partir do valor de R_{HOI} , através da equação:

$$\sigma = \frac{1}{R_{HOI} A} l \quad (6)$$

Nesta expressão l representa a espessura do amostra do filme de HOI analisado e A é a área da secção transversal da amostra compreendida entre os dois eléctrodos de ouro e por isso dada pela expressão (7) em que d representa o diâmetro do disco de ouro (10 mm).

$$A = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad (7)$$

Por sua vez a permissividade elétrica (ϵ_{HOI}) da amostra de HOI é dada por:

$$\epsilon_{HOI} = \frac{C_{HOI} l}{\epsilon_0 A} \quad (8)$$

Nesta equação ϵ_0 representa a permissividade elétrica do vácuo $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m e os

termos l e A têm o mesmo significado que a equação (6).

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes

Os precursores utilizados na síntese das matrizes dos HOI sintetizados são apresentados na Tabela 2. Como se observa prepararam-se dois tipos de matrizes, designados por U (400) e U(600) sendo estas produzidos utilizando o mesmo precursor inorgânico (ICPTES) mas diferentes precursores orgânicos, respectivamente Jeffamine (400) e Jeffamine (600). As Jeffamine (D-400 e ED-600) foram previamente secas sob vácuo à temperatura ambiente, durante 30 minutos e com agitação. O ICPTES foi utilizado sem qualquer purificação prévia.

Na Tabela 1 são apresentadas as estruturas químicas e respectivas características dos cromenos utilizados para a preparação dos géis HOI dopados.

As soluções de ácido cítrico (0,4 e 0,22 mol L⁻¹) foram preparadas utilizando-se reagente da marca Sigma-Aldrich (98 %). As soluções de NH₃ (4,0 mol L⁻¹) utilizadas eram da marca Prolabo (35 %). O THF (Tetraidrofurano) utilizado (Sigma-Aldrich) apresentava-se com grau espectroscopicamente puro.

Tabela 2. Reagentes precursores utilizados na preparação dos xerogéis.

Denominação	Estrutura Química	Abreviatura	M (gmol ⁻¹)	$\rho^{25^\circ\text{C}}$ (g cm ⁻³)
3-Isocyanatopropyltriethoxysilane (C ₁₀ H ₂₁ NO ₄ Si)		ICPTES (Aldrich)	247.37	1.002
O, O'- Bis (2-aminopropyl) polypropyleneglycol 300.		Jeffamine D-400 (Fluka)	400	0.972
Poly (propylene glycol)-block-poly (ethylene glycol)-block-poly (propylene glycol) bis (2-amino- propyl ether)-600		Jeffamine ED-600 (Fluka)	600	1.035

Caracterização.

Na caracterização das propriedades dos materiais foram utilizadas diversas técnicas. A análise por espectroscopia de infravermelho foi realizada utilizando um espectrofotômetro FTIR, marca ABB, modelo FTLA2000. Amostras com geometria cilíndrica foram analisadas obtidos por prensagem de uma mistura de 2 mg de gel com 200 mg de KBr (previamente seco) utilizando-se um molde de prensagem (Specac, 13 mm de diâmetro).

A análise por espectroscopia de ultravioleta e visível foi realizada num espectrofotômetro marca Shimadzu, modelo UV-2501PC. As amostras líquidas (soluções de cromenos em THF) foram analisadas utilizando uma célula de quartzo com um percurso óptico de 10 mm. As análises de amostras de géis foram realizadas utilizando-se discos de 10 mm de diâmetro que foram recortados dos materiais obtidos utilizando um cortante apropriado (10 mm de diâmetro) e acondicionados em um suporte adequado.

A caracterização das propriedades elétricas dos géis, com vista à determinação da respectiva condutividade e permissividade elétrica foi realizada em discos de 10 mm de diâmetro recortados nas amostras de gel obtidas (à semelhança das amostras utilizadas para análise por UV-vis). As medições elétricas foram efetuadas utilizando uma célula de dois eletrodos, sendo a amostra colocada entre dois discos de ouro e fixado o conjunto no referido suporte em material cerâmico. As medições foram por sua vez realizadas utilizando a técnica de espectroscopia de impedância num potenciostato/galvanostato equipado com o módulo FRA2, marca Autolab, modelo PGSTAT30.

Síntese de híbridos orgânico-inorgânicos dopados com cromenos

A sequência das etapas envolvidas na preparação dos géis quer os dopados (com cromenos ou CNT funcionalizados) quer as matrizes puras. Numa fase inicial procedeu-se ao cálculo das quantidades necessárias de Jeffamine e de ICPTES necessários para reagirem e de modo a assegurar que a razão

estequiométrica entre estes dois precursores era de 1:2. Conhecidos o valor da massa de Jeffamine e o volume de ICPTES procedeu-se inicialmente à pesagem da massa de Jeffamine para um frasco que foi imediatamente fechado após a pesagem. Seguidamente adicionou-se, usando uma micropipeta, o volume pré-definido de ICPTES. Imediatamente a seguir colocou-se uma barra magnética e a tampa do frasco. Este foi colocado numa placa de agitação (SBS, 6 medições e deixado sob agitação constante durante 30 minutos. A adição dos agentes dopantes: os cromenos ou o CNT funcionalizados foi efetuada após esse tempo.

Na síntese dos géis dopados com cromenos adicionou-se ao meio reacional uma solução de 1,0 mg de cromeno dissolvido em 1,0 ml em etanol ou em THF (dependendo da solubilidade), que foram previamente colocadas em banho de ultrassom durante 3 minutos de modo a se assegurar a solubilização do cromeno. A mistura obtida foi mantida em agitação até homogeneização.

Como foi realizada a síntese dos géis utilizando diferentes catalisadores assim a fase de adição deste reagente ocorreu de modo distinto. Quando se utilizou ácido cítrico adicionou-se 5 ml de solução deste ácido, numa mistura de 50/50 água e etanol à mistura. Após um novo período de agitação a mistura final foi transferida para um molde de Teflon que foi tapado com parafilm e mantido à temperatura ambiente durante 3 dias para ocorrer a gelificação da mistura. Após isso foi mantido numa estufa (Memmert) 45 ° C e durante uma semana para a secagem do gel. Por um processo semelhante também se utilizou solução de NH₃ 13,6 mol L⁻¹ (35 %).

No outro processo de síntese a mistura obtida após a adição da solução de cromeno e do catalisador foi transferida para um molde de Teflon, que foi posteriormente colocado no interior de um compartimento fechado onde estava igualmente colocado um copo contendo amónia (a 35 % m/m). Após 2 dias observou-se que se tinha formado um gel e então procedeu-se à transferência do conjunto para a estufa e o gel foi seco usando as mesmas condições em que se realizou a secagem dos filmes preparados pelos processos antes indicados.

Por fim os filmes obtidos foram mantidos por um período de cerca de 7 dias num forno de secagem (Büchi) sob vácuo e à temperatura de 45 °C para se assegurar uma melhor remoção dos solventes voláteis. Após esta secagem os filmes foram armazenados em placas de petri de poliestireno.

Nesta etapa procedeu-se igualmente à síntese dos géis sem qualquer agente dopante seguindo-se para o efeito o mesmo processo que descrito anteriormente, excetuando a adição da solução do composto dopante.

Na(s) Figura(s) 4 apresentam-se fotografias dos filmes obtidos e na tabela 3 a 8 reúnem-se as informações sobre a quantidade de reagentes e catalisadores utilizados para a síntese dos filmes U(400) e U(600) dopados com os diferentes cromenos.

Como se observa os filmes obtidos têm a forma de disco com um diâmetro próximo de 3 cm, uma espessura variável (entre 3 e 10 mm) e um aspecto homogéneo e transparente.

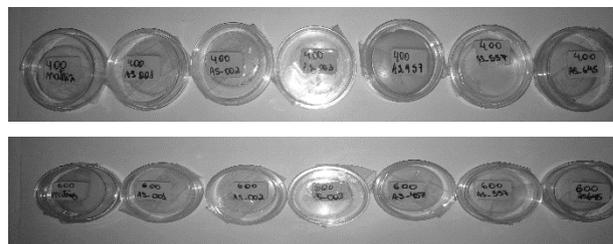


Figura 4. Imagem dos géis dopados com cromenos, baseados em Jeffamine (400) e (imagem superior) e Jeffamine (600) (imagem inferior).

Tabela 3. Composição dos géis de HOI baseados em Jeffamine (400), e utilizando como catalisador uma solução aquosa de ácido cítrico (Hcit) 0,22 mol L⁻¹.

Amostra	m _{Cromeno} / mg	V _{ICPTS} / µl	m _{Jeffamine} / mg	V _{Etanol} / µL	V _{HCit} / mL
Matriz-U(400)	0	988	807	700	200
M001-U(400)	1,1	988	809	700	200
M002-U(400)	1,0	988	803	700	200
M003-U(400)	1,4	988	815	700	200
M364-U(400)	1,1	988	805	700	00
M457-U(400)	1,2	988	808	700	200
M557-U(400)	1.3	988	801	700	200
M645-U(400)	1,4	988	813	700	200

Tabela 4. Composição dos géis de HOI baseados em Jeffamine (600) e utilizando como catalisador uma solução aquosa de ácido cítrico (HCit) 0,22 mol L⁻¹.

Amostra	m _{Cromeno} / mg	V _{ICPTS} / µl	m _{Jeffamine} / mg	V _{Etanol} / µL	V _{HCit} / mL
Matriz-U(600)		988	1215	700	200
M001-U(600)	1,5	988	1226	700	200
M002-U(600)	1,0	988	1231	700	200
M003-U(600)	1,0	988	1212	700	200
M364-U(600)	1,3	988	1215	700	200
M457-U(600)	1,1	988	1207	700	200
M557-U(600)	1,2	988	1246	700	200
M645-U(600)	1,0	988	1205	700	200

Tabela 5. Composição dos géis de HOI baseados em Jeffamine (400) e utilizando como catalisador uma solução aquosa de NH₃ 4,0 mol L⁻¹.

Amostra	m _{Cromeno} / mg	V _{ICPTS} / µl	m _{Jeffamine} / mg	V _{THF} / µL	V _{NH3} / mL
Matriz-U(400)		464	375	500	450
M001-U(400)	1,0	464	384	500	450
M002-U(400)	1,6	464	373	500	450
M003-U(400)	1,2	464	372	500	450
M364-U(400)	1,4	464	406	500	450
M457-U(400)	1,0	464	372	500	450
M557-U(400)	1,5	464	384	500	450
M645-U(400)	1,2	464	387	500	450

Tabela 6. Composição dos géis de HOI dopados baseados em Jeffamine (600) e utilizando como catalisador uma solução aquosa de NH_3 4,0 mol L^{-1} .

Amostra	m_{Cromeno} / mg	V_{ICPTS} / μl	m_{Jeffamin} / mg	V_{THF} / μL	V_{NH} / mL
Matriz-U(600)		464	582	500	450
M001-U(600)	1,2	464	558	500	450
M002-U(600)	1,1	464	561	500	450
M003-U(600)	1,4	464	554	500	450
M364-U(600)	1,1	464	554	500	450
M457-U(600)	1,3	464	561	500	450
M557-U(600)	1,0	464	572	500	450
M645-U(600)	1,0	464	562	500	450

Tabela 7. Composição dos géis de HOI baseados em Jeffamine (600) e utilizando como catalisador uma solução aquosa de ácido cítrico (HCit) 0,4 mol L^{-1} .

Amostra	m_{Cromeno} / mg	V_{ICPTS} / μl	$m_{\text{Jeffamine}}$ / mg	V_{THF} / μL	V_{HCit} / mL
Matriz-U(600)		464	590	1000	350
M001-U(600)	1,0	464	573	1000	350
M002-U(600)	1,0	464	581	1000	350
M003-U(600)	1,0	464	561	1000	350
M364-U(600)	1,0	464	572	1000	350
M457-U(600)	1,0	464	579	1000	350
M557-U(600)	1,0	464	586	1000	350
M645-U(600)	1,0	464	572	1000	350

Híbridos orgânicos-inorgânicos dopados CNT funcionalizados

Na preparação dos géis com nanotubos de carbono funcionalizados, seguiram-se as mesmas etapas que foram descritas na síntese dos géis dopados com cromenos. Neste caso o agente dopante apresentava-se na forma de uma suspensão em que a concentração de [CNT] era igual a 0,4 µg/mL. Neste caso prepararam-se filmes contendo diferentes quantidades adicionadas de suspensão de CNT, conforme se observa na(s) Tabelas(s) seguintes (9 a 13), prepararam-se vários materiais utilizando-se diferentes catalisadores.

Tabela 8. Composição dos géis de HOI dopados com CNT baseados em Jeffamine (400) e utilizando como catalisador uma solução aquosa de ácido cítrico (HCit) 0,4 mol L⁻¹.

Amostra	V _{CNT} / µL	V _{ICPTS} / µl	m _{Jeffamine} / mg	V _{Etanol} / µL	V _{HCit} / mL
CNT-U(400)-A	20	988	802	700	200
CNT-U(400)-B	50	988	819	700	200
CNT-U(400)-C	100	988	805	700	200
CNT-U(400)-D	200	988	815	700	200
CNT-U(400)-E	500	988	806	700	200
CNT-U(400)-F	1000	988	807	700	200

Tabela 9. Composição dos géis de HOI dopados com CNTs baseados em Jeffamine (600) e utilizando como catalisador uma solução aquosa de ácido cítrico (HCit) 0,4 mol L⁻¹.

Amostra	V _{CNT} / µL	V _{ICPTS} / µl	m _{Jeffamine} / mg	V _{Etanol} / µL	V _{HCit} / mL
CNT-U(600)-A	20	988	1204	700	200
CNT-U(600)-B	50	988	1254	700	200
CNT-U(600)-C	100	988	1201	700	200
CNT-U(600)-D	200	988	1213	700	200
CNT-U(600)-E	500	988	1241	700	200
CNT-U(600)-F	1000	988	1203	700	200

Tabela 10. Composição dos géis de HOI dopados com CNTs utilizando Jeffamine (400) e utilizando como catalisador uma solução de NH_3 4,0 mol L^{-1} .

Amostra	V_{CNT} / μL	V_{ICPTS} / μl	$m_{\text{Jeffamine}}$ / mg	V_{THF} / μL	V_{NH_3} / mL
CNT-U(400)-G	20	464	374	500	450
CNT-U(400)-H	50	464	379	500	450
CNT-U(400)-I	100	464	375	500	450
CNT-U(400)-J	200	464	384	500	450

Tabela 11. Composição dos géis de HOI dopados com CNTs utilizando Jeffamine (600) e utilizando como catalisador uma solução aquosa de NH_3 4,0 mol L^{-1} .

Amostra	V_{CNT} / μL	V_{ICPTS} / μl	$m_{\text{Jeffamine}}$ / mg	V_{THF} / μL	V_{NH_3} / mL
CNT-U(600)-G	20	464	589	500	450
CNT-U(600)-H	50	464	571	500	450
CNT-U(600)-I	100	464	565	500	450
CNT-U(600)-J	200	464	569	500	450

Tabela 12. Composição dos géis de HOI dopados com CNTs utilizando Jeffamine (600) e utilizando como catalisador uma solução aquosa de ácido cítrico (HCit) 0,4 mol L^{-1} .

Código da amostra	V_{CNT} / μL	V_{ICPTS} / μl	$m_{\text{Jeffamine}}$ / mg	V_{THF} / μL	V_{HCit} / mL
CNT-U(600)	20	464	584	1000	350
CNT-U(600)	50	464	589	1000	350
CNT-U(600)	100	464	570	1000	350
CNT-U(600)	200	464	575	1000	350

Nota: Na síntese destes materiais o catalisador foi previamente dissolvido em THF.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Híbridos orgânicos-inorgânicos dopados com cromenos

A técnica de infravermelho (FTIR) foi utilizada com a finalidade de caracterizar as amostras de

géis (HOI) dopados com cromenos, identificando-se os grupos funcionais que mais absorvem no infravermelho. Os espectros obtidos são representados nas figuras 4 a 6. Na(s) Tabela(s) 13, apresentam-se os números de ondas característicos de cada grupo funcional

conforme identificados nas referidas Figura(s) pelas letras (a) a (f).

Tabela 13. Identificação dos principais grupos funcionais presentes nos HOI dopados com cromenos e CNT.

Código	Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)
(a)	Amina (N-H)	3500 – 3000
(b)	Álcool (OH)	3000 – 2500
(c)	Alcano (C-H)	2950 – 2850
(d)	Alcino (C≡C) (alongamento)	2260 – 2100
(e)	Amida (C=O) (alongamento)	1690 – 1630
(f)	Aromaticos (C=C) (alongamento)	1700 – 1500

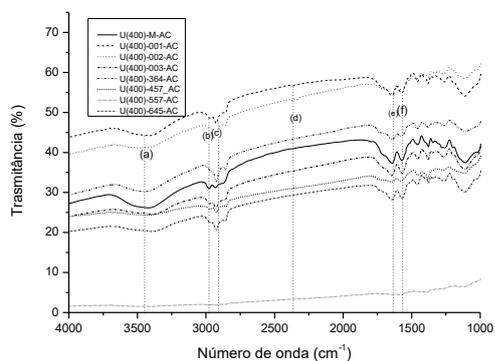


Figura 5. Espectro de infravermelho obtido das amostras dos géis (HIO) dopados com cromenos amostra representada pela(s) Tabela(s) 3, com a identificação das principais bandas de absorção.

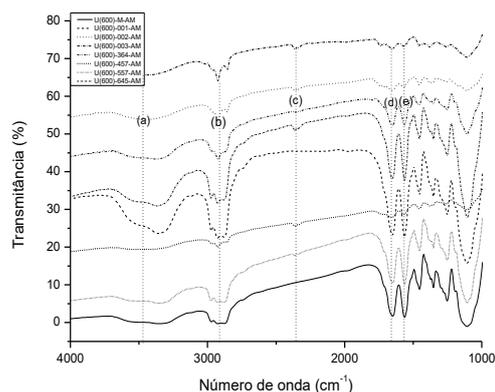


Figura 6. Espectro de infravermelho obtido das amostras dos géis (HIO) dopados com cromenos amostra representada pela(s) Tabela(s) 4, com a identificação das principais bandas de absorção.

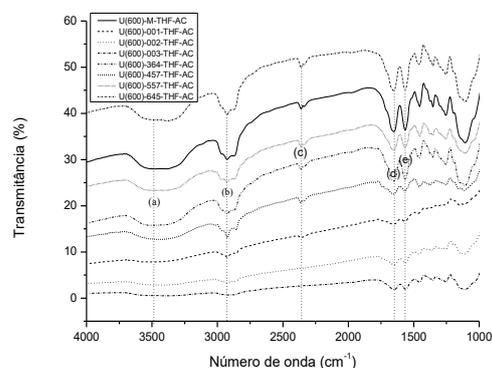


Figura 7. Espectro de infravermelho obtido das amostras dos géis (HIO) dopados com cromenos amostra representada pela(s) Tabela(s) 5, com a identificação das principais bandas de absorção.

Nas figuras de 8 a 10 são apresentados os espectros de absorção na gama do ultravioleta-visível obtidos para as amostras descritas na(s) Tabela(s) 3 a 7.

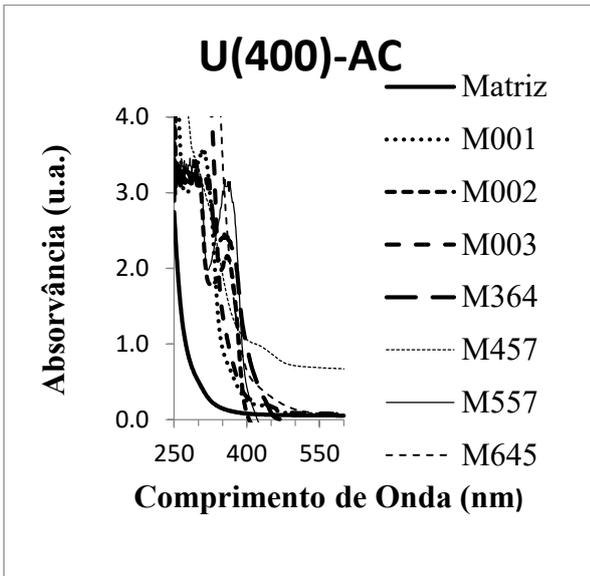


Figura 8. Espectro de absorção no ultravioleta-visível obtido das amostras dos géis (HIO) dopados com cromo amostra representada pela(s) Tabela(s) 4.

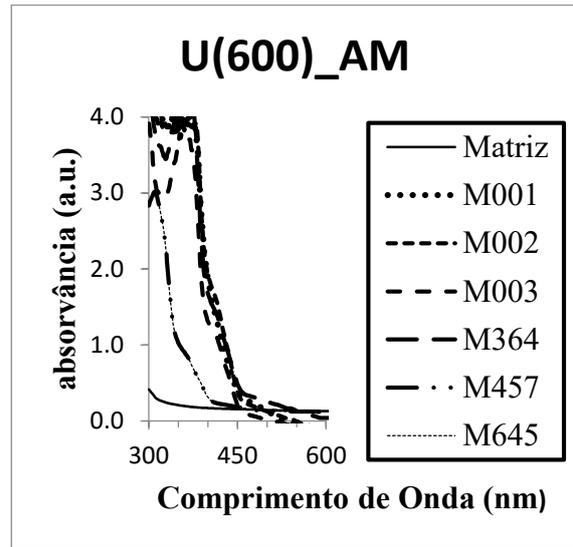


Figura 10. Espectro de absorção no ultravioleta-visível obtido das amostras dos géis (HIO) dopados com cromo amostra representada pela(s) Tabela(s) 6.

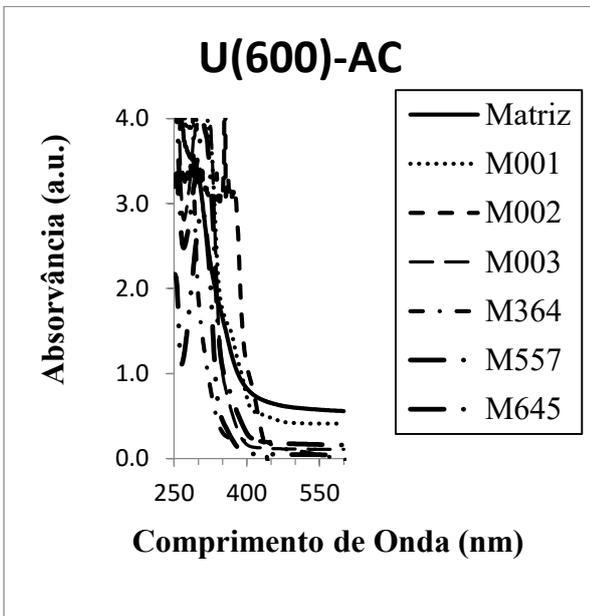


Figura 9. Espectro de absorção no ultravioleta-visível obtido das amostras dos géis (HIO) dopados com cromo amostra representada pela(s) Tabela(s) 5.

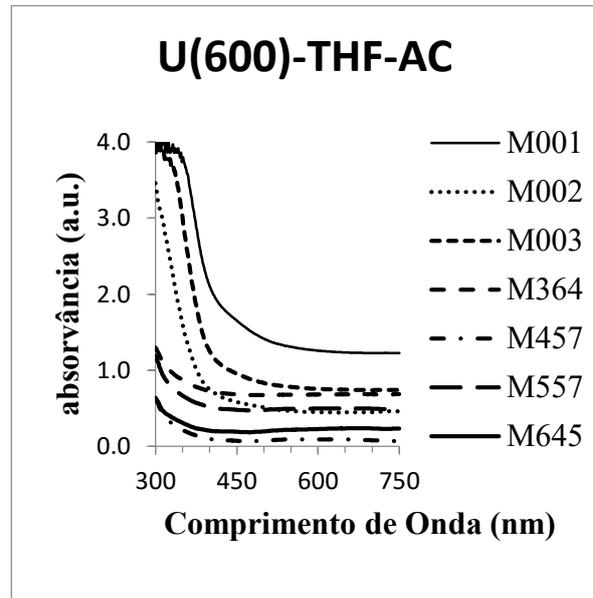


Figura 11. Espectro de absorção no ultravioleta-visível obtido das amostras dos géis (HIO) dopados com cromo amostra representada pela(s) Tabela(s) 7.

Um dado observado no espectro de ultravioleta- visível é que mesmo com a mudança de Jeffamine (400) ou (600), e catalisadores para as variadas concentrações de cromemos, todos absorveram no comprimento de onda de 300 a 450 (nm), dentro da faixa do visível.

Híbridos orgânicos-inorgânicos dopados CNT funcionalizados

A técnica de infravermelho (FTIR) foi utilizada com a finalidade de caracterizar as amostras de géis (HOI) dopados com CNT, identificando-se os grupos funcionais que mais absorvem no infravermelho.

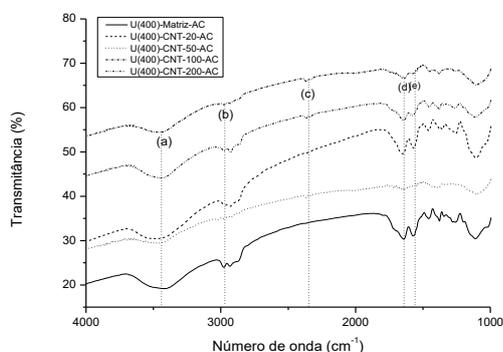


Figura 12. Espectro de infravermelho obtido das amostras dos géis (HOI) dopados com CNT amostra representada pela(s) Tabela(s) 8, com a identificação das principais bandas de absorção.

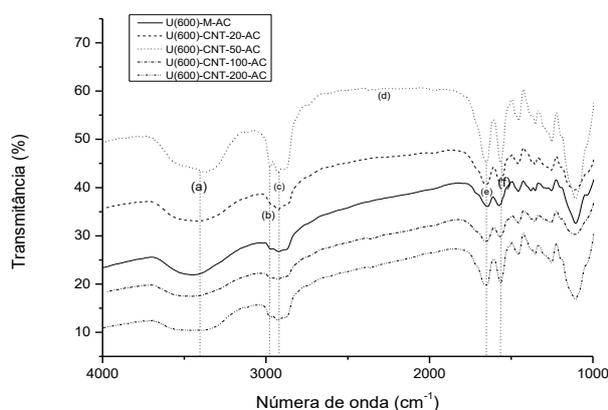


Figura 13. Espectro de infravermelho obtido das amostras dos géis (HIO) dopados com CNT da amostra representada pela Tabela 9, com a identificação das principais bandas de absorção

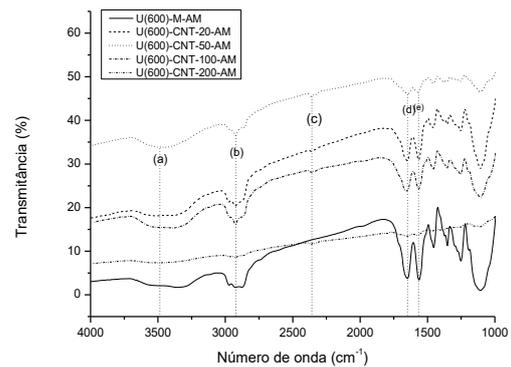


Figura 14. Espectro de infravermelho obtido das amostras dos géis (HIO) dopados com CNT amostra representada pela(s) Tabela(s) 10, com a identificação das principais bandas de absorção.

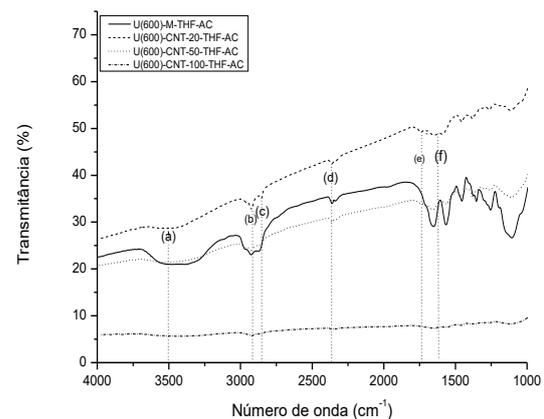


Figura 15. Espectro de infravermelho obtido das amostras dos géis (HIO) dopados com CNT amostra representada pela(s) Tabela(s) 11, com a identificação das principais bandas de absorção.

Na(s) Figura(s) 16 a 18 são apresentados os espectros de absorção na gama do ultravioleta- visível obtidos para as amostras descritas na(s) Tabela(s) 8 a 12.

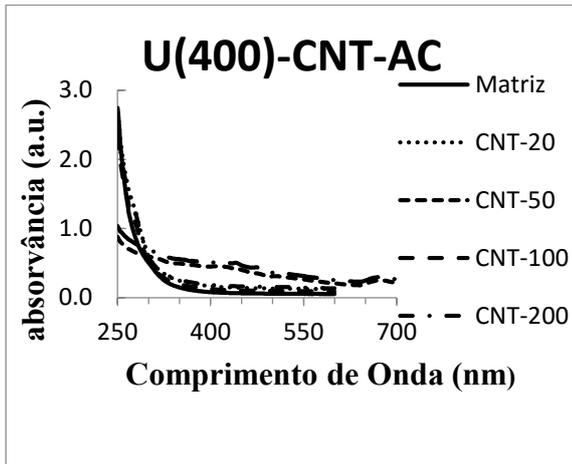


Figura 16. Espectro de absorção no ultravioleta-visível obtido das amostras dos géis (HIO) dopados com CNT das amostras representada pela(s) Tabela(s) 8.

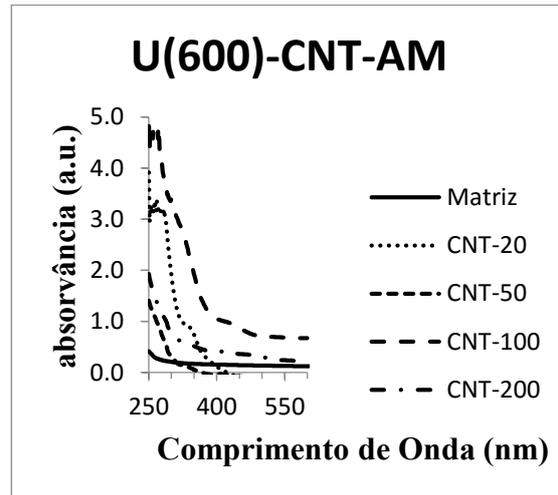


Figura 18. Espectro de absorção no ultravioleta-visível obtido das amostras dos géis (HIO) dopados com CNT das amostras representada pela(s) Tabela(s) 10.

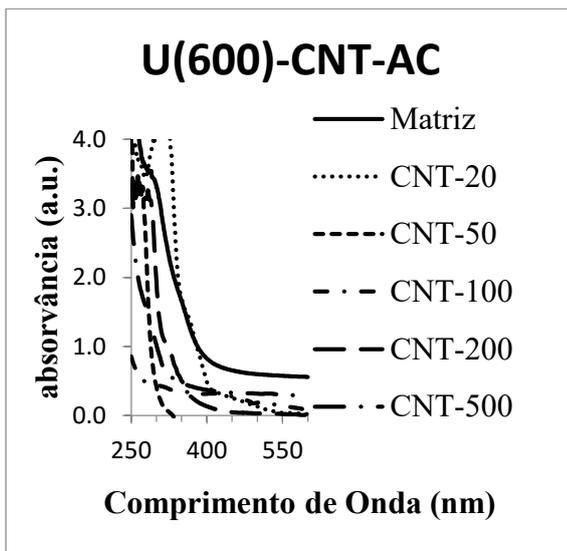


Figura 17. Espectro de absorção no ultravioleta-visível obtido das amostras dos géis (HIO) dopados com CNT das amostras representada pela(s) Tabela(s) 9.

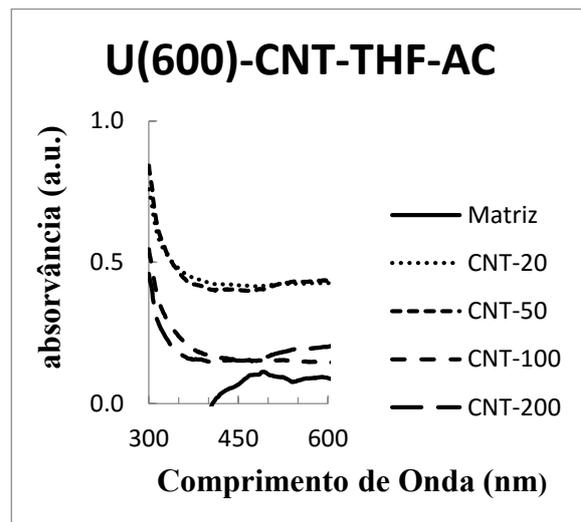


Figura 19. Espectro de absorção no ultravioleta-visível obtido das amostras dos géis (HIO) dopados com CNT das amostras representada pela(s) Tabela(s) 11.

O mesmo que observamos nos géis dopados com cromemos, foi observado nos géis dopados com CNT, a faixa de absorção no espectro de ultravioleta-visível, estava entre 300 a 450 (nm).

Os resultados obtidos para condutividade e permissividade elétrica dos HOI dopados com CNT utilizando a técnica de espectroscopia de

impedância são apresentados na(s) Figura(s) 20 e a 21.

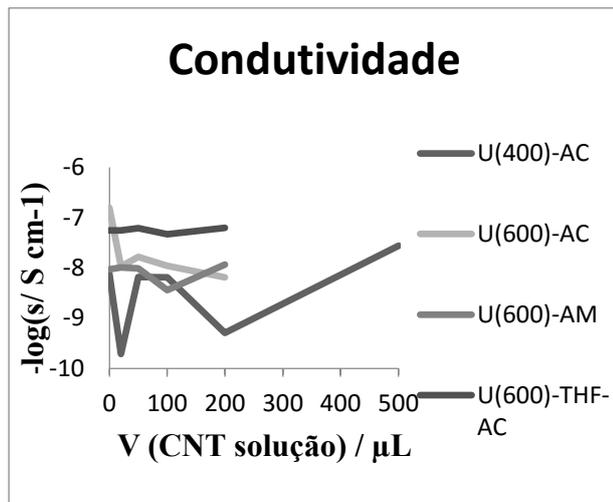


Figura 20. Variação da condutividade elétrica (iônica) dos filmes de HOI dopados com CNT em função do volume do CNT adicionados obtidos utilizando diferentes catalisadores conforme se apresenta na(s) Tabela(s) 8 a 12.

A variação da corrente em termos da concentração é uma medida do aparato experimental, na qual todas as medidas estudadas estão dentro da mesma faixa de ajuste.

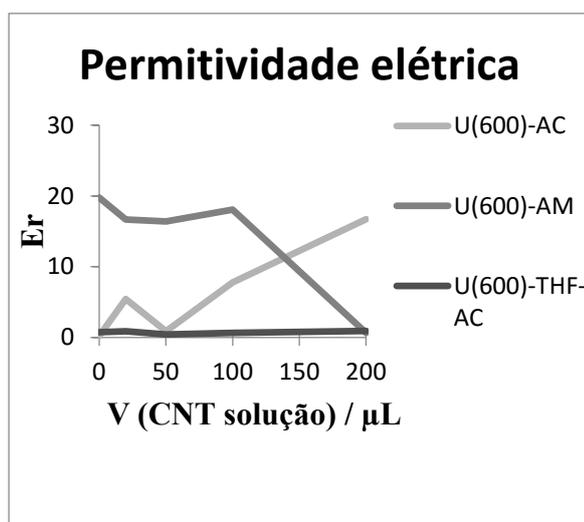


Figura 21. Variação da permissividade elétrica dos filmes de HOI dopados com CNT em função do volume do CNT adicionados obtidos utilizando diferentes catalisadores conforme se apresenta na(s) Tabela(s) 8 a 12.

Através das medidas de espectroscopia de impedância, pode-se observar a condutividade e permissividade elétricas dos filmes de HOI dopados com CNT. Na qual observa-se que esses filmes possuem propriedades dielétrica, por possuir baixa condutividade e alta permissividade elétrica.

CONCLUSÕES

A primeira conclusão que se retira deste trabalho foi à dificuldade observada na preparação de HOI baseados em Jeffamine 400 e dopados com cromenos, pois observou-se que alguns dos catalisadores utilizados não foram eficientes para a formação do xerogel no tempo que se dispôs. Os filmes de HOI baseados em Jeffamine 600 foram facilmente preparados. Os filmes obtidos apresentavam-se homogêneos e transparentes, sendo a sua coloração dominada pelos tons amarelos (no caso dos cromenos). Os filmes dopados com CNT eram translúcidos, tendo-se verificado que essa característica diminuía à medida que o volume de solução de CNT aumentava. Neste caso conseguiu-se preparar filmes baseados em Jeffamine 600 e somente para um dos catalisadores quando usado o Jeffamine 400.

Verificou-se que quando se adicionava ao sol volumes de solução de CNT funcionalizados iguais ou superiores a 500 µL durante o processo de gelificação, ocorria imediata formação de gel ainda dentro do vaso de reação o que impossibilitou a preparação de filmes para posteriores análises. Tal significa que os catalisadores utilizados não foram os mais adequados, o que exige que em futuros trabalhos se teste o uso de soluções desses catalisadores com menor concentração.

Da análise dos espectros de infravermelho verificou-se que não se registram grandes alterações para o vasto conjunto de amostras sintetizado utilizando os vários cromenos e catalisadores.

Os indícios de Jeffamine que não tenha reagido poderiam ser detectados da análise da banda de adsorção correspondente ao modo de alongamento do grupo amina (a) (3500 – 3000 cm⁻¹) associada aos grupos amins terminais da Jeffamine. Como os cromenos também

apresentam grupos funcionais amida, e como a sua concentração é baixa é provável que essa mesma banda observada nos espectros seja atribuída a esses compostos, pois ela é de baixa intensidade e varia de amostra para amostra mesmo quando utiliza o mesmo catalisador.

As outras bandas que são observadas e que correspondem aos grupos carboxílicos, alceno amidas e aromáticos, são também pouco intensos e devidos à presença dos cromenos.

Da análise dos espectros de absorvância dos HOI, dopados com cromenos, observou-se que regra geral a presença dos cromenos altera significativamente o espectro de absorção na gama abaixo dos 400 – 450 nm, e em certos casos observou-se um forte aumento da absorvância levando inclusive à saturação. Conclui-se que o limite de menor energia de radiação em que se observa essa alteração da absorvância depende em certa medida do catalisador usado, sendo mais visível nas amostras utilizando Jeffamine (600).

Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância da análise dos filmes de HOI dopados com CNT, mostraram que não foi possível determinar os valores de condutividade dos filmes contendo volumes de solução de CNT superiores ou iguais a 500 µL, pois ocorria imediata formação de gel ainda dentro do vaso de reação o que impossibilitou a preparação de filmes para posteriores análises.

Os resultados obtidos de condutividade demonstram que os filmes têm baixa condutividade iônica e esta depende muito do catalisador utilizado na síntese. Verifica-se que o filme de maior condutividade foi obtido usando uma solução de ácido cítrico em THF, sendo este baseado em Jeffamine 600. O uso de soluções aquosas de ácido cítrico ou amônia conduziu à obtenção de valores de condutividade mais baixos que os observados para esse conjunto de filmes.

Os valores de permissividade elétrica só foram obtidos para amostras usando os três catalisadores e Jeffamine 600. Observa-se que os filmes obtidos usando como catalisador a solução de ácido cítrico em THF apresenta valores de permissividades muito menores que os restantes. Esta diferença de comportamento

pode estar associada ao fato de os xerogéis obtidos usando as soluções aquosas conterem ainda uma quantidade significativa de água mesmo após o processo de secagem. Foram analisados no FTIR os géis usando-se como catalisador ácido cítrico em THF, porém não conseguimos identificar os grupos funcionais, pelo fato de haver água nos xerogéis.

Conclui-se que o processo de sol-gel permite obter materiais homogêneos com propriedades ópticas e elétricas que podem ser ajustadas conforme o tipo de substâncias dopantes sejam elas moléculas fotocromicas ou nanopartículas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a CAPES por ser a financiadora deste projeto. À Universidade do Minho juntamente com o Departamento de Química pelo espaço dado a pesquisa e a Universidade Tecnológica do Paraná.

REFERÊNCIAS

SANDRA, M. C. F. D. **Desenvolvimento de compósitos híbridos orgânicos e inorgânicos dopados com nanopartículas de ouro**. Tese (doutorado) - Universidade do Minho, 2013.

KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology. **Copyright John Wiley & Sons, Inc.**

PROENÇA, M. F.; COSTA, M. A simple and eco-friendly approach for the synthesis of 2-imino and 2-oxo-2H-chromene-3-carboxamides. **Green Chemistry**, v. 10, p. 1039 - 2013; 2008.

MANUEL, M. S. O. **Síntese e propriedades espectrocinéticas de 2H-cromenos derivados de carbazoles, de dibenzofuranos e de dibenzotiofenos**. Tese (doutorado) - Universidade de Trás-Os-Montes e Alto Douro Vila Real, 2002.

PROENÇA, M. F.; ARAÚJO, R. F.; PAIVA, M. C.; SILVA, C. J. R. The Diels- Alder Cycloaddition Reaction in the Fuctionalization

of Carbon Nanofibers. **J. Nanoscience and Technology**, v. 9, p. 6234-6238, 2009.

FERNADES, F. M.; ARAÚJO, R.; PROENÇA, M. F.; SILVA, C. J. R.; PAIVA, M. C. Functionalization of Carbon Nanofibers by a Diels-Alder Addition Reaction. **J. Nanoscience and Technology**, v. 7, p. 3514-3518, 2007.

ARAÚJO, R.; FERNADES, F. M.; PROENÇA, M. F.; SILVA, C. J. R. **Nanoscience and Technology**, v. 7, p. 3441-3445, 2007.

JORDANA, R. G. **Caracterização por Espectroscopia de Fotoelétrons de Nanotubos de Carbono Funcionalizados**. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

FILHO, A.G.S.; FAGAN, S.B. Funcionalização de Nanotubos de Carbono. **Quim. Nova**, v. 30, n. 7, 2007.

SILVA, C. J. R. **Preparação e caracterização de eletrólitos poliméricos**. Tese (doutorado) - Universidade do Minho, 1996.

JOANA, C. C. B.; SILVA, C. J. R. **Teste de comportamento de protetores de corrosão aço galvanizado baseados em compostos híbridos obtidos pelo método sol-gel, quando em contato com o betão**. Tese – (graduação) - Universidade do Minho, 2013.

FIGUEIRA, R. B.; SILVA, C. J. R.; PEREIRA, E. V.; SALTA, M. M. Ureasilicate hybrid coatings for corrosion protection of galvanized steel in cementitious media, **Jornal of Electrochemical Society**, v. 160 p. C467-C479, 2013.