

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
-UNESP-
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

**COMPOSTOS LUMINESCENTES EM MATRIZES MACROPOROSAS DE
SÍLICA OBTIDAS POR TRATAMENTO HIDROTÉRMICO A PARTIR DE
VIDRO PYREX®**

Fernando Aparecido Sigoli

Tese apresentada ao Instituto de
Química de Araraquara - UNESP, para
a obtenção do título de doutor em
Química.

Prof^a. Dr^a. Marian Rosaly Davolos
(Orientadora)

Prof. Dr. Miguel Jafelicci Junior
(Co-Orientador)

ARARAQUARA
2001

COMISSÃO EXAMINADORA

Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos - orientadora

-Instituto de Química de Araraquara - UNESP-

Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

-Universidade Federal do Paraná-

Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito

-Instituto de Química - USP- São Paulo-

Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

-Instituto de Química - USP- São Paulo-

Profa. Dra. Sandra Helena Pulcinelli

-Instituto de Química de Araraquara - UNESP-

19/07/2001

DADOS CURRICULARES

1. IDENTIFICAÇÃO.

NOME: Fernando Aparecido Sigoli
DATA DE NASCIMENTO: 04 de setembro de 1972
NACIONALIDADE: Brasileira
NATURALIDADE: Flórida Paulista, São Paulo
FILIAÇÃO: Nelson Sigoli e Maria Nilce Teixeira Sigoli
ENDEREÇO: Rua Miguel Petroni, 507, apto 21
Jardim Tabayaci, 13561-070
São Carlos, São Paulo

2. FORMAÇÃO.

2.1 Universitária .

2.1.1. Graduação.

Bacharel em Química, formado pelo Instituto de Química de Araraquara-UNESP em 1993.

2.1.1.1. Atividades Científicas com Bolsas e Auxílios.

a) Estágio realizado no Departamento de Físico-Química do Instituto de Química de Araraquara-UNESP.

Projeto: Diagramas de Fases

Período: março de 1991 a janeiro de 1992

Órgão Financiador: FUNDAP n° 2092

b) Estágio realizado no Departamento de Físico-Química do Instituto de Química de Araraquara-UNESP.

Projeto: Transformação de Fases na Liga Cu-Al-Ag

Período: fevereiro de 1992 a janeiro de 1993

Órgão Financiador: CNPq, processo n° 500587/ 91-4

c) Iniciação Científica realizado no Departamento de Físico-Química do Instituto de Química de Araraquara- UNESP.

Projeto: Estudo Cinético e Eletroquímico da Transformação de Fases na Liga Cu-Al-Ag.

Órgão Financiador: CNPq, processo n° 500587/ 91-4

2.1.2. Pós-graduação.

2.1.2.1. Mestrado.

Mestre em química inorgânica, grau obtido no Instituto de Química de Araraquara-UNESP em 28/08/97.

Título: Evolução morfológica de hidroxicarbonato e de óxido de zinco.

Órgão financiador: CNPq

2.1.2.2. Doutorado.

Doutor em química, grau obtido no Instituto de Química de Araraquara-UNESP, em 19 de julho de 2001.

Título: Compostos luminescentes em matrizes macroporosas de sílica obtidas por tratamento hidrotérmico a partir de vidro Pyrex®

Órgão financiador: FAPESP

2.1.2.3. Atividades de extensão.

2.1.2.3.1. Palestras em escolas de ensino médio.

Título: "Materiais Luminescentes"

Número de palestras apresentadas = 8

2.1.2.3.2. Curso na Universidade Federal de São Carlos - UFSCar.

Colaboração no curso "Materiais Luminescentes: dos precursores aos dispositivos" oferecido na XXI Escola de Verão em Química Orgânica e VI Escola de Verão em Química Inorgânica, no período de 12 a 16 de fevereiro de 2001, com apresentação dos seguintes tópicos: (i) Métodos de Estudos e Parâmetros e, (ii) Guias de Onda.

3. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NACIONAIS.

3.1. Sigoli, F.A., Benedete, A.V., Adorno, A.T., Beatrice, C.S., "*Estudo da Transformação de Fases na Liga Cu-Al-Ag (4,65% Ag - 12,63% Al)*". IV Congresso de Iniciação Científica da UNESP, realizado em agosto de 1992 em Araçatuba, SP.

3.2. Sigoli, F.A., Benedete, A.V., Adorno, A.T., Beatrice, C.S., "*Reação de Transformação de Fases no Estado Sólido*", 10º Encontro Regional de Química da Sociedade Brasileira de Química - regional Araraquara-Ribeirão Preto-São Carlos realizado no período de 19 a 21 de novembro de 1992 em Ribeirão Preto, SP.

3.3. Sigoli, F.A., Benedete, A.V., Adorno, A.T., Beatrice, C.S., "**Caracterização da liga Cu-Al-Ag (82,76% Cu - 12,63% Al)**". XI Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia, realizado no período de 15 a 18 de dezembro de **1992**, na Universidade de São Paulo-USP, São Carlos, SP (**apresentação oral**)

3.4. Sigoli, F.A., Benedete, A.V., Adorno, A.T., Beatrice, C.S., "**Estudo da Cinética da Transformação de Fases na Liga Cu-Al-Ag (85%Cu- 10% Al- 5% Ag)**". V Congresso de Iniciação Científica da UNESP, realizado em outubro de **1993** em Bauru, SP.

3.5 Sigoli, F.A., Stucchi, E.B., Davolos, M.R., Jafelicci, Jr. M., "**Morfologia de Hidroxicarbonato de Zinco. Efeito de Concentração e Tempo de Reação**", XIX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 1996. *Resumos...*São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, **1996**, 19, QI-108.

3.6. Sigoli, F.A., Stucchi, E.B., Davolos, M.R., Jafelicci, Jr. M., "**Influência da Cristalinidade na Termodecomposição Topotática de Hidroxicarbonato de Zinco**". XX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 1997. *Resumos...*São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, **1997**, 1, QI-085.

3.7. Sigoli, F.A., Davolos, M.R., Jafelicci, Jr. M., Santos, C.O.P., Gonçalves, M. C., "**Estudo das Características Macro e Micro Estruturais em Amostras de Óxido de Zinco**" XXI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 1998. *Resumos...*São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, **1998**, 1, QM-99.

3.8. Varanda, L.C., Jafelicci, Jr. M., Magnani R., Sigoli, F.A., "**Estudo Morfológico de Alumina pela Teoria da Constante Dielétrica Média e por Difração de Raios X**", XXI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 1998. *Resumos...*São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, **1998**, 1, QM-111.

3.9. Sigoli, F.A., Giotto M.V., Davolos, M.R., Jafelicci, Jr. M., "**Matrizes Porosas de Sílica Obtidas a Partir de Vidros Pyrex®**"XXII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 1999. *Resumos...*São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, **1999**, 1, QM-020. (**apresentação oral**)

3.10. Scatigno, A.C., Cabral, R.G.A., Sigoli, F.A., Frem, R.C.G., Davolos, M.R., "**Preparação de Dispositivos Luminescentes Através da Impregnação do Complexo $[Cu(\eta^2-BH_4)(dppe)]$ em Sílicas Porosas**" XXII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 1999. *Resumos...*São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, **1999**, 1, QM-121.

3.11. Sigoli, F.A., Pires, A.M., Davolos, M.R., Jafelicci, Jr. M., “*Obtenção de compostos luminescentes via precipitação homogênea in situ em matriz macroporosa de sílica*” XXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2000. *Resumos...*São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, **2000**, *1*, QM-124.

3.12. Lima, S.A.M., Sigoli, F.A., Davolos, M.R., “*Relação entre microdeformação e luminescência do óxido de zinco*” XXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2000. *Resumos...*São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, **2000**, *1*, QM-109.

3.13. Cabral, R.G.A., Sigoli, F.A., Frem, R.C.G., Davolos, M.R., “*Estudos de difratometria de raios X e de análise térmica de borohidreto-complexos de cobre (I), livres e impregnados em sílica porosa*” XXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2000. *Resumos...*São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, **2000**, *1*, QM-158.

3.14. Silva, C.F.B., Brito, H.F., Malta, O.L., Thompson, L.C., Brennessed, W.W., Sigoli, F.A., Davolos, M.R., “*Spectroscopy properties of europium β -diketonate complex with triphenylphosphine oxide as ligand*” X Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Florianópolis, 2000. Abstracts, **2000**, p.203.

3.15. Lima, S.A.M., Ferrari, W.C., Sigoli, F.A., Davolos, M.R., Jafelicci, Jr. M., “*Processo hidrotérmico na alteração da transparência de vidros schot[®]*” XXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2001. *Resumos...*São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, **2001**, QM-22.

3.16. Sigoli, F.A., Pires, A.M., Davolos, M.R., Jafelicci, Jr. M., “*Silicato de gadolínio dopado com európio (II) e (III) a partir de matriz macroporosa de sílica usada como suporte e reagente*” XXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2001. *Resumos...*São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, **2001**, QM-64.

4. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS INTERNACIONAIS

4.1. Sigoli, F.A., Davolos, M.R., Jafelicci, Jr. M., “*Morphological evolution of zinc oxide originating from zinc hydroxide carbonate*”. 12th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Saint-Malo, França **1997**. Abstracts P-B27

4.2. Sigoli, F.A., Davolos, M.R., Jafelicci, Jr. M., “*Morphological control and luminescence properties of zinc oxide*”. 9th International Conference on Modern Materials and Technologies - CIMTEC 98”.Florença, Itália, **1998**. Abstracts SX-P20

4.3. Sigoli, F.A., Feliciano, S., Davolos, M.R., Jafelicci, Jr. M. “*Glass surfacemodification by hydrothermal treatment*”, “3th Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials”, Bonito-MS, Brasil, **1998**, Abstracts PS 20.

4.4. Varanda, L.C., Jafelicci, Jr. M., Magnani R., Sigoli, F. A., Davolos, M. R., Marques R. F. C., Godoi, R. H. M., “Morphological study of alumina: a comparison between infrared spectroscopy and x-ray diffractometry”, 3th Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials”, Bonito-MS, Brasil, **1998**, Abstracts PS 16.

4.5. Sigoli, F.A., Kawano Y., Davolos, M.R., Jafelicci, Jr. M., “*Phase separation in pyrex glass by hydrothermal treatment: evidence from micro-raman spectroscopy*”. XII International symposium on non-oxide glasses and advanced materials. Florianópolis-SC, Brazil, **2000**, Extended Abstracts, D.17, p.301.

4.6. Lima, S.A.M., Sigoli, F.A., Jafelicci, Jr. M., Davolos, M.R., “*Correlation between luminescent properties and lattice defects on zinc oxide*” Second International Conference on Inorganic Materials. University of California - Santa Barabara, USA, **2000**. Abstracts P[48].

4.7. Sigoli, F.A., Brito, H.F., Jafelicci, Jr. M., Davolos, M.R., “*Luminescence of Eu(III) β -diketone complex on functionalized macroporous silica matrix*”. Second International Conference on Inorganic Materials. University of California - Santa Barabara, USA, **2000**. Abstracts P[25].

5. TRABALHOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS.

5.1. Sigoli, F.A., Davolos, M.R., Jafelicci, Jr. M., “*Morphological Evolution of Zinc Oxide Originating from Zinc Hydroxide Carbonate*”. Journal of Alloys and Compounds, **262-263** (1997) 292.

5.2. Sigoli, F.A., Davolos, M.R., Jafelicci, Jr. M., “*Morphological Control and Luminescence Properties of Zinc Oxide*”, Advances in Science and Technology, **27**, (1999) 45.

5.3. Varanda, L.C., Jafelicci, Jr. M., Magnani R., Sigoli, F. A., Davolos, M. R., Marques R. F. C., Godoi, R. H. M., “Morphological Study of Alumina: A Comparison Between Infrared Spectroscopy and X-ray Diffractometry” Journal Non-Crystalline Solids, **247** (1999) 227.

5.4. Sigoli, F.A., Pires, A.M., Stucchi, E.B., Davolos, M.R., Jafelicci, Jr. M., “*Morfologia e cristalinidade de hidroxicarbonato de zinco obtido via precipitação homogênea: influência dos ânions cloreto e nitrato*”. Química Nova, **23**[5] (2000) 627-631.

5.5. Sigoli, F.A., Kawano Y., Davolos, M.R., Jafelicci, Jr. M., *'Phase separation in pyrex glass by hydrothermal treatment: evidence from micro-raman spectroscopy'*. Journal of Non-Crystalline Solids, **284**[1-3] (2001) 49-54.

5.6. Sigoli, F.A., Davolos, M.R., Jafelicci, Jr. M., Paiva-Santos, C.O., *'Study of Crystallite size and strain as function of morphological evolution in zinc oxide powder obtained from hydroxycarbonate precursor'*. Powder Diffraction, **16**[3], setembro, 2001.

5.7. Lima, S.A.M., Sigoli, F.A., Jafelicci, Jr. M., Davolos, M.R., *'Correlation between luminescent properties and lattice defects on zinc oxide'* International Journal of Inorganic Materials, **no prelo.**

5.8. Sigoli, F.A., Brito, H.F., Jafelicci, Jr. M. Davolos, M.R., *'Luminescence of Eu(III) β -diketone complex on functionalized macroporous silica matrix'*. International Journal of Inorganic Materials, **no prelo.**

5.9. Sigoli, F.A., Feliciano, S., Giotto M.V. Davolos, M.R., Jafelicci, Jr. M., *'Silica Macroporous Matrix Obtained by Hydrothermal Treatment from Pyrex[®] Glass.* Journal American Ceramic Society, **submetido.**

5.10. Sigoli, F.A., Jafelicci, Jr. M, Davolos, M.R. *'Red and blue emissions of europium doped gadolinium silicates prepared from macroporous silica tubes'* Journal Alloys and Compounds, **submetido.**

5.11. Lima, S.A.M., Sigoli, F.A., Jafelicci, Jr. M., Davolos, M.R. *' Europium (III) containing zinc oxide from Pechini method'*. Journal Alloys and Compounds, **submetido.**

6. COLABORAÇÃO EM PROJETOS DE PESQUISA.

6.1. Influência de tratamentos térmicos nas características estruturais e ópticas de óxido de zinco obtido topotaticamente".

Iniciação científica apresentada ao IQ-UNESP em 1999.

Aluno: Sergio Antonio Marques de Lima.

Bolsa: FAPESP.

6.2. Luminescência de filmes finos de óxido de zinco contendo terras-raras.

Projeto de desenvolvimento de mestrado.

Aluno: Sergio Antonio Marques de Lima

Bolsa : FAPESP.

6.3. Filmes finos de compostos luminescentes em placas de vidro com superfície porosa.

Iniciação científica .

Aluno: William Cáceres Ferrari.

Bolsa: CNPq/PIBIC

7.PARTICIPAÇÃO EM ORGÃOS COLEGIADOS.

7.1.Membro titular do Conselho de Curso de Graduação do Instituto de Química de Araraquara-UNESP, em 1992. Representante discente do Curso de Bacharelado em Química.

7.2.Membro titular da congregação do Instituto de Química de Araraquara-UNESP, em 1993. Representante discente do Curso de Bacharelado em Química.

7.3.Presidente do Diretório Acadêmico "Prof Dr. Waldemar Saffioti" do Instituto de Química de Araraquara-UNESP, em 1993.

7.4.Membro titular da congregação do Instituto de Química de Araraquara-UNESP, em 1997. Representante discente do Curso de Pós-graduação em Química.

8. ASSOCIAÇÕES CIENTÍFICAS E CONSELHOS DE CLASSE.

8.1. Conselho de Química IV Região, número de registro - 04136597.

8.2. Associação Brasileira de Química (SBQ).

9. TÍTULOS HONORÍFICOS.

9.1.Certificado de Honra ao Mérito concedido pelo Instituto de Química de Araraquara-UNESP, por ter sido classificado como melhor aluno do Curso de Bacharelado em Química da turma de 1993.

9.2. Certificado concedido pela SBQ para o trabalho: "*Relação entre microdeformação e luminescência do óxido de zinco*" eleito como o melhor painel apresentado na seção de Química dos materiais, realizada durante a 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, em Poços de Caladas, MG, 2000.

10. ATIVIDADES PROFISSIONAIS.

10.1. Work-Lab Importação e Exportação de Equipamentos Científicos.

Endereço: Rua Álvaro Nunes, 150, São Paulo.

Atividade: Vendedor Químico

Período: Março à junho de 1994.

10.2. Agroquisa-Agroquímica Industrial Ltda (Grupo Boehringer Ingelheim)

Endereço: Rodovia Bauru -Jaú, Km 227- 2º Distrito Industrial de Bauru.

Atividade: Analista Químico.

Período: Junho de 1994 a fevereiro de 1995.

10.3. Estágio desenvolvido na Intelligent Optical Systems, INC.

Endereço: 2520W. 237th Street, Torrance, CA, USA

Período: Maio a novembro de 2000

À Deus, por simplesmente tudo...

*À meus pais, **Nelson** e **Nilce** pela vida, incentivo, compreensão e amor
que sempre transmitiram a mim.*

*À minhas irmãs, **Nanci** e **Cássia** pela convivência e apoio.*

*À minha avó, **Elisa** pelo imensurável amor e pela lição de vida que passa
a todos nós, seus descendentes.*

*Às meus sobrinhos, **Tales** e **Tainara**.*

*A minha esposa **Maura** por tudo que convivemos, aprendemos, conquistamos e, principalmente, pelo Amor, Carinho e Compreensão mútuos em nossa vida.*

A D. Vera e Sr Jordão pela compreensão, apoio e confiança durante estes anos.

*Aos mestres **Marian Rosaly Davolos, e Miguel Jafelicci Jr.**, meu imensurável*

***Obrigado** pelo convívio, amizade, dedicação, sinceridade,
compreensão, ética e esforço na busca de nossos objetivos. Por
transmitirem a nós, seus alunos, não somente as teorias, suposições e
avanços científicos, mas também por nos ensinar a construir os
alicerces da cidadania.*

Que Deus os ilumine sempre...

A todos os professores e pesquisadores brasileiros que se dedicam na formação de profissionais críticos e na busca de inovações que melhorem a qualidade de vida

A todos os BRASILEIROS que sonham com uma UNIVERSIDADE pública, gratuita e de qualidade. Que seus sonhos transformem-se em ferramentas para a construção de uma Universidade mais aberta, justa e ao alcance de todos...

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Edgard Mendoza pela colaboração e oportunidades oferecidas a mim durante o estágio nos EUA e ao Dr. Robert Lieberman pela autorização de complementação de bolsa concedida pela Intelligent Optical System, Inc, Torrance, CA, EUA.

Ao Professor Dr. Yoshio Kawano do IQ-USP-SP, pelo incentivo, sugestões, medidas e correções relacionadas a espectroscopia Raman com resolução espacial e, principalmente, pelo convívio sempre enriquecedor.

Aos Professores Drs. Hermi F. de Brito do IQ-USP-SP e Oscar L. Malta da Universidade Federal de Pernambuco, pelas sugestões e correções relacionadas a espectroscopia luminescência.

Ao Dr. Marcus Vinicius Giotto pela disponibilidade e interesse nas discussões referentes a ressonância magnética nuclear de sólidos.

Ao Professor Dr. Daniel Ugarte do Laboratório Nacional de Luz Síncroton, LNLS, pela disponibilidade e interesse nas discussões referentes as microscopias de transmissão e de varredura.

Aos Professores Drs. José Arana Varela e Sidney José Lima Ribeiro pela amizade e contribuições a este trabalho.

Ao Prof. Dr. Younes Messadeq, pela amizade e pela confiança depositada em minha pessoa.

Aos Professores Drs. Celso Santilli e Sandra Helena Pulcinelli, pelas medidas de fisissorção de nitrogênio e de RMN no IQ-UNESP, respectivamente.

Ao Prof. Dr. Mário Cilense por disponibilizar o laboratório de preparação de amostras para microscopias eletrônicas.

Ao Prof. Miguel Ruiz por todas suas contribuições na minha formação e por sua valiosa amizade. A você Miguel meu eterno agradecimento.

Às funcionárias do Laboratório de Materiais Luminescentes, Irene A. A. Costa e Angela Maria A. Lombardi, pelo empenho e colaboração.

À Fernanda C. S. Sahão e Irene A. A. Costa, pela execução dos espectros vibracionais de absorção na região do IV.

Aos funcionários Sebastião Anésio Dametto, pela execução da microscopia eletrônica de varredura no IQ-UNESP.

Aos funcionários Neide Aparecida Felício Perruti, Ione Aparecida Pecoraro Mello e Ricardo J. Giagio, pela obtenção dos difratogramas de raios X.

À funcionária e pós-graduanda Sílvia Helena Santagneli Benedicto, pela obtenção dos dados de análise química elementar e pelas medidas de RMN.

A Marli, Rose do postinho da FAPESP do IQ-UNESP por todas as colaborações prestadas a este projeto.

As funcionárias Izolina, Sandra e Vilma da Seção de Pós-Graduação.

Aos funcionários do Departamento de Química Geral e Inorgânica.

Aos funcionários da Biblioteca, por todos os serviços prestados e pela dedicação.

A bibliotecária Valéria Novele pela correção das referencias bibliográficas.

Ao funcionário Ademir dos Santos pelos experimentos de espectroscopia de absorção atômica.

A todo corpo docente, discente e funcionários do Instituto de Química de Araraquara, em especial aos do Depto. de Química Geral e Inorgânica.

Ao Paulo do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório de Luz Síncrotron.

Aos eternos amigos da salinha da pós graduação: Marquinho, Aninha, Édison, Andrea, Lígia, Luca, Sérgio Feliciano, Sérgio Scapari, Dileize, Rogéria, Katinha, Juliana Flor e Serginho Lima por tudo que me ensinaram.

Ao Casal Paula e Ivan pela oportunidade de convivência que me concederam e pela sincera amizade...

Aos amigos Henrique, Cícero, Meyer, e Wolney, Laudemir, Leila, Mirian, Dr. Godoi, Ana Flávia e Gabriel pelos grandes e inesquecíveis momentos que convivemos juntos.

A todos os alunos dos Grupos de Materiais Luminescentes e de Materiais Magnéticos.

A minha turma de graduação pelos inesquecíveis momentos de amizade, convivência, luta na política estudantil e aprendizado.

A saudade dos amigos Marcelo e Alex, "que Deus os tenha..."

Ao assessor deste projeto na FAPESP, muito obrigado pelas valiosas sugestões.

A Universidade Estadual Paulista - UNESP e ao Instituto de Química de Araraquara por toda minha formação acadêmica.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, pela oportunidade de uso de sua infra-estrutura.

À Fapesp pelo incentivo financeiro.

Ao Brasil e ao Estado de São Paulo.

Índice Analítico

Índice.....	i
Índice de figuras.....	iv
Índice de tabelas.....	x
Resumo.....	xi
Abstract.....	xiii

CAPÍTULO I: *Preparação e caracterização da matriz macroporosa de sílica a partir de vidro Pyrex®.*

Resumo.....	1
I.1. Introdução.....	2
I.1.1 Sólidos porosos.....	2
I.1.2. Separação de fases em vidros.....	6
I.1.3. Fluido supercrítico.....	10
I.2. Objetivos.....	14
I.3. Parte experimental.....	15
I.3.1 Preparação da matriz porosa.....	15
I.3.1.1. Tratamento hidrotérmico.....	15
I.3.1.2. Tratamentos térmicos.....	16
I.3.2. Caracterização da matriz.....	16
I.3.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) e espectroscopia de energia dispersiva de elétrons (EDS).....	16
I.3.2.2 Análise química de alumínio por absorção atômica.....	16
I.3.2.3 Análise química de boro por absorção atômica.....	16
I.3.2.4. Dilatometria.....	17
I.3.2.5. Difractometria de raios X (DRX).....	17
I.3.2.6. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).....	17
I.3.2.7. Espectroscopia Raman com resolução espacial.....	17
I.3.2.8. Porosimetria de mercúrio.....	17
I.3.2.9. Adsorção e dessorção de nitrogênio.....	18
I.3.2.10. Ressonância magnética nuclear (RMN).....	18
I.3.2.10.1 RMN de ²⁹ Si MAS e ²⁹ Si CPMAS.....	18
I.3.2.10.2. RMN de ²⁷ Al MAS.....	19
I.3.2.11. Análise termogravimétrica (TG).....	19
I.4. Resultados e discussão.....	20
I.4.1. Formação da matriz porosa.....	20
I.4.2. Caracterização da matriz.....	27
I.4.2.1. Topologia e composição.....	27
I.4.2.2. Porosimetria.....	30

I.4.2.3. Ressonância magnética nuclear de sólidos.....	39
I.5. Considerações finais	54
I.6. Referências bibliográficas	56

CAPÍTULO II: *Utilização da matriz porosa como suporte para complexos luminescentes.*

Resumo	60
II.1. Introdução	61
II.1.1. Dispositivos fotônicos moleculares.....	61
II.1.2. Propriedades espectrais dos íons terras-raras.....	64
II.1.3. Algumas características dos íons terras-raras.....	68
II.1.4. O campo ligante.....	70
II.1.5. Intensidades das transições 4f-4f.....	74
II.1.6. Tempo de vida do estado emissor.....	78
II.1.7. Transferência de energia entre ligantes orgânicos e íons terras-raras.....	81
II.1.8. Superfície da sílica e modificação de superfície.....	83
II.2. Objetivos	85
II.3. Parte experimental	86
II.3.1. Complexos luminescentes na matriz macroporosa de sílica.....	86
II.3.1.1. Impregnação do complexo diaquatris(tenoiltrifluoroacetato)europio(III), $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, na matriz macroporosa de sílica.....	86
II.3.1.2. Reação do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, na matriz macroporosa de sílica previamente silanizada.....	86
II.3.1.3. Preparação do complexo bis(trifenilfosfinóxido)tris(tenoiltrifluoroacetato)europio(III), $[Eu(tta)_3.(tppo)_2]$	87
II.3.1.4. Reação de troca das moléculas de água por trifenilfosfinóxido (tppo) no complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, ancorado na matriz.....	87
II.3.1.5. Impregnação do sol de metil-trimetoxissilano (MTMS) contendo o complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, na matriz macroporosa de sílica.....	87
II.3.2. Caracterização.....	88
II.3.2.1. Difractometria de raios X (DRX).....	88
II.3.2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).....	88
II.3.2.3. Espectroscopia Raman com resolução espacial.....	88
II.3.2.4. Espectroscopia de luminescência.....	88
II.3.2.5. Parâmetros de intensidade experimentais.....	89
II.3.2.6. Análise elementar.....	90
II.3.2.7. Análise termogravimétrica (TG).....	90
II.4. Resultados e discussão	91
II.4.1. Caracterização do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$	91
II.4.2. Caracterização do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, adsorvido na matriz macroporosa de sílica.....	96

II.4.3. Caracterização do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, "ancorado" na matriz macroporosa de sílica.....	105
II.4.4. Preparação e caracterização do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ e adsorvido na matriz.....	111
II.4.5. Impregnação do sol de metil-trimetoxissilano (MTMS) contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, na matriz macroporosa de sílica.....	124
II.4.6. Parâmetros de intensidade experimentais.....	129
II.5. Considerações finais	132
II.6. Referências bibliográficas	134

CAPÍTULO III: *Utilização da superfície da matriz macroporosa como reagente na preparação de silicatos luminescentes.*

Resumo	138
III.1. Introdução	139
III.1.1. Óxido de gadolínio.....	139
III.1.2. Silicatos de terras-raras.....	141
III.1.2.1. Estruturas contendo SiO_4 isolados.....	142
III.1.2.2. Compostos do tipo $1\text{TR}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$	142
III.1.2.3. Compostos do tipo oxi-ortossilicatos $7\text{TR}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$	146
III.1.2.4. Estruturas contendo grupos Si_2O_7 isolados.....	149
III.1.2.5. Métodos de preparação.....	151
III.2. Objetivos	152
III.3. Parte experimental	152
III.3.1. Precipitação do hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio a 5%.....	152
III.3.2. Preparação de silicatos de gadolínio dopados com európio na superfície da matriz porosa.....	152
III.3.3. Caracterização.....	153
III.3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	153
III.3.3.2. Difratomia de raios X.....	153
III.3.3.3. Espectroscopia de luminescência.....	153
III.4. Resultados e discussão	154
III.4.1. Sistema matriz - hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio(III).....	154
III.4.2. Sistema matriz - óxido de gadolínio dopado com európio(III).....	158
III.4.3. Silicato de gadolínio dopado com európio(III).....	162
III.4.4. Silicato de gadolínio dopado com európio(II).....	169
III.5. Considerações finais	171
III.6. Referências bibliográficas	172

CAPÍTULO IV: <i>Conclusões e perspectivas</i>	175
--	-----

ANEXO I	179
----------------------	-----

Índice de Figuras

CAPÍTULO I: *Preparação e caracterização da matriz macroporosa de sílica a partir de vidro Pyrex®.*

Figura I.1: Representação de diferentes tipos de poros de um material. Adaptado de (ROUQUÉROL, et al., 1994).....	3
Figura I.2: Representação da zeólita A.....	4
Figura I.3: Diminuição da temperatura de transição vítrea (T _g) em vidros silicatos em função da quantidade de água. Adaptada de TOMOZAWA, et al., 1983.....	8
Figura I.4: Diagrama pressão temperatura da água em função do grau de preenchimento da autoclave (RABENAU, 1985).....	11
Figura I.5: Diagrama temperatura-densidade da água em diversas pressões, (RABENAU, 1985).....	12
Figura I.6: Variação da constante dielétrica da água em função da temperatura e pressão (RABENAU, 1985).....	14
Figura I.7: Autoclave LECO® TEM-PRES 150RB.....	15
Figura I.8: Foto (a) tubo de vidro Pyrex®, (b, c, d) matriz porosa.....	20
Figura I.9: Espectros de absorção na região do infravermelho: (a) vidro, (b) resíduo do tratamento hidrotérmico e, (c) matriz porosa obtida via tratamento hidrotérmico.....	21
Figura I.10: Diferentes grupos silanóis existentes na superfície da sílica: (a) grupo livre, Si-O-H em 3747 cm ⁻¹ , (b) grupo estruturado, Si-O-H em 3660 cm ⁻¹ , com uma molécula de água adsorvida e, (c) dois grupos silanóis ligados a um átomo de silício.....	22
Figura I.11: Difrátogramas de raios X: (a) matriz porosa obtida por tratamento hidrotérmico, (b) resíduo do tratamento hidrotérmico e, (c) vidro Pyrex.....	23
Figura I.12: (a) foto da matriz contendo fase vítrea remanescente, (b) microscopia eletrônica de varredura da matriz. Região 1: fase vítrea remanescente, região 2: matriz porosa e região 3: interface matriz-fase vítrea.....	24
Figura I.13: Foto obtida a partir do microscópio acoplado ao espectrômetro Raman (1) fase porosa, região 2 da Figura I.12.b, (2) fase vítrea remanescente, região 2 da Figura I.12.b e, (3) interface entre as fases, região 3 da Figura I.12.b. Os círculos mostram onde o Laser foi posicionado sobre a amostra para a obtenção dos espectros.....	24
Figura I.14: Espectros Raman pontuais: (a) borato de sódio, utilizado como referência, (b) matriz porosa, região 1 da Figura I.13, (c) fase vítrea remanescente, região 2 da Figura I.13, e (d) interface entre a fase vítrea - matriz porosa, região 3 da Figura I.13.....	25
Figura I.15: Microscopias da interface ilustrando a fase segregada, possivelmente composta por borato de sódio: (a) microscopia eletrônica de varredura, utilizando elétrons retro-espalhados e, (b) microscopia eletrônica de transmissão.....	27
Figura I.16: Diferentes estágios de transformação de fases: (a) decomposição spinodal e, (b) nucleação e crescimento. Adaptado de GUTZOW, et al., 1995.....	27

Figura I. 17: Micrografias da superfície dos discos da matriz porosa de sílica obtida por tratamento hidrotérmico, utilizando-se água como solvente: (a) x1000 e (b) x2000.....	28
Figura I.18: Energia dispersiva de elétrons, EDS, da matriz porosa de sílica obtida por tratamento hidrotérmico.....	29
Figura I.19: Mapeamento seletivo de alumínio por microscopia eletrônica de varredura.....	30
Figura I.20: Resultados de porosimetria de mercúrio da matriz obtida via tratamento hidrotérmico: (a) distribuição de tamanho de poros e, (b) distribuição de área superficial em função do diâmetro de poros.....	32
Figura I.21: Tipos de isotermas de equilíbrio de adsorção. Adaptado de SING et al., 1985.....	35
Figura I.22: Tipos de histerese. Adaptado de SING, et al., 1985.....	36
Figura I.23:Dados de porosimetria obtidos por adsorção-dessorção de nitrogênio: (a) isotermas de adsorção-dessorção e distribuição de tamanho de poros calculado pelo método Barret-Joyner-Halenda (B.J.H.), (b) a partir dos dados de adsorsão e (c) a partir dos dados de dessorção.....	38
Figura I.24: Campo dipolar magnético no núcleo de ^{13}C produzido pelo núcleo ^1H . Adaptado de GIOTTO, 1997.....	39
Figura I.25: Linhas de ressonância correspondentes aos deslocamentos químicos isotrópicos dos núcleos 1 e 2 Adaptado de GIOTTO, 1997.....	41
Figura I.26: Espectro de um pó com interação quadrupolar. Adaptado de GIOTTO, 1997.....	42
Figura I.27: Espectro de RMN de ^{29}Si da Kaolinita (caulim) (a) ^{29}Si MAS e (b) ^1H - ^{29}Si CPMAS.....	42
Figura I.28: Espectro de RMN de ^{29}Si MAS da matriz porosa de sílica obtida via tratamento hidrotérmico.....	43
Figura I. 29: Espectro de RMN de $\{^1\text{H} - ^{29}\text{Si}\}$ CPMAS da matriz porosa de sílica com diferentes tempos de contato, t_c de 1 a 3 ms.....	44
Figura I.30: Espectro de RMN de ^{27}Al MAS da matriz porosa de sílica.....	46
Figura I.31: Análise termogravimétrica da matriz de sílica obtida hidrotermicamente na forma de pó.....	47
Figura I.32: Análise dilatométrica da matriz obtida por tratamento hidrotérmico.....	48
Figura I.33: Representação esquemática da reação de condensação entre os grupos silanóis e a consolidação de micro e mesoporos devido a reação entre os grupos siloxanos, adaptada de ELMER, 1983	49
Figura I.34: Espectros de absorção na região do infravermelho das matrizes em função da temperatura de tratamento térmico sob fluxo de argônio: (a) sem tratamento, (b) $600^\circ\text{C}/2\text{h}$, (c) $950^\circ\text{C}/2\text{h}$, (d) $1150^\circ\text{C}/2\text{h}$ e, (e) $1350^\circ\text{C}/2\text{h}$	50
Figura I.35: Micrografias das matrizes em função da temperatura de tratamento térmico sob fluxo de argônio: (a) $600^\circ\text{C}/2\text{h}$, (b) $950^\circ\text{C}/2\text{h}$, (c) $1150^\circ\text{C}/2\text{h}$, (d) $1350^\circ\text{C}/2\text{h}$	51
Figura I.36: Difratogramas de raios X da matriz em função da temperatura de tratamento térmico sob fluxo de argônio: (a) $600^\circ\text{C}/2\text{h}$, (b) $950^\circ\text{C}/2\text{h}$, (c) $1150^\circ\text{C}/2\text{h}$ e, (d) $1350^\circ\text{C}/2\text{h}$	51
Figura I.37: Estrutura da α -cristobalita nas três projeções. Os átomos acima em unidades de (a) c/1000, (b) a/1000, (c) (a + b)/100. Adaptada de HYDE, 1989.....	52
Figura I.38: Espectro de RMN de ^{29}Si MAS da matriz porosa de sílica desidratada.....	53
Figura I.39: Espectro de RMN de ^{27}Al MAS da matriz porosa de sílica tratada à 950°C	54

CAPÍTULO II: Utilização da matriz porosa como suporte para complexos luminescentes.

Figura II.1: Dispositivo fotoquímico molecular, ilustrando o processo fotoquímico de transferência de energia (TE) pela associação de duas unidades complementares. Adaptado de LEHN, 1990.....	62
Figura II.2: Estrutura criptato contendo o íon európio(III), efeito antena e proteção ao íon.....	63
Figura II.3: Diagrama de níveis de energia dos íons terras-raras(III) em matriz de LaF ₃	65
Figura II.4: Diagrama esquemático de níveis de energia para três tipos de complexos de terras-raras.....	67
Figura II.5: Representação esquemática e ordem de grandeza dos efeitos das interações interatômicas e das interações de campo ligante sobre a configuração 4f ^N do íon Eu(III), adaptado BUNZLI, et al., 1989.....	73
Figura II.6: Representação do acoplamento dinâmico (Malta, 1999).....	77
Figura II.7: Esquema dos processos de transferência de energia entre ligante e o íon európio(III)	80
Figura II.8: Diagrama esquemático de níveis de energia mostrando os possíveis processos de transferência de energia em composto de coordenação de terra-rara.....	82
Figura II.9: Tipos de grupos na superfície da sílica: (A) vicinal hidratado, (B) vicinal anidro, (C) siloxano, (D) superfície hidroxilada, (E) isolado, (F) e (G) provavelmente não existem em superfícies desidratadas.....	83
Figura II.10: Esquema de reação de silanização da superfície da sílica, a qual ocorre em refluxo na temperatura de ebulição do tolueno, sob fluxo de gás inerte.....	84
Figura II.11: Difratoograma de raios X do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂].....	91
Figura II. 12: Antiprisma-quadrado dos átomos de oxigênios ligados ao átomo de európio.....	92
Figura II.13: Molécula do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] em perspectiva. Os átomos de hidrogênio não estão representados. Adaptado de WHITE, 1976.....	92
Figura II.14: Espectro de excitação do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] com comprimento de onda de emissão fixado em 611nm.....	93
Figura II.15: Espectros de emissão à temperatura ambiente do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] em diferentes energias de excitação.....	94
Figura II.16: Diagrama dos níveis de energia do ligante e do európio(III) no complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂].....	94
Figura II.17: Decaimento de emissão relativa a transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ com excitação em 370 nm, (a) curva de decaimento ajustada a uma exponencial de primeira ordem, (b) curva de decaimento linearizada pela aplicação do logaritmo neperiano no eixo de intensidade.....	95
Figura II.18: Espectros de absorção na região do infravermelho, (a) [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] (b) matriz impregnada com o complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂].....	96
Figura II.19: Espectro Raman da matriz macroporosa de sílica.....	97
Figura II.20: Espectros Raman na região de baixa frequência, (a) do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂], (b) do complexo adsorvido na matriz de sílica.....	98
Figura II.21: Ressonância do anel quelato para os complexos metálicos com β-dicetonas.....	99
Figura II.22: Espectro de excitação do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] adsorvido na matriz, com emissão fixada em 611 nm. No detalhe a transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	100
Figura II.23: Espectros de emissão, obtidos a temperatura ambiente, do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] adsorvido na matriz obtidos em diferentes energias de excitação.....	100

Figura II.24: (a) Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ adsorvido na matriz, obtido a 77 K com excitação em 360 nm, (b) espectro ampliado na região da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	101
Figura II.25: Curvas de decaimento de emissão da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ adsorvido na matriz obtidas em diferentes temperaturas com excitação em 360 nm, (a) 298 K e (b) 77K.....	103
Figura II.26: Diagrama dos níveis de energia do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ mostrando simplificadamente alguns mecanismos para o processo de transferência de energia. As setas pontilhadas indicam transferências de energia não-radiativas sendo que as que contem setas duplas indicam processos de transferência e retro-transferência e a que possui flecha simples indica apenas o processo de transferência de energia.....	104
Figura II.27: Espectros vibracionais na região do IV da matriz silanizada e do CPMS.....	105
Figura II.28: Espectro de RMN de $\{^1\text{H} - ^{29}\text{Si}\}$ CPMAS da matriz silanizada com tempo de contato de 1 ms.....	106
Figura II.29: Possível reação de silanização da superfície da matriz. Na Figura estão representados grupos etoxi porém na reação realizada empregou-se grupos metoxi. Adaptado de SUTRA, et al., 1999.....	106
Figura II.30: Espectro de excitação à temperatura ambiente do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ "ancorado" na matriz, com comprimento de onda de emissão em 611 nm. No detalhe a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	107
Figura II.31: Espectros de emissão à temperatura ambiente do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ "ancorado" na matriz em diferentes comprimentos de onda de excitação.....	108
Figura II.32: (a) Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ "ancorado" na matriz, obtido à temperatura do nitrogênio líquido com excitação em 360 nm, (b) espectro ampliado na região da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	109
Figura II.33: Espectros de emissão à temperatura do nitrogênio líquido na região da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	109
Figura II.34: Curvas de decaimento de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ "ancorado" na matriz monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com excitação em 360 nm e emissão em 611 nm, (a) 298 K e (b) 77K.....	110
Figura II.35: Análise termogravimétrica (TG e DTA) do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	111
Figura II.36: Análise termogravimétrica (TG e DTA) do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$	112
Figura II.37: Espectros no infravermelho, (a) tppo, (b) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (c) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$	113
Figura II.38: Espectros Raman, (a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (b) tppo e (c) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$	114
Figura II.39: Difrátograma de raios X do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$	116
Figura II.40: Estrutura molecular do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$. Adaptada de BRITO, et al., 2000.....	116
Figura II.41: Espectros de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$. com emissão fixada em 614 nm, (a) puro e (b) "ancorado" na matriz.....	117
Figura II.42: Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ com excitação em 360 nm, (a) puro e (b) "ancorado" na matriz.....	118
Figura II.43: Espectros de emissão, obtidos à 298 K, do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ "ancorado" na matriz em diferentes energias de excitação.....	119
Figura II.44: Espectro de emissão, obtidos à 77 K, do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ "ancorado" na matriz com excitação em 360 nm.....	119
Figura II.45: Espectros de emissão na região da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ obtidos à temperatura do nitrogênio líquido, evidenciando a presença de uma distribuição de sítios de simetria.....	120
Figura II.46: Espectros de emissão à temperatura ambiente dos complexos ancorados na matriz, (a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$	121

Figura II.47: Curva de decaimento de emissão, obtida à 298 K, do complexo [Eu(tta) ₃ (tppo) ₂] monitorando a transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ com excitação em 380 nm e emissão em 614 nm.....	122
Figura II.48: Curva de decaimento de emissão, obtida à 298 K, do complexo [Eu(tta) ₃ (tppo) ₂] "ancorado" na matriz monitorando a transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ com excitação em 360 nm e emissão em 614 nm.....	122
Figura II.49: Curva de decaimento de emissão, obtida à 77 K do complexo [Eu(tta) ₃ (tppo) ₂] "ancorado" na matriz monitorando a transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ com excitação em 360 nm e emissão em 614 nm.....	122
Figura II.50: Diagrama dos níveis de energia do complexo [Eu(tta) ₃ (tppo) ₂] mostrando simplifcadamente alguns mecanismos para o processo de transferência de energia. As setas pontilhadas indicam transferências de energia não-radiativas sendo que as que contem setas duplas indicam processos de transferência e retro-transferência e a que possui flecha simples indica apenas o processo de transferência de energia.....	124
Figura II.51: Espectro de excitação à temperatura ambiente da matriz contendo o complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] dissolvido no sol de MTMS.....	125
Figura II.52: Espectro de emissão à temperatura ambiente da matriz contendo o complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] dissolvido no sol de MTMS.....	126
Figura II.53: (a) espectro de emissão, obtido à 77 K, do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] dissolvido no sol de MTMS com excitação em 360 nm, (b) espectro ampliado na região da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	126
Figura II.54: Curva de decaimento de emissão do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] dissolvido no sol de MTMS, com excitação em 360 nm e emissão em 611 nm.....	127
Figura II.55: Espectros de emissão de filmes contendo o complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂].....	128

CAPÍTULO III: Utilização da superfície da matriz macroporosa como reagente na preparação de silicatos luminescentes.

Figura III.1: Diagrama de fases para sesquióxidos de terras-raras. A: fase hexagonal, B: fase monoclinica, e C: fase cúbica. Adaptado de HAIRE, et al., 1994.....	139
Figura III.2: Representações das estruturas dos óxidos de terras-raras, (a) hexagonal tipo-A, (b) monoclinica tipo B e (c) cúbica tipo-C. Adaptado de HAIRE, et al., 1994.....	140
Figura III.3: Distâncias inter-atômicas e ângulos no Gd ₂ (SiO ₄)O Tipo A. Adaptado de FELSCHE, 1973.....	143
Figura III.4: Distâncias inter-atômicas e ângulos no Yb ₂ (SiO ₄)O Tipo B. Adaptado de FELSCHE, 1973.....	144
Figura III.5: Estrutura cristalina do Gd ₂ (SiO ₄)O Tipo A. Adaptado de FELSCHE, 1973.....	145
Figura III.6: Estrutura cristalina do Yb ₂ (SiO ₄)O Tipo B. Adaptada de FELSCHE, 1973.....	146
Figura III.7: Perspectiva da estrutura de silicatos de terras-raras do tipo oxiapatita (TR _{3,33 0,67})TR ₆ (SiO ₄) ₆ O ₂ na direção [001] e [100] respectivamente. As bolas pretas representam íons de terras-raras em posições especiais 4f e 6h, as bolas brancas representam os átomos de oxigênios do grupo oxí.....	147
Figura III.8: Coordenação oxigênio-cátion no silicato tipo oxiapatita (TR _{3,33 0,67})TR ₆ (SiO ₄) ₆ O ₂	148
Figura III.9: Dados cristalinos das estruturas dos tipos A a G dos compostos dissilicatos de terras-raras.....	149
Figura III.10: Diferentes sistemas de silicatos de terras-raras usados na preparação de dispositivos específicos.....	151
Figura III.11: Espectro de infravermelho do hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio(III).....	154

Figura III.12: Hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio(III), (a) partículas e, (b) inseridas na matriz via filtração à pressão reduzida.....	155
Figura III.13: Espectro de excitação da matriz contendo hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio(III), com comprimento de onda de emissão fixado em 615 nm.....	156
Figura III.14: Espectro de emissão da matriz contendo hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio(III) com excitação em 275 nm.....	157
Figura III.15: Curva de decaimento de emissão da matriz contendo hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio(III).....	157
Figura III.16: Difratoograma de raios X da matriz contendo partículas de $Gd_2O_3:Eu$ sistema cúbico.....	158
Figura III.17: Partículas de óxido de gadolínio dopado com európio(III) inseridas na matriz porosa de sílica.....	158
Figura III.18: Espectro de excitação à temperatura ambiente da matriz contendo óxido de gadolínio dopado com 5% de európio(III) com emissão fixada em 614 nm. Não corrigido segundo a lâmpada.....	159
Figura III.19: Espectro de emissão da matriz contendo óxido de gadolínio dopado com 5% de európio(III) com excitação em 275 nm.....	160
Figura III.20: Curva de decaimento de emissão da matriz contendo óxido de gadolínio dopado com 5% de európio(III) monitorando-se a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com excitação em 275 nm.....	161
Figura III.21: Micrografia do silicato de gadolínio dopado com európio(III).....	162
Figura III.22: Difratoograma de raios X das fases de silicato de gadolínio dopado com európio formadas na superfície da matriz; fase ortorrômbica, $Gd_2Si_2O_7$ JCPDS: 24-0065; fase hexagonal $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$	163
Figura III.23: Espectros de excitação do silicato de gadolínio dopado com 5% de európio(III) formado na superfície da matriz com emissão fixada na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ em 579 nm e 580 nm. Fendas de excitação e de emissão iguais a 0,5 mm e 0,2 mm, respectivamente.....	164
Figura III.24: Sítios cristalográficos do dissilicato de gadolínio ortorrômbico. Adaptada de FELSCHE, 1973.....	165
Figura III.25: Espectros de emissão do silicato de gadolínio dopado com 5% de európio(III) formado na superfície da matriz com excitação "seletiva" em 250 nm, 274 nm, 391 nm e 393 nm. Fendas de excitação e de emissão iguais a 0,5 mm e 0,1 mm, respectivamente.....	166
Figura III.26: Espectros de emissão do silicato de gadolínio dopado com 5% de európio(III) formado na superfície da matriz obtidos a temperatura do nitrogênio líquido com excitação em 391 nm e 393 nm.....	167
Figura III.27: Curvas de decaimento de emissão do silicato de gadolínio dopado com 5% de európio(III) formado na superfície da matriz monitorando-se a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, (a) excitação em 391 nm e emissão em 610 nm e, (b) excitação em 393 nm e emissão em 615 nm.....	168
Figura III.28: Difratoograma de raios X indicando as fases de silicato de gadolínio dopado com európio(II) formadas na superfície da matriz; cristobalita JCPDS: 39-1425; silicato de gadolínio com fase hexagonal $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ JCPDS: 38-0283.....	169
Figura III.29: Espectro de excitação obtido à temperatura ambiente do silicato de gadolínio dopado com európio(II), $\lambda_{em} = 440$ nm.....	170
Figura III.30: Espectro de emissão obtido à temperatura ambiente do silicato de gadolínio dopado com Eu(II) formado na superfície da matriz com excitação em 350 nm.....	170

Índice de Tabelas

CAPÍTULO I: *Preparação e caracterização da matriz macroporosa de sílica a partir de vidro Pyrex[®].*

Tabela I.1: Técnicas para preparar materiais porosos.....	6
Tabela I.2: Viscosidade da água acima de 100°C e 0,1 kbar (TODHEIDE, 1972).....	12
Tabela I.3: Constante Dielétrica estática da água acima de 100°C e 0,1 kbar (TODHEIDE, 1972).....	13
Tabela I.4: Especificações da matriz porosa obtida e do vidro Pyrex [®] utilizado como precursor.....	20
Tabela I.5: Atribuições das bandas verificadas no infravermelho.....	22
Tabela I.6: Composição percentual da matriz porosa.....	23
Tabela I.7: Resultados de porosimetria de mercúrio.....	32
Tabela I.8: Dados de porosimetria de mercúrio das matrizes tratadas termicamente.....	49

CAPÍTULO II: *Utilização da matriz porosa como suporte para complexos luminescentes.*

Tabela II.1: Número de níveis Stark segundo valores de J inteiro para diferentes sistemas e grupos de simetria.....	71
Tabela II.2: Energia dos estados do ligante e do íon európio e constantes de transferência e retro-transferência de energia, MALTA, et al., 1997.....	95
Tabela II.3: Atribuições dos modos normais de vibração do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	97
Tabela II.4: Atribuições dos modos normais de vibração da sílica.....	97
Tabela II.5: Tempos de vida do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] em diferentes condições.....	104
Tabela II.6: Tempos de vida do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] ancorado na matriz.....	110
Tabela II.7: Freqüências do ligante tppo atribuídas por BOLSTER, 1972 e verificadas no complexo [Eu(tta) ₃ (tppo) ₂].....	115
Tabela II.8: Dados de análise.....	115
Tabela II.9: Tempos de vida do complexo [Eu(tta) ₃ (tppo) ₂] e do mesmo ancorado na matriz.....	123
Tabela II.10: Parâmetros de intensidade experimentais.....	129
Tabela II.11: Distâncias de ligação na primeira esfera de coordenação do íon európio nos complexos [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] e [Eu(tta) ₃ (tppo) ₂] (Malta et al., 1997 e Brito et al., 2000).....	130

CAPÍTULO III: *Utilização da superfície da matriz macroporosa como reagente na preparação de silicatos luminescentes.*

Tabela III. 1: Informações sobre estruturas do óxido de gadolínio (HAIRE, et al., 1994).....	140
Tabela III. 2: Dimensões de cela e densidade das formas polimórficas dos dissilicatos de terras-raras.....	150
Tabela III. 3: Atribuições das bandas observadas no IV do hidroxicarbonato de gadolínio.....	154

Resumo

Neste trabalho, obteve-se uma matriz porosa com alto teor de sílica a partir de vidros Pyrex[®] utilizando-se o tratamento hidrotérmico. A matriz porosa é formada principalmente por dois processos: (i) reação da água no estado supercrítico com a rede vítrea e, (ii) separação e lixiviação de fases. A matriz apresenta-se macroporosa, possuindo também baixa percentagem de micro e mesoporos. Através de técnicas espectroscópicas verifica-se que a matriz apresenta grupos silanóis de superfície, os quais foram utilizados em reações de funcionalização. A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ²⁹Si, MAS RMN, indica a presença de grupos ordenados, (SiO)₄Si, no interior da matriz e do grupo (SiO)₃Si(OAl). Os espectros de ²⁹Si, CPMAS RMN, indicam que a matriz porosa é constituída de átomos de silício localizados em dois ambientes químicos diferentes, (SiO)₃Si(OH), e (SiO)₄Si. Pelo espectro de ²⁷Al MAS RMN confirma-se a presença do grupo Al-O-Si, o qual é responsável pela formação de sítios ácidos de Brønsted. Pela análise dilatométrica verifica-se que a contração máxima da matriz foi de 6% em 1365°C, aumentando a densidade do material, o tamanho médio dos poros, devido a consolidação de micro e mesoporos, diminuindo assim a área superficial. A matriz cristaliza-se em 950°C como α-cristobalita pertencente ao grupo espacial P4₁2₁2.

A matriz obtida foi então utilizada como suporte para complexos luminescentes. O complexo diaquatris(tenoiltrifluoroacetato)europio(III), [Eu(tta)₃(H₂O)₂], impregnado ou ancorado na matriz, apresenta emissões com alargamento não-homogêneo indicando que há interações entre o complexo e a superfície da matriz. As larguras a meia altura da transição ⁵D₀→⁷F₀ sugerem a presença do íon europio(III) em ambientes químicos ligeiramente diferentes. Verifica-se um pequeno aumento no valor de Ω₄ para o complexo impregnado na matriz porosa em relação ao complexo puro, sugerindo influência, a longa distância, da matriz na força do campo ligante. Para o complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] ancorado na matriz houve um aumento em todos os parâmetros experimentais de intensidade em relação ao complexo impregnado. O aumento em Ω₂ indica que a ligação europio-ligante tornou-se mais covalente e, portanto, mais polarizável, aumentando deste modo a intensidade da transição ⁵D₀→⁷F₂. As curvas de decaimento de emissão do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] impregnado ou ancorado à matriz apresentam-se como decaimentos exponenciais de segunda ordem indicando a existência de pelo menos dois sítios de simetria. O complexo bis(trifenilfosfinóxido)tris(tenoiltrifluoroacetato)europio(III), [Eu(tta)₃(tppo)₂], ancorado à matriz, apresenta emissões com alargamento não-

homogêneo indicando interações entre o complexo e a superfície da matriz. Este complexo quando puro apresenta valores de Ω_2 e de R_{02} inferiores em relação aos do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ sugerindo menor polarizabilidade das ligações európio-ligantes e uma menor mistura de J, evidenciado pelo pequeno valor encontrado para a relação entre as intensidades das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, R_{02} . Já o complexo ancorado à matriz apresenta valores de R_{02} e Ω_2 superiores aos do complexo puro. As curvas de decaimento de emissão apresentam-se como exponenciais de primeira ordem para todos os casos utilizando-se o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$, e a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ obtida à temperatura do nitrogênio líquido indica a existência de sítios ligeiramente diferentes.

A matriz apresenta-se também como um bom suporte para óxidos luminescentes. Hidroxicarbonato de gadolínio e óxido de gadolínio dopados com európio(III) foram suportados na matriz apresentando emissões características destes compostos puros. A partir da reação de estado sólido entre a matriz (sílica) e o óxido de gadolínio suportado, obteve-se a mistura de dissilicato $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ com fase ortorrômbica e o oxi-ortosilicato com fase hexagonal $\text{Gd}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ isoestrutural à apatita, ambos dopados com európio(III). Pelos espectros de excitação da matriz contendo esta mistura de fases, nota-se que a banda de transferência de carga O-Eu apresenta efeito nefelauxético o qual pode estar associado ao maior grau de covalência da ligação Eu-O na fase hexagonal em virtude da menor distância de ligação devido a presença do íon óxido ligado diretamente ao íon európio. Utilizando-se atmosfera redutora de CO obteve-se uma mistura de cristobalita e de $\text{Gd}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ dopado com európio(II). Observa-se a estabilização deste íon nesta matriz, sendo que este sistema apresenta potencial aplicação em detectores de radiação X e de ultravioleta, uma vez que o gadolínio é um bom absorvedor nesta faixa de energia.

Abstract

In the present work, porous silica matrix has been obtained from Pyrex[®] glass by hydrothermal treatment under saturated steam condition. The formation process was principally investigated using scanning and transmission electron microscopies and Raman spectroscopy. The results indicate that the process of phase separation takes place on edge of vitreous sample at lower temperature than of glass-transition temperature at room atmosphere. This process occurs due to the glass hydration by hydrothermal treatment that diminishes both viscosity and glass transition temperature. The segregated orthoborate phase was leached out by water in supercritical condition. The formation and leaching of this phase together with essential reactions between water and silica at supercritical condition contribute to obtain a porous silica matrix.

The matrix has a high percentage of porosity, an interconnected macroporous structure, a low percentage of micro and mesopores and also a good thermal stability. It is non-crystalline and after thermal treatment it presented X-ray pattern characteristic of cristobalite and a low contraction of volume. The chemical analysis shows a high concentration of silicon and low concentrations of aluminum and boron. The chemical environments of silicon and aluminum atoms into the porous silica matrix were investigated by solid state NMR spectroscopy. The ²⁹Si MAS NMR spectrum exhibits a broad signal at -110 ppm, typical of an ordered silica phase. The chemical nature of surface was better understood with application of the ¹H - ²⁹Si CPMAS NMR technique. This technique led to a strong and selective enhancement of the NMR signal, with a characteristic dependence, of relative peaks intensities on the chosen contact times, *t_c*, for cross polarization. At short contact time, a signal with a maximum at -102 ppm is evidenced due to the shortest Si-H distance and it is attributed to (SiO)₃SiOH surface group. However, when a longer contact time is used, a signal at -110 ppm is evidenced showing the longest Si-H distance species which are attributed to (SiO)₄Si groups that were previously determined by ²⁹Si MAS NMR. In addition, ²⁷Al MAS NMR spectrum was performed showing a peak at 57 ppm which can be attributed to tetrahedral coordinated aluminum, Q⁴(4Si). The presence of tetrahedral aluminum in the silica structure generates negative charges that should be compensated by H₃O⁺ ions.

The luminescent properties of the β-diketone complex, [Eu(tta)₃·(H₂O)₂], supported on tubes of macroporous silica matrix have also been reported. Excitation spectra of adsorbed or anchored complexes on the matrix show two bands attributed to the singlet-singlet transition of the ligand thenoyltrifluoroacetate (tta) and a peak at 464 nm

attributed to the ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ transition of the europium(III) ion. The emission spectra show narrow lines characteristic of the europium(III) ion. However, it is observed small inhomogeneous lines broadening of the hypersensitive transition, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, indicating an overlap of the Stark levels due to the silica-complex interactions. Results evidence higher interactions between the β -diketone anchored complex than those observed for adsorbed one. The luminescence decay curves of both complexes, obtained at 298 and 77 K are adjusted to a second order exponential decay indicating the presence of different chemical environments occupied by europium ions. The full width at half maximum (FWHM) of the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition also suggest the existence of several closely related chemical environment around of europium. The anchored complex and dissolved in silica gel one show high intensity parameters values suggesting that the Eu-O bond becomes more covalent than adsorbed complex. The luminescence decay curves of $[Eu(tta)_3 \cdot (tppo)_2]$, complexes, obtained at 298 and 77 K are adjusted to a first order exponential decay and the FWHM of the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition obtained at 77 K show the presence of different chemical environments occupied by europium ions.

Finally, Eu(III) and Eu(II) doped gadolinium silicates has been obtained as compact tubes starting from spherical gadolinium hydroxide carbonate and using the pores of silica matrix as a support and its surface as reagent. Supported into pores Eu(III) doped gadolinium oxide, prepared by thermal decomposition of hydroxide carbonate, presents the same spectroscopic characteristics of pure one. Then, the inorganic support containing doped oxide was used to obtain doped gadolinium silicates using solid-state reaction. Eu(III) gadolinium oxorthosilicate, with hexagonal phase, shows a visible shift of the charge transfer band, in relation to disilicate one, because of shortest Eu-O chemical bond, due to the presence on hexagonal phase of oxide ions directly bonded to europium ion. Eu(II) gadolinium oxorthosilicate, with hexagonal phase, has also been prepared using CO atmosphere presenting an intense blue emission. The divalent europium system shows a potential application as an UV-blue converter.

CAPÍTULO I

"PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ POROSA DE SÍLICA A PARTIR DE VIDROS PYREX[®]"

Resumo:

Neste primeiro capítulo aborda-se principalmente a preparação e a caracterização da matriz porosa de sílica obtida por tratamento hidrotérmico. Na primeira parte da introdução alguns conceitos e métodos de preparação e caracterização de materiais porosos são destacados. A introdução segue descrevendo algumas propriedades físico-químicas da água no estado supercrítico e próximo dele. Utilizando-se tais propriedades da água, descreve-se a obtenção de uma matriz porosa a partir de vidro Pyrex[®] via tratamento hidrotérmico. No item resultados e discussão, inicialmente, aborda-se os possíveis mecanismos pelos quais a matriz porosa é formada. Em seguida, a caracterização da matriz é apresentada englobando-se resultados sobre a porosimetria, composição, comportamento térmico e natureza química dos átomos de silício e de alumínio. No final, apresenta-se um resumo de dados que indica que a matriz preparada pode ser utilizada como suporte para alguns materiais, como filtros para microfiltração e sua superfície pode ser utilizada em reações de modificação via agentes sililantes.

I.1. Introdução

I.1.1 Sólidos porosos

A maioria dos materiais sólidos apresenta-se poroso, dificilmente encontra-se ou prepara-se sólidos não porosos. Nesses materiais algumas propriedades físicas tais como: densidade e condutividade térmica são dependentes da estrutura porosa do sólido. O controle da *porosidade*¹ é de grande importância industrial, principalmente na elaboração de catalisadores, adsorventes, membranas e cerâmicas. Além do mais, a porosidade é um dos fatores que influenciam a reatividade química e as interações físicas de sólidos com gases, líquidos e outros sólidos (ROUQUÉROL, et al., 1994).

Qualquer material sólido que possui cavidades, canais ou interstícios, mais profundos do que largos, pode ser classificado como poroso, embora, definições mais restritas sejam apropriadas. Poros podem ser classificados em função de sua disponibilidade a um fluido externo. Deste ponto de vista, a primeira categoria de poros são aqueles totalmente isolados de seus vizinhos (Figura I.1, região **a**) chamados de **poros fechados** (ROUQUÉROL, et al., 1994). Tais poros influenciam algumas propriedades tais como: *densidade do bulk*², força mecânica e condutividade térmica, entretanto, são inativos quanto ao fluxo de fluidos e adsorção de gases. Por outro lado, poros que são formados por canais contínuos e com comunicação com a superfície externa como indicado em: (b), (c), (d), (e) e (f) da Figura I.1, são descritos como **poros abertos** (ROUQUÉROL, et al., 1994). Alguns podem ser abertos em apenas uma extremidade como (b) e (f) sendo chamados de poros cegos, outros podem ser abertos em duas extremidades como (e) formando canais. Poros podem ainda ser classificados de acordo com sua forma geométrica. Simplificadamente, a forma de poros é preferencialmente descrita em termos de cilindros, prismas, fendas e esferas. Cabe ainda mencionar a existência de rugosidade de superfície (g), a qual muitas vezes é confundida com porosidade. A distinção entre elas pode ser feita quando as irregularidades da superfície forem mais profundas do que largas, caracterizando assim uma superfície porosa.

¹ **Porosidade:** razão do volume total de poros e o volume aparente de partícula ou pó

² Existem três definições para densidade no caso de materiais porosos, são elas:

Densidade verdadeira: densidade do material excluindo poros e espaços entre partículas.

Densidade aparente: densidade do material incluindo poros fechados e inacessíveis.

Densidade do bulk: densidade do material incluindo poros e espaços inter-partículas.

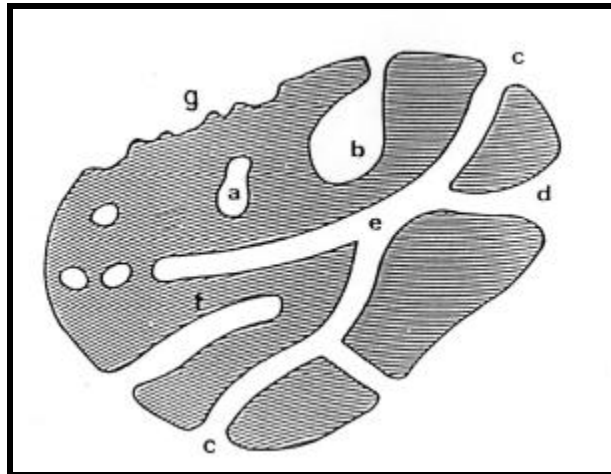


Figura I. 1: Representação de diferentes tipos de poros de um material. Adaptado de (ROUQUÉROL, et al., 1994).

Entretanto, a descrição real de muitos sólidos porosos torna-se complicada devido a existência de diferentes formas de poros no mesmo material, de conexões entre poros, o qual pode variar em tamanho e forma e, da distribuição no tamanho de poros. Para descrever estas complexidades necessita-se de definições baseadas em conceitos de: conectividade, percolação, tortuosidade, e geometria fractal (ROUQUÉROL, et al., 1994).

Alguns materiais porosos são consolidados sendo relativamente rígidos e suas dimensões são muitas vezes maiores em relação aos poros sendo chamados de aglomerados. Outros, chamados de agregados, não são consolidados e apresentam-se pouco rígidos. A distinção entre materiais aglomerados e agregados nem sempre é fácil. As duas formas são inter conversíveis, pois triturando-se um sólido aglomerado se obtém um agregado e, sinterizando-se um agregado prepara-se um aglomerado. As partículas que formam o sólido poroso podem ser não porosas e, portanto, formam uma rede constituída de espaços inter-partículas. Suas propriedades são dependentes somente do tamanho, da forma e do modo de empacotamento das partículas que constituem o sólido. Em outros casos, as partículas podem apresentar significativa porosidade, tornando-se necessária a distinção entre poros intra-partículas e inter-partículas. Em geral, poros intra-partículas são menores em *tamanho e volume*³ do que os poros formados inter-partículas e, portanto, contribuirão em maior percentagem para a área superficial do sólido.

A textura de um sólido é definida pela disposição e dimensões relativas dos diferentes elementos constituintes. No caso de materiais porosos, a textura depende

³ **Tamanho de poro:** é a distância entre duas paredes opostas do poro, sendo por exemplo o diâmetro de um poro cilíndrico.

Volume de poro V_p : o volume de poros deve ser sempre acompanhado do método de medida utilizado, junto com a natureza da molécula sonda utilizada, ou do comprimento de onda utilizado ou ainda a pressão de intrusão.

basicamente da microestrutura das partículas; sua determinação envolve normalmente medidas de área específica, volume, distribuição e tamanho de poros e de partículas (SANTILLI, et al., 1993).

Os materiais porosos podem ser encontrados ou formados por diferentes caminhos. Como um primeiro exemplo, poros são características inerentes de estruturas cristalinas, como nas zeólitas e argilas Figura I.2.

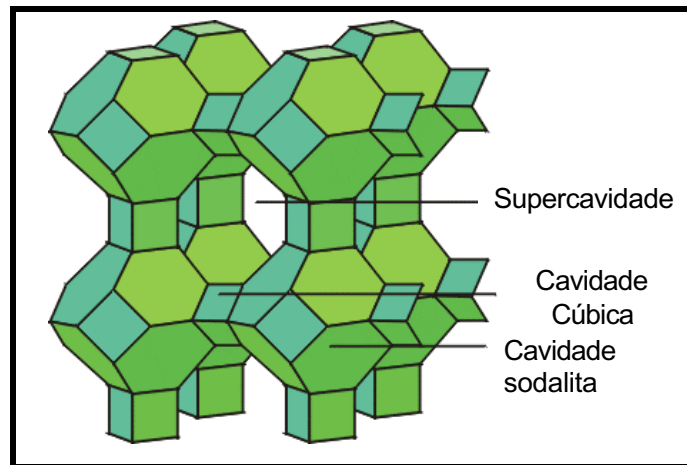


Figura I. 2: Representação da zeólita A

A segunda classe de materiais porosos é constituída pela perda de empacotamento e subsequente consolidação de pequenas partículas, como por exemplo: géis inorgânicos e cerâmicas. A estrutura final do material preparado por este processo dependerá principalmente do tamanho e do arranjo original das partículas primárias.

A terceira classe é denominada de subtrativa, na qual certos elementos da composição original são seletivamente removidos criando-se poros. Como exemplos desta categoria pode-se citar a formação de óxidos de íons metálicos preparados pela decomposição térmica de hidróxidos, carbonatos, hidroxicarbonatos, nitratos, oxalatos e a formação de vidros porosos pelo lixiviamento químico de uma fase solúvel pré-separada por decomposição *spinodal* ou nucleação e crescimento conseguidos por tratamentos térmicos (Item 1.2).

Finalmente, como uma quarta classe pode-se citar a estrutura porosa de tecidos animais e vegetais que é determinada por processos naturais de organização e divisão celular.

A aplicabilidade de materiais porosos depende inicialmente da distribuição e da morfologia de poros, sendo estes materiais divididos em três categorias segundo a IUPAC

(SING, et al., 1985): microporosos ($<20\text{\AA}$), mesoporosos (20 a 500\AA) e macroporosos ($>500\text{\AA}$).

Embora, a porosidade seja a principal causa para a redução das propriedades mecânicas em sólidos, o desenvolvimento de sólidos porosos é essencial para diversas aplicações industriais, tais como: filtros para a purificação de gases à altas temperaturas, filtros para a emissão do diesel, dispositivos nos quais resistência química e permeabilidade são requeridas a altas temperaturas, membranas para processos de separação, peneiras moleculares para processos químicos, sensores e catalisadores (SHEPPARD, 1993, SHAPIRO, 1992, ALVIN, et al., 1991 e ERIKSSON, 1993). Outros usos são: refratários (SHERMAN, et al., 1991), isoladores térmicos (HELFERICH, 1993 e LITOVSKY, et al., 1995) sensores de umidade, detetores de gás (SUN, et al., 1996, e PATEL, et al., 1996) cerâmicas porosas piezoelétricas e transplantes para a restituição ou substituição de estruturas ósseas e dentárias (LIN, et al., 1996, LIU, 1996).

Sólidos porosos de diversas configurações e tamanhos de poros podem ser preparados com baixos custos usando diversas rotas preparativas tais como: (SEPULVEDA, 1997):

- (i) *Incorporação de voláteis ou combustíveis que são liberados durante o aquecimento;*
- (ii) *Sinterização no estado sólido;*
- (iii) *Sol-gel;*
- (iv) *Aerogel obtido por secagem em estado supercrítico;*
- (v) *Oxidação anódica de folhas de alumínio;*
- (vi) *Método GASAR;*
- (vii) *Sinterização de materiais com inclusão de partículas esféricas ocas;*
- (viii) *Cerâmicas reticuladas preparadas via replicação de uma estrutura polimérica porosa;*
- (ix) *Foaming of ceramic slurries (espuma cerâmica) e,*
- (x) *Separação e lixiviação de fases em vidros, processo Vycor[®].*

Todos esses métodos são diferenciados quanto a obtenção de porosidade, morfologia e tamanho de poros. Os quatro primeiros e o último método levam, principalmente, ao controle da porosidade em materiais micro e mesoporosos. Seus produtos são usados principalmente como membranas e sensores. Os demais podem ser ajustados de modo a possibilitar o controle da porosidade em materiais macroporosos. A

Tabela I.1 resume algumas técnicas de preparação, morfologia de poros e potenciais aplicações de materiais porosos (SEPULVEDA, 1997).

Tabela I. 1: Técnicas para preparar materiais porosos.

Processo	Características de Poros	Tamanho de Poros	Aplicações
Sol-gel e Sinterização	Porosidade de 0-90%	2-100 nm	Microfiltros, suportes para catalisadores e enzimas, sensores, meio cromatográfico, adsorventes para tratamento de efluentes e lentes translúcidas
GASAR	Poros arredondados, canais cilíndricos, Porosidade de 5-80%	10nm-10µm	Catalisadores, filtros, trocadores de calor e estruturas leves
Reticulados	Poros abertos, Porosidade de 70-90%	100µm-5mm	
Foaming	Poros abertos ou fechados com forma esférica, Porosidade de 40-90%	10µm-2mm	Filtração de metais, isolantes térmicos e suportes para conversores catalíticos

I.1.2. Separação de fases em vidros.

Separação de fases é um fenômeno no qual um material homogêneo apresenta heterogeneidade de composição quando submetido a mudanças de temperatura ou pressão. Este processo pode ocorrer quando um determinado sistema diminui a energia livre pela separação de fases, sendo o fenômeno associado ao excesso de energia livre. A separação de fases geralmente leva a efeitos negativos quanto à qualidade óptica e à durabilidade química de vidros. Entretanto, existem diversas aplicações nas quais sua ocorrência é extraordinariamente explorada. O processo de separação de fases em vidros borossilicatos é a base do processo Vycor[®] para a manufatura do Porous Vycor[®] Glass (PVG) e do vidro Vycor[®], não poroso, com 96% de sílica. Nesse processo, inicialmente o vidro borossilicato de sódio (65-SiO₂, 26-B₂O₃ e 9-Na₂O, % em massa) (EIMER, 1992) é tratado termicamente até que ocorra a separação de fases. Em seguida, ocorre a lixiviação que envolve a remoção dos constituintes solúveis formados durante o

tratamento térmico do vidro. Nesse procedimento, o vidro é imerso em soluções diluídas de HCl, HNO₃ ou H₂SO₄ à quente. Nos vidros ternários, citados acima, o borato de sódio formado, é convertido em nitrato, cloreto ou sulfato de sódio e ácido bórico, levando a formação de uma matriz porosa com 96% de sílica. O tamanho de poros nesta matriz é de algumas dezenas ou centenas de Angstroms (EIMER, 1992). O vidro poroso obtido apresenta-se geralmente opalescente. Este material poroso pode então ser sinterizado em torno de 1200°C para a consolidação de poros levando a formação de um vidro não poroso com alto teor de sílica (EIMER, 1992).

O processo de separação de fase em vidros geralmente pode ser controlado através da composição do vidro. Os efeitos de muitos óxidos em sistemas comerciais do tipo silicato e borossilicato são bem conhecidos. Por exemplo o Al₂O₃ atua como homogeneizador enquanto que P₂O₅ promove a imiscibilidade de vidros silicatos contendo íons alcalinos ou alcalinos terrosos (TOMOZAWA, et al., 1994). Entretanto, a água é um componente raramente controlado, sendo freqüentemente considerada como impureza. Todavia, ela influencia diretamente diversas propriedades dos vidros (BOULOS, et al., 1972). Quantidades substanciais de água podem ser introduzidas em vidros silicatos contendo íons alcalinos, na presença de vapor d'água gerado em autoclave utilizando-se temperaturas superiores a 100°C (BARTHOLOMEW, 1977). Tais investigações foram iniciadas e exploradas intensamente por STOOKEY, 1970. A água nestes vidros encontra-se sob a forma de grupos silanóis e, também, molecularmente dissolvida. ERNSBERGER, 1977, comprovou a presença de moléculas de água por absorção no infravermelho (6,2µm) em filmes finos de vidros borossilicatos contendo sódio e alumínio, quando tratados em autoclave por 64 horas a 360°C e 24,5 bar. A temperatura de transição vítrea, T_g, e a viscosidade destes vidros diminuem drasticamente na proporção em que água é adicionada (Figura I.3).

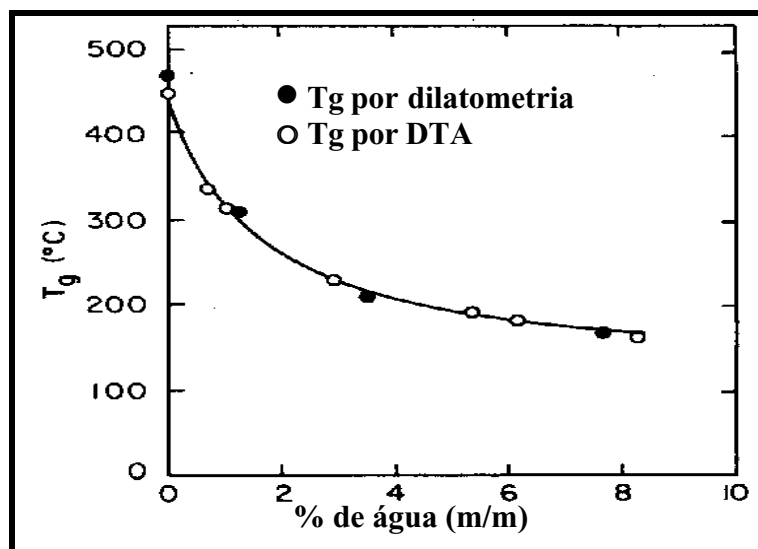


Figura I. 3: Diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) em vidros silicatos em função da quantidade de água. Adaptada de TOMOZAWA, et al., 1983.

Para que ocorra o processo de separação de fases os constituintes da fase vítrea devem possuir mobilidade suficiente para a formação de novas fases. Nos processos convencionais, como o processo Vycor[®], tal mobilidade é atingida em temperaturas ligeiramente superiores à temperatura de transição vítrea, T_g . Por conseguinte, o processo de hidratação de vidros permite atingir a mobilidade necessária para que ocorra separação de fases em temperaturas inferiores a T_g de vidros considerados anidros.

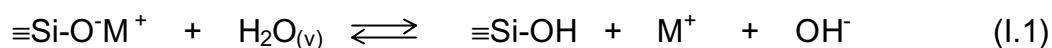
Diferentes processos podem ocorrer quando a água se difunde e reage com os vidros silicatos (DOREMUS, 1974). Experimentalmente, alguns processos estão bem determinados: (i) dissolução do vidro, (ii) trocas iônicas entre íons de metais alcalinos e de alguns alcalinos terrosos com íons hidroxônio provenientes da água, (iii) difusão molecular da água sem reação (hidratação), (iv) formação de camadas, produtos de reação, (v) reação entre a água e a rede de sílica. Estes processos podem ocorrer quando o vidro é colocado na presença de vapor de água e, dependem fundamentalmente de alguns fatores tais como: temperatura, pH, composição do vidro e da solução.

A hidratação de vidros silicatos, contendo íons alcalinos, aumenta linearmente em função da concentração e do número atômico do metal alcalino. Espectros de absorção na região do infravermelho indicam que os grupos silanóis formados, pela reação de água com a sílica vítrea, não apresentam ligações de hidrogênio, mas em vidros silicatos contendo íons de metais alcalinos, o número de ligações de hidrogênio aumenta com a quantidade e com o número atômico do metal alcalino adicionado à rede vítrea. Grupos

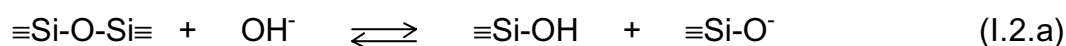
hidroxilas podem formar ligações de hidrogênio com ânions de oxigênio não ligados e associados a um íon alcalino ($M-O^-$). A medida em que a ligação entre oxigênio e um cátion alcalino torna-se forte, quanto menor o tamanho do metal alcalino, a formação da ligação de hidrogênio tende a diminuir diminuindo a difusão da água e, portanto, a hidratação dos vidros. A solubilidade da água também é influenciada pela reatividade da ligação entre os átomos de silício e oxigênio. Esta ligação é enfraquecida em função da adição de óxidos de metais alcalinos, aumentando sua reatividade. A velocidade de difusão da água é menor em vidros silicatos contendo óxido de alumínio, pois o número de oxigênio não ligado diminui devido a associação dos tetraédros deste óxido com um íon alcalino. A solubilidade da água é proporcional ao número de grupos silanóis formados por unidade de volume, quando o vidro está em equilíbrio com o vapor de água à uma determinada pressão (PLODINEC, et al., 1984) (Anexo I).

A água reage com as ligações de silício e oxigênio formando grupos silanóis e íons hidroxilas. Assim, as moléculas de água podem se difundir na rede vítrea formando e removendo grupos silanóis. As reações entre a água e vidros silicatos podem ser descritas sob a forma de duas reações gerais (CHARLES et al., 1958 e DOUGLAS et al., 1967):

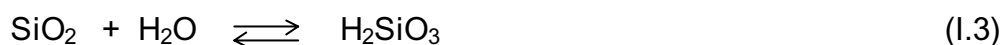
(a) Troca iônica entre íons alcalinos e prótons (H^+) provenientes da água:



(b) Ataque das ligações do siloxano por íons hidroxila gerados na reação (I.1):



O oxigênio não ligado ($Si-O^-$) formado na reação I.2.a pode interagir com água formando grupos silanóis na superfície do vidro liberando outro íon hidroxila que promove nova reação com o grupo siloxano (I.2.a). Um aumento na atividade de íons hidroxilas na solução favorece a remoção de sílica da rede vítrea. Alguns autores (CHARLES et al., 1958 e BARNES et al., 1980) propuseram que hidratação de vidros silicatos pode ser descrita como uma reação geral:



O sentido direto representa a reação de dissolução do vidro e, o inverso, representa a reação de condensação, a qual é responsável pela formação de sílica na solução e na superfície do vidro. A reação de hidratação (1.3) tem sido quantitativamente descrita como uma reação de dissolução de primeira ordem. A constante de equilíbrio para a reação da sílica vítrea com água é dada por:

$$K = \frac{(a_{\text{H}_2\text{SiO}_3})}{(a_{\text{SiO}_2})(a_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (1.4)$$

O pH da solução, como já descrito, influencia fortemente a velocidade de dissolução dos vidros silicatos. A dissolução do vidro Pyrex[®] borossilicato é multiplicada por um fator de 10 quando o pH é levado de 4 a 9 (PLODINEC, et al., 1984). O aumento da concentração de sílica na solução por sua vez diminui a velocidade de dissolução de vidros silicatos em água.

I.1.3. Fluido supercrítico

Fluidos densos a temperaturas altas e supercríticas constituem-se em um enorme campo de estudos das variações das propriedades físico-químicas em função da temperatura, pressão e composição. O conhecimento das propriedades termodinâmicas do material em estudo é indispensável para se definir precisamente o estado das substâncias nas condições de trabalho (FRANCK, 1987). Fluidos com interações intermoleculares possuem particular interesse, pois tais fluidos possuem pontos críticos altos e sob tais condições podem comportar-se como um meio altamente corrosivo (FRANCK, 1987). Em condições supercríticas existe a possibilidade de variar continuamente as propriedades termofísicas. Estas variações podem significar, por exemplo, mudanças no comportamento de um dado solvente não eletrolítico para eletrolítico e, também, aumentar a miscibilidade entre solventes como água e hidrocarbonetos (FRANCK, 1987). Muito embora diversos solventes sejam utilizados em sínteses ou tratamentos solvotérmicos, a água sem dúvida é o solvente mais estudado e empregado sob condições supercríticas (FRANCK, 1970).

As propriedades da água a altas pressões e temperaturas foram amplamente investigadas por razões técnicas e científicas. O conhecimento das propriedades

termodinâmicas da água sob condições de pressão e de temperatura próximos ou acima do ponto crítico ($T_c=374,15^\circ\text{C}$ e $P_c= 221,2$ bar) são de extrema importância para a química, principalmente no comportamento eletrolítico, na solubilidade, na miscibilidade, no equilíbrio químico e no crescimento de monocristais, como o quartzo (FRANK, 1970). Estas propriedades são de grande utilidade para o controle de reações heterogêneas em meio aquoso acima de 100°C e 1 atm, as chamadas **sínteses hidrotérmicas**. Tais sínteses geralmente ocorrem em câmaras fechadas, denominadas autoclaves e, portanto, as relações entre (i) pressão, (ii) temperatura e (iii) grau de preenchimento (Figura I.4), a volume constante, bem como as propriedades de transporte e elétricas são de extrema relevância para a água em altas pressões e temperaturas (TODHEIDE, 1972). Normalmente, em sínteses hidrotérmicas utiliza-se grau de preenchimento entre 50 a 80% gerando pressão autogênica na faixa de 200 bar a 3000 bar (RABENAU, 1985).

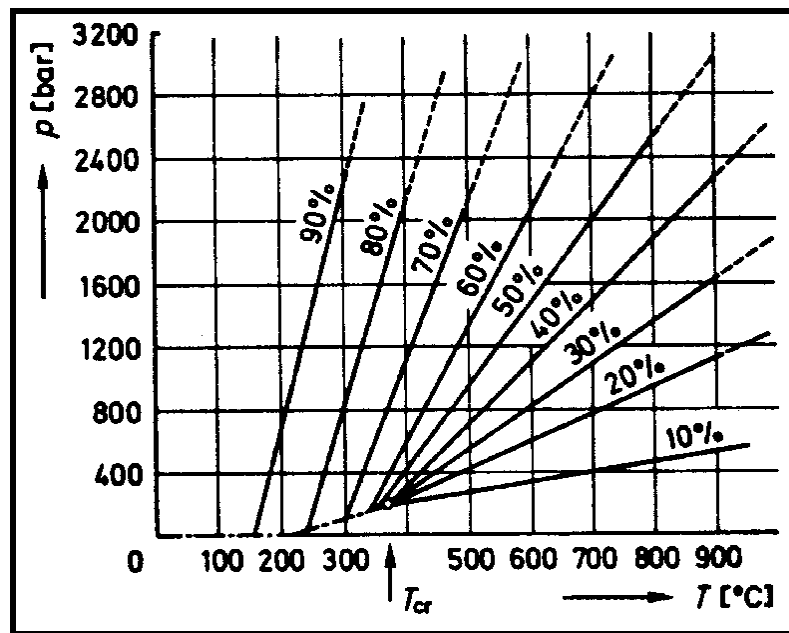


Figura I. 4: Diagrama pressão temperatura da água em função do grau de preenchimento da autoclave (RABENAU, 1985).

As propriedades da água como solvente variam acentuadamente em função do estado termodinâmico em que se encontra. Variáveis como pressão e temperatura influenciam diretamente algumas propriedades que mantêm vínculos termodinâmicos tais como: densidade, viscosidade, constante dielétrica e produto iônico. A variação da densidade da água em função da temperatura e da pressão pode ser verificada na Figura I.5:

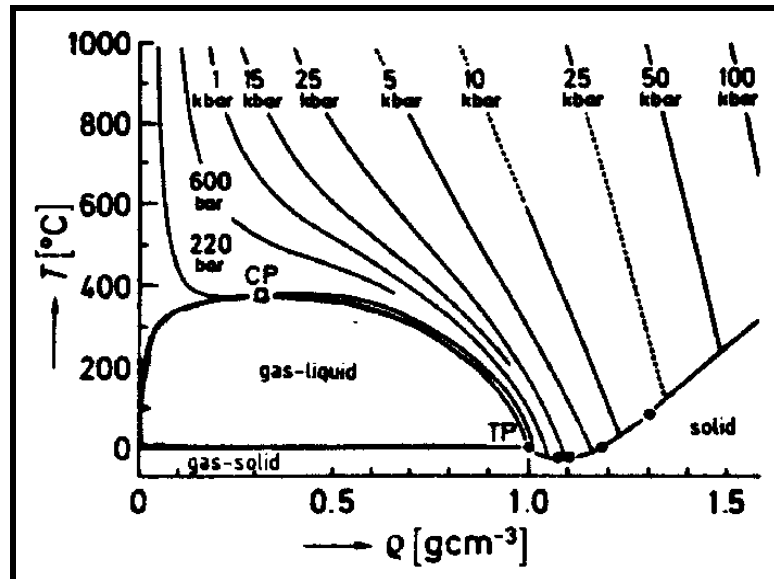


Figura I. 5: Diagrama temperatura-densidade da água em diversas pressões, (RABENAU, 1985).

O conhecimento do comportamento da constante dielétrica e da viscosidade é particularmente útil para avaliar uma possível utilização da água como solvente em condições próximas ou superiores ao ponto crítico. Sob temperaturas supercríticas, por exemplo 500°C, a viscosidade varia muito pouco com a densidade do fluido em relação a baixas temperaturas (Tabela I.2). A viscosidade da água no estado supercrítico é de 10 a 20 vezes menor do que a viscosidade da água em condições normais de temperatura e pressão. Esta propriedade confere à água, nas condições de fluido supercrítico, alta mobilidade de íons e moléculas capaz de dissolver sólidos moleculares ou iônicos (FRANCK, 1970).

Tabela I. 2: Viscosidade da água acima de 100°C e 0,1 kbar (TODHEIDE, 1972).

Pressão / kbar	Viscosidade, $\mu\text{ N sec m}^{-2}$									
	Temperatura / °C									
	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550
0,1	287	185	137	110	89,5	23,6	25,4	27,2	29,2	31,2
0,5	296	194	148	121	101	84,8	68,8	52	42	39,8
1,0	308	205	162	132	113	98,6	86,7	76	66,9	60,4
1,5	320	216	175	145	124	109	98	87	79	72,5
2,0	333	227	184	155	133	117	105	95	86	81,0
2,5	346	238	192	163	141	124	111	100	92	87
3,0	359	249	199	171	148	130	116	105	96	91
3,5	372	260	206	178	155	135	121	109	100	95

A constante dielétrica por sua vez varia em função da temperatura e da densidade (pressão). O controle desta propriedade a temperaturas altas e/ou supercríticas contribui para a caracterização da água e de outros fluidos polares como solventes. Miscibilidade, dissociação iônica de solutos e ionização dependem da constante dielétrica (TODHEIDE, 1972). No caso da água, a constante dielétrica diminui com a temperatura e aumenta com a pressão, porém a variação com a temperatura é o efeito predominante (Tabela I.3).

Tabela I. 3: Constante Dielétrica estática da água acima de 100°C e 0,1 kbar (TODHEIDE, 1972).

Pressão /kbar	Constante Dielétrica Estática								
	Temperatura /°C								
	100	200	250	300	350	400	450	500	550
0,1	55,7	34,8	27,1	20,2	---	---	---	---	---
0,25	56,2	35,4	28,1	21,5	14,8	2,7	1,9	1,7	1,5
0,5	57,0	36,4	29,4	23,0	17,7	12,5	6,5	3,7	2,7
0,75	57,8	37,3	30,5	24,2	19,3	14,9	10,2	7,0	4,9
1,0	58,4	38,0	31,4	25,3	20,5	16,5	12,5	9,3	7,0
1,5	59,6	39,5	32,8	27,0	22,4	18,7	15,0	12,0	9,9
2,0	60,8	40,8	34,1	28,4	23,8	20,0	16,6	13,0	11,6
2,5	61,9	41,9	35,1	29,5	24,9	21,1	17,7	15,1	12,9
3,0	62,9	42,8	36,0	30,5	25,9	22,1	18,7	16,1	13,9
3,5	63,8	43,7	36,8	31,3	26,7	22,9	19,5	17,0	14,8
4,0	64,7	44,5	37,5	32,0	27,4	23,5	20,3	17,7	15,5
4,5	65,5	45,2	38,2	32,7	28,0	24,1	20,9	18,3	16,1
5,0	66,3	45,8	38,7	33,2	28,5	24,6	21,5	18,8	16,6

Altos valores da constante dielétrica típicos para água estão restritos a uma pequena faixa de baixa temperatura e alta densidade. Sob condições supercríticas, a constante dielétrica varia entre 5 e 25, que corresponde aos valores encontrados para líquidos orgânicos polares em condições normais de temperatura e pressão (Figura I.6).

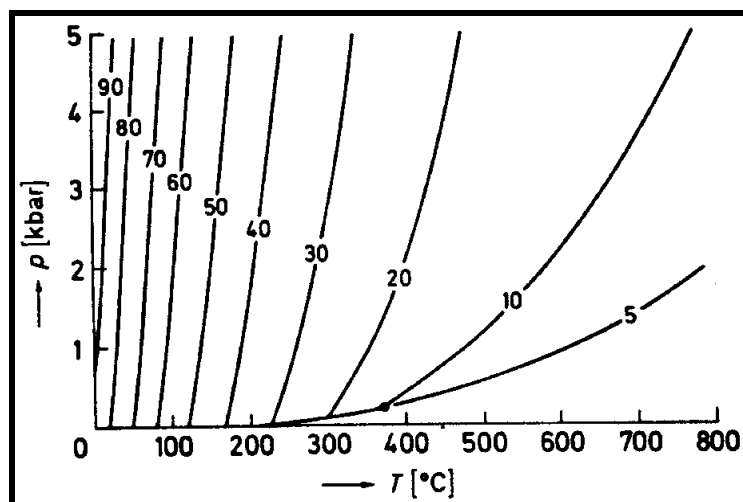


Figura I. 6: Variação da constante dielétrica da água em função da temperatura e pressão (RABENAU, 1985).

O aumento da temperatura e da pressão resulta em valores maiores do produto iônico da água. O pK_w passa de 14 nas condições normais (CNTN) para 7,85 a 100°C e 10 kbar, e há evidências que as moléculas de água a 1000°C e 200 kbar estejam completamente dissociada nos íons H_3O^+ e OH^- comportando-se como sais iônicos fundidos (HAMANN, 1981).

I.2. Objetivos.

Baseando-se nos trabalhos de TOMOZAWA, et al., 1983 que prediz uma diminuição da temperatura de transição vítrea em função da hidratação de vidros (Figura I.3), de STOOKEY, et al., 1970, que realizaram a hidratação de vidros em vapor de água a altas pressões e temperaturas, de FRANK, 1987 e de HAMANN, 1981, os quais citam um comportamento altamente corrosivo para a água no estado supercrítico, notou-se a possibilidade de obter uma matriz porosa de sílica a partir de tratamentos hidrotérmicos de vidros Pyrex[®]. Este objetivo principal foi alicerçado nos resultados preliminares obtidos por FELICIANO, 1997 no grupo de Materiais Luminescentes e está fundamentado na possibilidade de hidratação de vidros em vapor de água, levando à diminuição da temperatura de transição vítrea, possibilitando uma separação de fases a menores temperaturas. Uma vez conseguida a separação de fases, a fase solúvel pode ser lixiviada pelas propriedades da água no estado supercrítico e ainda devido a alta reatividade, a água pode reagir com a rede vítrea (Reações I.1 e I.2) dissolvendo parte dela, gerando, deste modo, um material poroso.

Assim, os seguintes objetivos foram almeçados nesta primeira parte do trabalho:

- (i) Preparar matrizes porosas com alto teor de sílica por tratamentos hidrotérmicos a partir de vidros Pyrex® (Corning 7740).
- (ii) Avaliar os processos de formação da matriz porosa.
- (iii) Caracterizar as matrizes obtidas por diversas técnicas instrumentais, baseando-se principalmente na complementaridade das análises realizadas.

I.3. Parte experimental.

I.3.1 Preparação da matriz porosa.

I.3.1.1. Tratamento hidrotérmico.

Tubos de vidro Pyrex® (80,6%-SiO₂, 13,0%-B₂O₃, 4,1%-Na₂O e 2,3%-Al₂O₃, m/m) foram submetidos a tratamentos hidrotérmicos por 3 horas a 450°C. Os tratamentos hidrotérmicos foram realizados colocando-se o tubo de vidro diretamente no vaso reacional da autoclave, Figura I.7, (LECO TEM-PRES 150RB), acoplada ao manômetro (Autoclave-Engineers-50.000 psi), colocada em forno tubular. Utilizou-se para todos os experimentos grau de preenchimento de 80% e pressão autogênica de 1900 atm. A matriz assim obtida foi lavada em água desionizada em banho de ultra-som e, então, seca em estufa a 100°C por uma hora. Em seguida a matriz porosa em forma de tubo foi cortada em discos finos com 2 mm de espessura através de um micrótomo (ELMI-TEC 650). Outras amostras foram preparadas triturando-se o tubo da matriz, dependendo das análises específicas às quais foram submetidas. Após o tratamento hidrotérmico também separou-se da água mãe um resíduo sólido branco o qual foi caracterizado.



Figura I. 7: Autoclave LECO® TEM-PRES 150RB

I.3.1.2. Tratamentos térmicos

Amostras da matriz porosa obtidas de acordo com a descrição do item anterior foram tratadas termicamente a 600°C, 950°C, 1050°C (forno EDG-FIVE IV) e 1350°C (forno EDG-1700) sob atmosfera de argônio por 2 horas.

I.3.2. Caracterização da matriz.

I.3.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) e espectroscopia de energia dispersiva de elétrons (EDS)

As amostras cortadas na forma de discos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL-JSM-T330A. As amostras foram coladas em suportes de alumínio com 12 mm de diâmetro e recobertas por ouro, depositado por “*sputtering*”, através de um metalizador (BAL-TEC-SCD 050). Amostras não metalizadas foram submetidas a análise por espectroscopia de energia dispersiva de elétrons e ao mapeamento de alumínio.

As análises feitas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas no **Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas-SP)** no microscópio eletrônico de transmissão JEM 3010, operando a 300 kV com um filamento de LaB₆.

I.3.2.2 Análise química de alumínio por absorção atômica.

Amostras de 0,2500g em pó obtida foram dissolvidas em 5 mL de ácido fluorídrico 40% (Synth) em frascos de TPFE, com tampa rosqueável, a temperatura ambiente. A solução obtida foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de polietileno e, diluídas a 100 mL. Em seguida realizou-se a análise em triplicata utilizando-se um Espectrômetro de Absorção Atômica (INTRALAB - AA - 1475).

I.3.2.3 Análise química de boro por absorção atômica.

Para análise quantitativa de boro realizou fusão alcalina de 0,3908g da amostra obtida no item I.3.1.1 utilizando-se pastilhas de NaOH e cadinho de ouro. A massa fundida obtida foi dissolvida em água desionizada e transferida quantitativamente para um balão volumétrico de polietileno e, diluídas a 100 mL. Em seguida realizou-se a análise em triplicata utilizando-se um Espectrômetro de Absorção Atômica (INTRALAB- AA-1475).

I.3.2.4. Dilatometria.

Amostras obtidas na forma de tubos foram submetidas a análise dilatométrica, utilizando-se um dilatômetro horizontal (NETZSCH 402E). As medidas foram realizadas sob atmosfera de argônio ($50\text{cm}^3/\text{min}$), desde a temperatura ambiente até 1400°C com taxa de aquecimento de $4^\circ\text{C}/\text{min}$ e resfriamento espontâneo do forno.

I.3.2.5. Difractometria de raios X (DRX).

As amostras obtidas na forma de pó foram caracterizadas por difratometria de raios X (difratômetro SIEMENS D5000), utilizando-se radiação do cobre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) com monocromador curvo de grafite e velocidade de varredura de $0,020^\circ / 3$ segundos em 2θ .

I.3.2.6. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).

Amostras da matriz, do vidro de partida e do material sólido lixiviado foram submetidos a esta análise. Os espectros foram obtidos com a amostra na forma de pastilha de KBr e uma faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando-se um espectrômetro FT-IR NICOLET IMPACT 400. As amostras tratadas termicamente foram devidamente pesadas e as pastilhas de KBr foram prensadas na proporção de $1/100$ (m/m)

I.3.2.7. Espectroscopia Raman com resolução espacial.

Os espectros Raman foram obtidos à temperatura ambiente utilizando-se um espectrômetro RENISHAW com microscópio acoplado, e laser He-Ne com linha de excitação em $632,8 \text{ nm}$. Para a obtenção de espectros locais utilizou-se uma lente objetiva X80 que combinada com o feixe de $1,25 \text{ mm} \pm 0,10$ promove resolução espacial de $1 \text{ }\mu\text{m}$. A posição do laser sobre a amostra foi monitorada por um sistema de microscópio-camera-TV.

I.3.2.8. Porosimetria de mercúrio.

As medidas de porosimetria foram realizadas utilizando-se um porosímetro de mercúrio MICROMERITCS POROSIZE 9320. Utilizando-se estas medidas obteve-se volume de poros, distribuição de tamanho de poros, área superficial e densidade da matriz porosa.

I.3.2.9. Adsorção e dessorção de nitrogênio.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram medidas à 77 K na faixa de pressão relativa de 10^{-6} a 0,99 utilizando um analisador MICROMERITICS modelo ASAP 2010 com o objetivo de se verificar a presença de meso e microporos. Para as análises as amostras foram previamente secas à 150°C durante 4h sob pressão reduzida de 10^{-3} Torr

I.3.2.10. Ressonância magnética nuclear (RMN).

Amostras obtidas na forma de pó foram submetidas a análise por ressonância magnética nuclear (RMN). Os espectros de ^{29}Si MAS e CPMAS e de ^{27}Al MAS (Magic Angle Spinning, $\theta = 54,74^\circ$) no estado sólido foram realizados em um espectrômetro VARIAN UNITY PLUS 400 MHz operando em 79,5 MHz e 104,2 MHz, respectivamente.

I.3.2.10.1 RMN de ^{29}Si MAS e ^{29}Si CPMAS

Os deslocamentos químicos em todos os espectros de ^{29}Si MAS foram referenciados em relação ao tetrametilsilano (TMS), usando o caulim como referência externa, -91,5 ppm. Espectros quantitativos de ^{29}Si MAS, foram obtidos utilizando-se excitação de 45° ($\pi/4$) com 3,5 μs e tempo de repetição do experimento de 60 s. O ajuste destes parâmetros garantem um perfil espectral correspondente às proporções estequiométricas entre os picos de ressonância. A técnica de Polarização Cruzada, indicada por CPMAS (Cross-Polarization), envolve a transferência de magnetização, apenas via interação dipolar magnética, de núcleos atômicos abundantes (abundância natural do ^1H , 100%) para núcleos raros ou pouco abundantes, tal como o ^{29}Si (abundância natural do ^{29}Si , 4,7 %). O tempo para que ocorra esta transferência de magnetização é chamado de tempo de contato, indicado por t_c , sendo da ordem de alguns ms, tipicamente de 1 a 10 ms. Este experimento é intrinsecamente não-quantitativo, pois ele está submetido à dependência de diferentes tempos de relaxação nuclear que podem afetar o perfil espectral. Neste tipo de experimento é possível evidenciar no espectro os núcleos de ^{29}Si próximos a núcleos de ^1H . Esta proximidade pode se dar através de ligações internucleares ou também pela interação dipolar em que o núcleo atômico raro esteja, eventualmente, submetido na molécula em estudo. A relaxação nuclear no experimento de CPMAS é determinada pela relaxação dos núcleos abundantes de hidrogênio, que é bem mais rápida que a dos núcleos raros, portanto, este experimento pode ser adquirido com tempos de repetição menores. Em silicatos este

tempo é tipicamente de 5 a 10 segundos. Neste trabalho, os espectros de $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$ CPMAS foram obtidos com pulsos de $^1\text{H}(90^\circ)$ de $4,5\ \mu\text{s}$ com tempos de contato, t_c de 2ms e 5ms. O tempo de repetição do experimento utilizado foi de 5s. Utilizou-se rotores de Zircônia (ZrO_2) com rotação em ângulo mágico (MAS) de 6,5 kHz a temperatura ambiente.

1.3.2.10.2. RMN de ^{27}Al MAS

Os espectros de ^{27}Al MAS foram adquiridos com excitação seletiva usando a aplicação de um pulso curto no tempo, $0,6\ \mu\text{s}$ ($\pi/18$), onde as transições $+1/2 \Leftrightarrow -1/2$ são preferencialmente excitadas (interação dipolar magnética), dando assim um caráter quantitativo para os espectros de núcleos quadrupolares ($\text{spin} > 1/2$), tal como o ^{27}Al ($I=5/2$). A relaxação nuclear dos alumínio é extremamente eficiente devido à presença da interação quadrupolar elétrica no sítio nuclear, por isso é possível adquirir espectros com tempos de repetição muito curtos. Neste caso, foi utilizado o tempo de repetição do experimento de 1 s, suficientemente alto para a completa relaxação nuclear longitudinal dos núcleos de alumínio. Utilizou-se rotores de nitreto de silício, Si_3N_4 , que permite maiores velocidades de rotação em ângulo mágico, MAS = 7,5kHz, à temperatura ambiente.

1.3.2.11. Análise termogravimétrica (TG).

A matriz na forma de pó foi submetida a termogravimetria utilizando-se o equipamento TA Instruments SDT 2960; cadinhos de α -alumina, termopares para amostra e referência de Pt-Pt/Rh 13%, com sensibilidade da balança de $0,1\ \mu\text{g}$ e precisão de $\sim 1\%$, capacidade de peso de 200 mg, sensibilidade de $0,001^\circ\text{C}$. O sistema foi calibrado com relação ao peso TGA padrão, linha base DTA e temperatura (usando índio de alta pureza). A medida foi realizada da temperatura ambiente até 1300°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob fluxo de nitrogênio de $50\text{mL}/\text{min}$.

I.4. Resultados e discussão.

I.4.1. Formação da matriz porosa

Os parâmetros experimentais utilizados no tratamento hidrotérmico foram otimizados a partir de uma série de experimentos iniciais a fim de se obter amostras com ausência da fase vítrea remanescente. Os resultados foram reproduzidos. Os tratamentos hidrotérmicos utilizados neste trabalho permitiram, como mencionado na introdução, a hidratação da estrutura vítrea pelas reações químicas entre a água no estado supercrítico e o vidro borossilicato (reações I.1 e I.2). O aumento da quantidade de água na fase vítrea foi relacionado à diminuição da temperatura de transição vítrea, T_g , permitindo que processos de separação de fases ocorram a menor temperatura (TOMOZAWA, et al., 1983). A lixiviação da fase separada, no caso do tratamento hidrotérmico, deve ocorrer em função das propriedades da água no estado supercrítico, as quais são distintas daquelas nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP). O tubo de vidro Pyrex[®] e a matriz porosa obtida estão apresentados na Figura I.8:

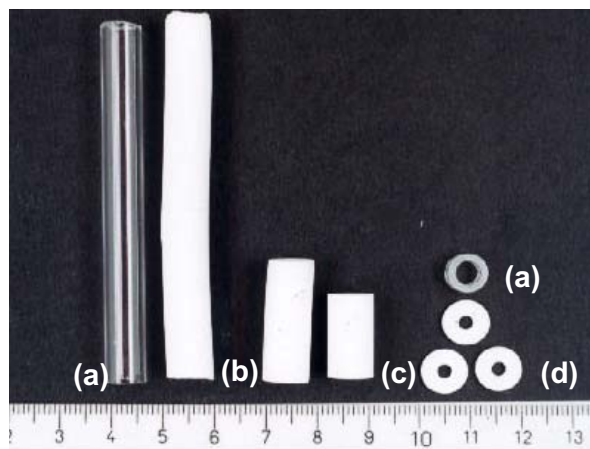


Figura I. 8: Foto (a) tubo de vidro Pyrex[®], (b, c, d) matriz porosa.

A matriz porosa apresenta-se branca com a parede mais espessa, diâmetro externo maior e diâmetro interno menor que os do vidro de partida (Tabela I.4), sugerindo a formação de uma microestrutura porosa.

Tabela I. 4: Especificações da matriz porosa obtida e do vidro Pyrex[®] utilizado como precursor.

Amostra	Diâmetro Externo / mm	Diâmetro Interno / mm	Espessura da Parede / mm
Vidro Pyrex [®]	8,0	5,0	1,5
Matriz Porosa	9,0	3,0	3,0

Como descrito anteriormente acredita-se que a matriz porosa seja formada por dois processos principais, (i) reação entre a fase vítrea e a água no estado supercrítico, reações 1 e 2 e, (ii) separação e lixiviação de fases.

Afim de investigar a ocorrência de ambos os processos, inicialmente avaliou-se por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figura I.9) as principais interações presentes no vidro de partida, na matriz porosa obtida e, no material sólido proveniente do processo de reação entre a água e a sílica (Tabela I.5). Analisando-se o espectro infravermelho do vidro de partida (Figura I.9.a) nota-se a presença de bandas características do vidro aluminoborosilicato: banda atribuída aos estiramentos de grupos silanóis livres em 3770 cm^{-1} e estruturados em 3660 cm^{-1} (Figura I.10), bandas atribuídas ao estiramento e à deformação da água, banda atribuída ao estiramento B-O, bandas atribuídas ao estiramento e à deformação do grupo Si-O-Si, banda atribuída ao estiramento do grupo Si-O⁻, $\nu_{\text{Si-O}}$ em 960 cm^{-1} , banda atribuída à deformação do grupo Si-O-B, banda atribuída ao estiramento Al-O (PRIYA, et al., 1997) .A banda na região de 475 cm^{-1} refere-se a outra deformação O-Si-O, sendo que nesta região também deve estar presente a deformação Al-O que ocorre em aproximadamente 440 cm^{-1} (PRIYA, et al., 1997).

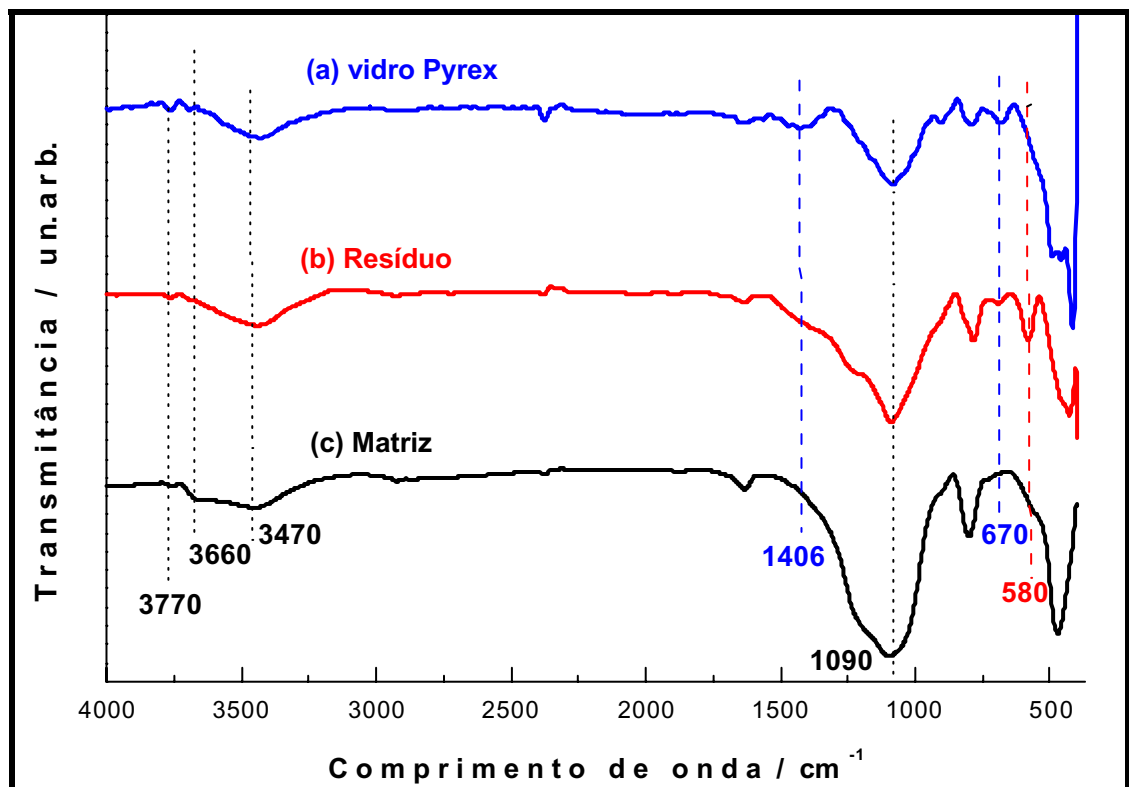


Figura I. 9: Espectros de absorção na região do infravermelho: (a) vidro, (b) resíduo do tratamento hidrotérmico e, (c) matriz porosa obtida via tratamento hidrotérmico.

Tabela I. 5: Atribuições das bandas verificadas no infravermelho.

Comprimento de onda / cm^{-1}	Atribuições
3770	$\nu_{\text{Si-O-H}}$ (livre) [ILER, 1979]
3660	$\nu_{\text{Si-O-H}}$ (estruturado) [ILER, 1979]
3470	$\nu_{\text{O-H}}$ [ILER, 1979]
1640	$\delta_{\text{H-O-H}}$ [ILER, 1979]
1406	$\nu_{\text{B-O}}$ [HANDKE, et al., 1993 e GUITON, et al., 1993]
1090	$\nu_{\text{Si-O-Si}}$ [ILER, 1979]
960	$\nu_{\text{Si-O}}$ [ILER, 1979]
794	$\delta_{\text{Si-O-Si}}$ [ILER, 1979]
670	$\delta_{\text{Si-O-B}}$ [HANDKE, et al., 1993 e GUITON, et al., 1993]
580	$\nu_{\text{Al-O}_n}$ [PRIYA, et al., 1997]
475	$\delta_{\text{O-Si-O}}$ [ILER, 1979]

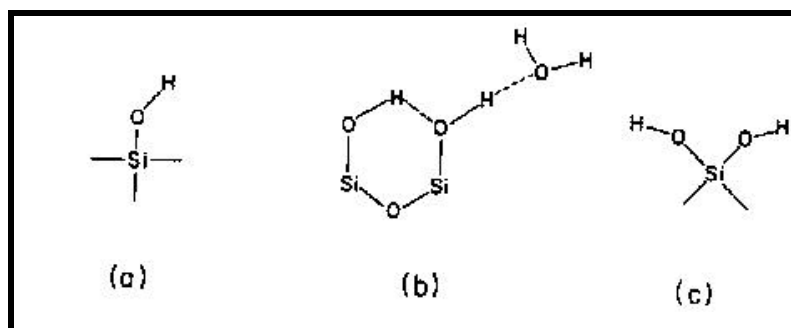


Figura I. 10: Diferentes grupos silanóis existentes na superfície da sílica: (a) grupo livre, $\nu_{\text{Si-O-H}}$ em 3747 cm^{-1} , (b) grupo estruturado, $\nu_{\text{Si-O-H}}$ em 3660 cm^{-1} , com uma molécula de água adsorvida e, (c) dois grupos silanóis ligados a um átomo de silício.

A presença de bandas referentes à sílica no espectro do resíduo obtido após o tratamento hidrotérmico (Figura I.9.b) e a maior intensidade da banda atribuída aos grupos silanóis estruturados em 3660 cm^{-1} no espectro da matriz (Figura I.9.c), confirmam a ocorrência das reações entre a água e o vidro. Parte dos óxidos de boro e de alumínio foram lixiviados, visto que, no espectro do resíduo (Figura I.9.b) estão presentes bandas referentes a estes óxidos. Estas mesmas bandas ($\nu_{\text{B-O}}$ em 1406 cm^{-1} , $\delta_{\text{Si-O-B}}$ em 670 cm^{-1} , $\nu_{\text{Al-O}_6}$ em 580 cm^{-1}) estão atenuadas no espectro referente à matriz porosa (Figura I.9.c), indicando lixiviação destes óxidos. O processo de lixiviação dos óxidos de boro e de alumínio foi confirmado por espectroscopia de absorção atômica (Tabela I.6), a qual indica grande lixiviação de boro, indicando uma possível segregação desta fase. A massa de sílica apresentada foi estimada a partir dos valores obtidos para o alumínio e para o boro pela absorção atômica.

Tabela I. 6: Composição percentual da matriz porosa.

Amostra	SiO ₂ (%)	B ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	Al ₂ O ₃ (%)
Vidro Pyrex ^{®4}	80,6	13,0	4,1	2,3 (2,85) ⁵
Matriz Porosa	≈95	1,93	---	2,64

⁴Catálogo Corning 1999; ⁵percentagem de massa do Al₂O₃ sem a contribuição das massas de B₂O₃ e Na₂O.

Os difratogramas de raios X (Figura I.11) da matriz porosa obtida, assim como o do resíduo do tratamento hidrotérmico, apresentam-se não cristalinos. Este fato indica que as condições experimentais utilizadas no tratamento hidrotérmico, não propiciaram cristalização do produto e do resíduo, como geralmente é observado na vasta literatura sobre tratamentos hidrotérmicos para obtenção de monocristais. Os halos observados nos difratogramas são característicos da sílica não cristalina.

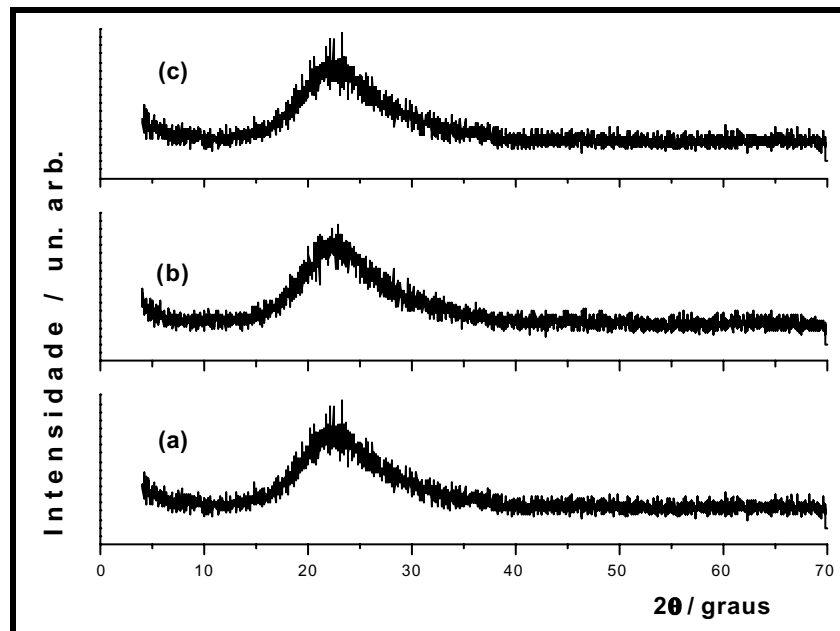


Figura I. 11: Difratogramas de raios X: (a) matriz porosa obtida por tratamento hidrotérmico, (b) resíduo do tratamento hidrotérmico e, (c) vidro Pyrex[®].

O processo de separação de fases foi inicialmente investigado por espectroscopia Raman com resolução espacial. Os espectros foram obtidos utilizando-se um disco da matriz porosa contendo fase vítrea remanescente, ou seja, não reagida (Figura I.12.a). Esta amostra foi obtida realizando-se o tratamento hidrotérmico em um tempo menor àquele utilizado para obter a matriz porosa uniforme, sem a presença de fase vítrea. Notou-se por MEV (Figura I.12.b) a presença de uma interface fase vítrea/matriz bem definida sendo a fase vítrea remanescente não porosa e a parte que sofreu reação porosa.

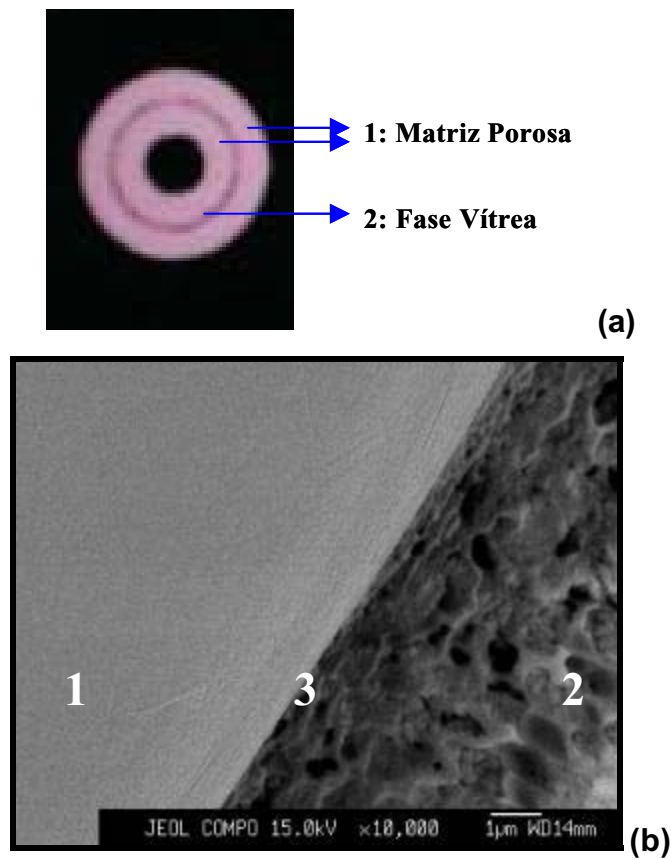


Figura I. 12: (a) foto da matriz contendo fase vítrea remanescente, (b) microscopia eletrônica de varredura da matriz. Região 1: fase vítrea remanescente, região 2: matriz porosa e região 3: interface matriz - fase vítrea.

Os espectros Raman locais (Figura I.14) foram obtidos nas regiões da fase vítrea remanescente, da matriz porosa e da interface matriz porosa/fase vítrea, regiões 1, 2 e 3 da Figura I.13, respectivamente, além do borato de sódio utilizado como referência.

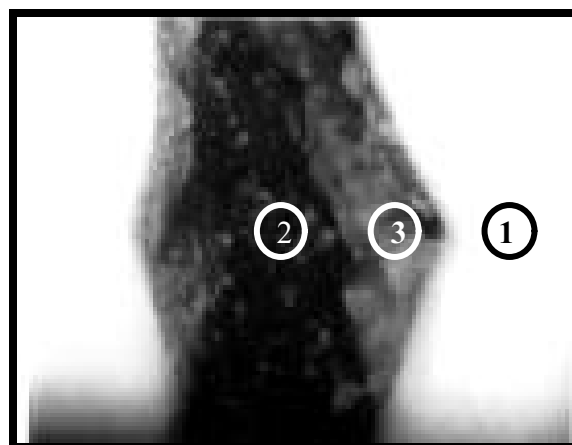


Figura I. 13: Foto obtida a partir do microscópio acoplado ao espectrômetro Raman (1) fase porosa, região 2 da Figura I.12.b, (2) fase vítrea remanescente, região 2 da Figura I.12.b e, (3) interface entre as fases, região 3 da Figura I.12.b. Os círculos mostram onde o Laser foi posicionado sobre a amostra para a obtenção dos espectros.

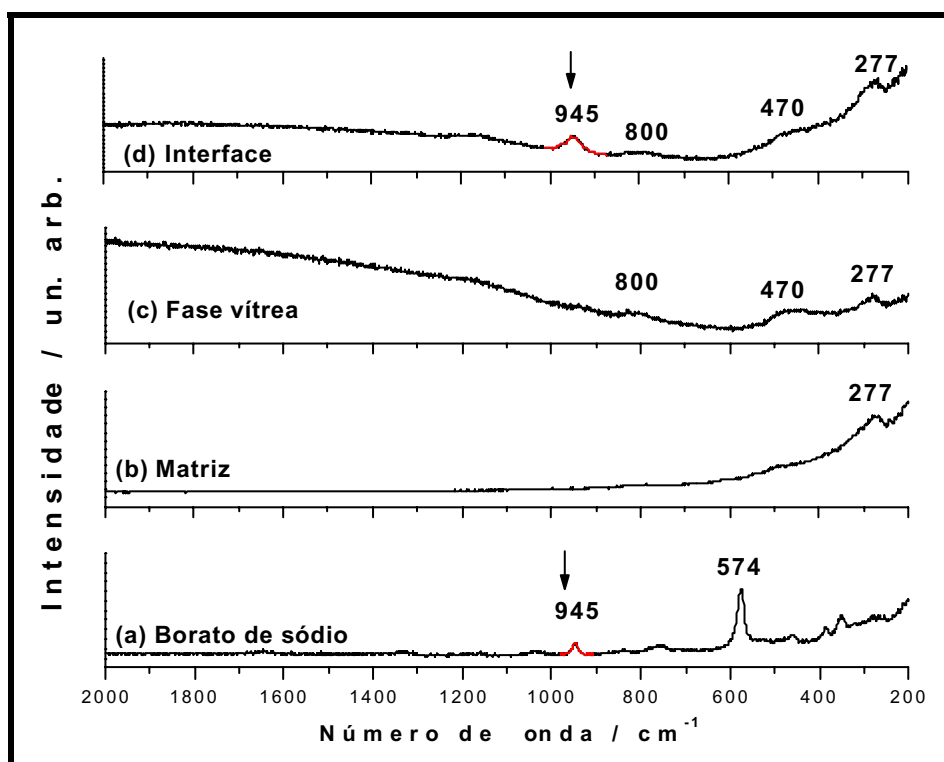


Figura I. 14: Espectros Raman pontuais: (a) borato de sódio, utilizado como referência, (b) matriz porosa, região 1 da Figura I.13, (c) fase vítrea remanescente, região 2 da Figura I.13, e (d) interface entre a fase vítrea - matriz porosa, região 3 da Figura I.13.

O espectro Raman do borato de sódio (Merck) apresenta duas bandas principais situadas em 945 cm^{-1} e 574 cm^{-1} atribuídas aos grupos ortoborato (BO^{3-}) e diborato ($\text{B}_4\text{O}_7^{3-}$), respectivamente (KAMITSOS, et al., 1987). O espectro da matriz porosa apresenta bandas em 800 cm^{-1} , 470 cm^{-1} e 277 cm^{-1} as quais podem ser atribuídas a $\delta\text{Si-O-Si}$, $\delta\text{Si-O-Si}$ e a vibrações da sílica, respectivamente. O espectro da fase vítrea apresenta as mesmas bandas, sendo que as bandas em 800 cm^{-1} e 470 cm^{-1} também podem ser atribuídas a anéis do tipo boroxol ($\text{B}_3\text{O}_{4,5}$) e a diboratos isolados (KAMITSOS, et al., 1987), respectivamente. Verifica-se no espectro obtido na interface matriz - fase vítrea as mesmas bandas observadas no espectro da fase vítrea e uma banda extra situada em 945 cm^{-1} , a qual é atribuída aos grupos ortoboratos, indicando, portanto, a presença de uma segunda fase dispersa na interface.

A segregação desta fase rica em ortoborato, possivelmente ortoborato de sódio segundo os dados de Raman e absorção atômica, foi confirmada utilizando a microscopia eletrônica de varredura (Figura I.15), fazendo-se uso da técnica de elétrons retro-espalhados.

As imagens mais conhecidas obtidas por microscopia eletrônica de varredura são imagens topográficas. Tais imagens são obtidas a partir de elétrons de menor energia,

elétrons secundários, que colidem com a superfície da amostra e por choques inelásticos são refletidos. No entanto, existem imagens geradas a partir de elétrons retro-espalhados. Este tipo de imagem traz consigo informações sobre a composição química superficial, que quando captadas e interpretadas, fornecem imagens não mais pelo contraste topográfico mas por contraste de número atômico. A imagem por elétrons retro-espalhados é formada por elétrons que emergem da superfície após consecutivos espalhamentos elásticos com os núcleos atômicos. Nesse processo o elétron desvia-se de 2 a 5 graus de sua trajetória inicial sem alterar significativamente sua energia cinética. Como resultado final desse espalhamento cerca de 30% dos elétrons incidentes emergem da superfície e a fração emergente é tanto maior quanto maior for o número atômico do átomo presente na superfície.

Os pontos escuros observados na foto (Figura I.15-a) indicam a presença da fase segregada. Segundo a forma destas partículas pode-se ainda inferir, mesmo que qualitativamente, que a formação desta fase ocorre por nucleação e crescimento em detrimento à decomposição espinodal. Apesar da dificuldade em se determinar o tipo de formação de fases segregadas em vidros, de acordo com GUTZOW, et al., 1995, este processo pode ser classificado de modo geral em função dos diferentes estágios da transformação de fase (Figura I.16). Entretanto, cabe ressaltar que algumas vezes, o processo de separação de fases por nucleação e crescimento leva a estruturas porosas interconectadas típicas da decomposição espinodal e, algumas vezes, a decomposição gera partículas randomicamente distribuídas típicas do processo de nucleação e crescimento. Infelizmente, não foi possível obter a microanálise destas partículas, uma vez que o feixe utilizado para tal análise abrange uma região maior que o tamanho das partículas. Tentou-se ainda obter tal microanálise utilizando-se a microscopia eletrônica de transmissão, entretanto, neste caso a análise foi impossibilitada pela dificuldade na preparação de amostras transparentes ao feixe e, também, pela instabilidade da amostra frente ao feixe de elétrons.

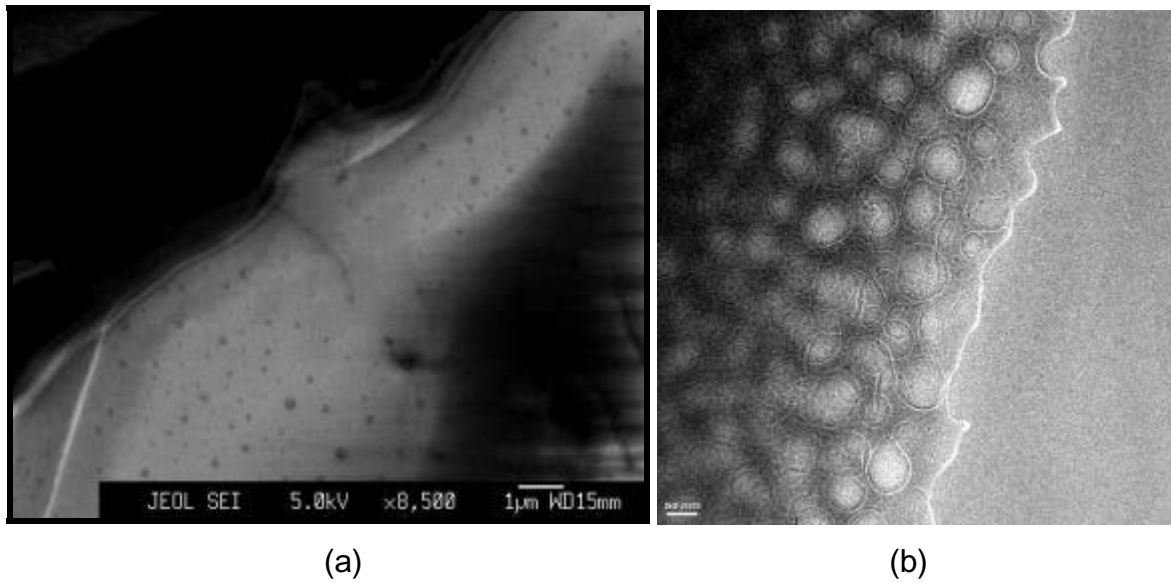


Figura I. 15: Microscopias da interface ilustrando a fase segregada, possivelmente composta por borato de sódio: (a) microscopia eletrônica de varredura, utilizando elétrons retro-espalhados e, (b) microscopia eletrônica de transmissão.

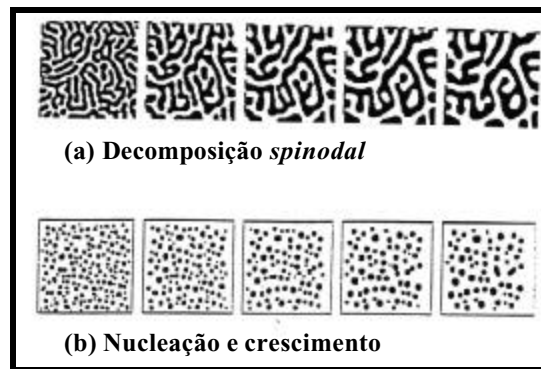


Figura I.16: Diferentes estágios de transformação de fases: (a) decomposição *spinodal* e, (b) nucleação e crescimento. Adaptado de Gutzow, et al., 1995.

I.4.2. Caracterização da matriz.

I.4.2.1. Topologia e composição

A matriz obtida via tratamento hidrotérmico apresenta microestrutura porosa homogênea em toda a área transversal do tubo (Figura I.17). Os poros são interconectados e formam canais por todas as direções. Nota-se a presença de pequenos poros nos contornos dos canais observados na micrografia obtida em maior ampliação (Figura I.17.b).

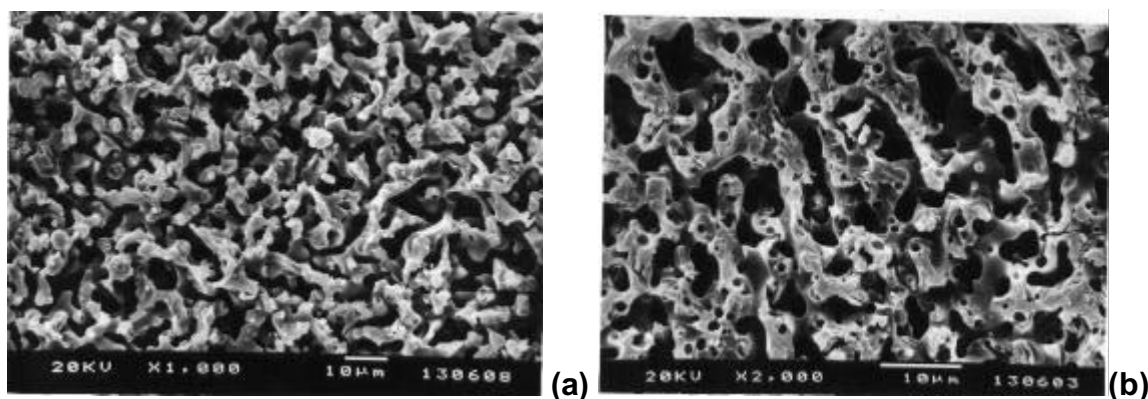


Figura I. 17: Micrografias da superfície dos discos da matriz porosa de sílica obtida por tratamento hidrotérmico, utilizando-se água como solvente: (a) x1000 e (b) x2000.

A composição da matriz foi novamente investigada através da análise por energia dispersiva de elétrons (EDS). A microanálise eletrônica é baseada na medida de raios X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As energias de raios X são específicas para cada elemento químico. Deste modo, é possível identificar o elemento químico que está emitindo a radiação. O espectro de raios X também contém um contínuo de fótons, denominado Bremsstrahlung, que forma um ruído de fundo nos picos característicos, limitando a sensibilidade do método, que está na faixa de ppm para a maioria dos elementos. Espectros de raios X podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio, porém, a emissão dos primeiros dez elementos químicos de menor número atômico consiste de bandas na região de baixa energia onde são grandes as perdas de energia por absorção devido a alta penetração do feixe eletrônico (KESTENBACH, 1994).

A emissão de linhas de raios X é conhecida como radiação característica porque as energias correspondentes à emissão são determinadas pela diferença energética entre os níveis eletrônicos que são específicos para cada elemento químico em função do número atômico. A energia de uma linha em particular aumenta lentamente com o número atômico do átomo emissor, devido ao aumento de energia de ligação das camadas mais internas.

O espectrômetro de dispersão de energia (EDS) trabalha sob o princípio de que a energia de um fóton, E , está relacionada com a frequência de onda eletromagnética, ν (Equação I.4):

$$E = h\nu \quad (I.4)$$

onde
 h é a constante de Plank

Assim a equação de Moseley (Equação I.5) pode ser formulada em termos de energia (Equação I.6) e, portanto, a medida de energia de um fóton identifica o elemento emissor.

$$\sqrt{\nu} \propto Z - C \dots (1.5)$$

onde
 Z é o número atômico e
 C é uma constante.

$$\sqrt{\frac{E}{h}} = Z - C \quad (1.6)$$

As intensidades de raios X, emitidos por vários elementos que constituem a amostra, são aproximadamente proporcionais as frações em peso de cada elemento emissor. Entretanto, as intensidades medidas de uma amostra em relação a um padrão de composição conhecida, não refletem necessariamente a razão de concentração com elevada precisão, sendo necessária a utilização de vários fatores de correção, entre eles, a de número atômico, a de absorção e a de fluorescência. Estas correções geralmente são feitas por software presente no espectrômetro e são conhecidas como correção ZAF (FEGLER, 1993).

Com o objetivo de se verificar qualitativamente a composição química da matriz obtida por tratamento hidrotérmico utilizou-se a espectroscopia de energia dispersiva de elétrons (Figura I.18). O espectro mostra que a matriz porosa obtida é constituída de silício, alumínio e oxigênio.

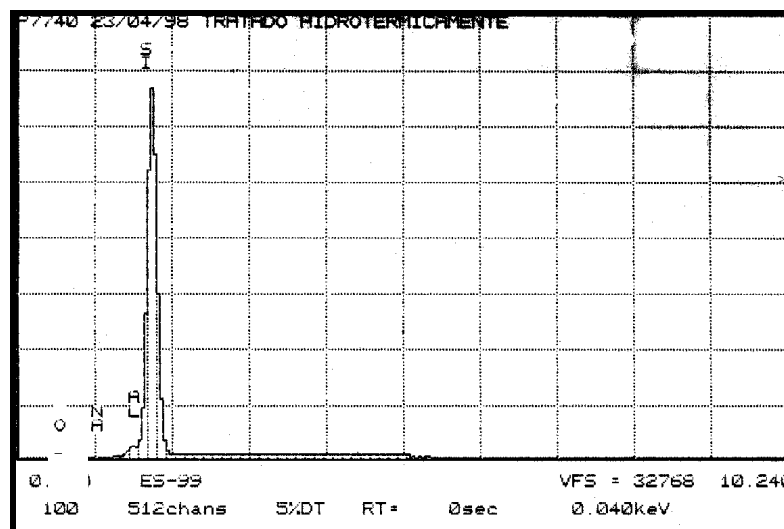


Figura I.18: Energia dispersiva de elétrons, EDS, da matriz porosa de sílica obtida por tratamento hidrotérmico.

Considerando os fatores de correção mencionados acima e a não utilização de padrões, esta análise permite ainda inferir qualitativamente que a matriz obtida por tratamento hidrotérmico possui alta concentração de sílica, baixa concentração de alumínio. A presença de boro não foi verificada em função de seu baixo número atômico, como descrito anteriormente.

Outra característica importante da microanálise por raios X, utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura, está associada a possibilidade de mapeamento da distribuição de elementos da amostra. Para produzir tal mapa, o sinal de raios X obtido por um espectrômetro de EDS é utilizado para modular o brilho do tubo de raios catódicos (TCR), produzindo a imagem (KESTENBACH, 1994).

Utilizando-se o mapeamento seletivo verificou-se a distribuição do alumínio na superfície da matriz porosa (Figura I.19). Nota-se por este mapeamento que o alumínio (pontos brancos) está distribuído uniformemente pela matriz porosa.

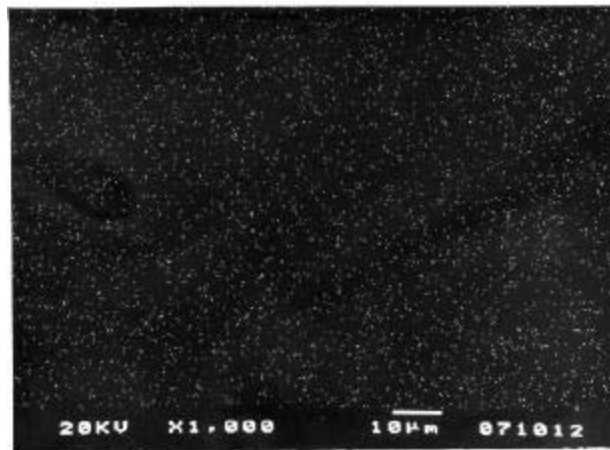


Figura I.19: Mapeamento seletivo de alumínio por microscopia eletrônica de varredura.

1.4.2.2. Porosimetria

A porosimetria da matriz foi investigada basicamente utilizando-se as técnicas de intrusão de mercúrio e por fisissorção de nitrogênio.

A porosimetria de mercúrio fornece dados para cálculo do volume e distribuição de tamanho de poros, de densidade e da área superficial. Os ensaios de porosimetria de mercúrio permitiram a obtenção da densidade da matriz, pois pode-se calcular o volume da amostra (V_a), que é dado por:

$$V_a = \frac{(M_{\text{PHg}} + M_a - M_{a\text{PHg}})}{\rho_{\text{Hg}}} \quad (1.7)$$

sendo M_{PHg} a massa do penetrômetro cheio de mercúrio, M_a é a massa da amostra, M_{aPHg} é a massa do penetrômetro mais a amostra, cheio de mercúrio e ρ_{Hg} é a densidade do mercúrio. A densidade da amostra será dada por $\rho_a = M_a/V_a$.

A distribuição de tamanhos de poros por penetração de mercúrio foi proposta por WASHBURN, 1967, através da relação:

$$P_{Hg} = -\frac{(4\gamma_m \cos\theta_{Hg})}{d_p} \quad (1.8)$$

em que d_p é o diâmetro do poro cilíndrico sendo preenchido por mercúrio, cuja tensão superficial é γ_m quando a pressão é P_{Hg} , e o ângulo de contato com o material analisado é θ_{Hg} .

A equação acima somente pode ser utilizada em determinada distribuição de tamanho de poros, se o produto $\gamma_m \cos\theta_{Hg}$ puder ser considerado constante. Neste caso, o diâmetro de poro é inversamente proporcional à pressão aplicada para ocorrer a intrusão. A área superficial da matriz porosa, também, pode ser calculada a partir da distribuição de tamanho de poros utilizando a equação:

$$S = (\gamma_m \cos\theta_{Hg})^{-1} \int_0^{V_p} P_{Hg} dV_{Hg} \quad (1.9)$$

ROOTARE E PRENZLOW, 1921, deduziram a equação acima sem qualquer simplificação a respeito da geometria do poro, exceto pelo trabalho requerido para introduzir o mercúrio nos poros ser medido como trabalho PV. Conhecendo-se a tensão superficial do mercúrio e o ângulo de contato efetivo do mercúrio, a área de superfície pode ser determinada. A precisão do método está limitada para poros maiores que **3 nm**, pois, para poros menores os erros cometidos devido à compressibilidade do mercúrio não justificam o uso do método de porosimetria.

Os dados de volume, distribuição de tamanho de poro, de densidade e da área superficial das matriz porosa estão apresentados na Tabela I.7.

Tabela I. 7: Resultados de porosimetria de mercúrio.

Dados	Matriz Porosa
Área Superficial, m ² /g	11,5
Porosidade, %	48,5
Diâmetro Médio de Poros, μm	2,34
Densidade do Bulk, g/cm ³	1,10
Densidade Aparente, g/cm ³	2,14

A matriz porosa obtida possui alta porosidade, com diâmetro médio de poros na faixa de micrômetros, podendo então ser classificada como macroporosa, segundo a porosimetria de mercúrio. Nota-se que a densidade aparente, densidade do esqueleto, está bem próxima a densidade da sílica não-cristalina que é de 2,20 g/cm³ (MERCK INDEX) e os valores de densidade das amostras, densidade do bulk, são bem menores devido a presença de poros.

O gráfico de distribuição de tamanho de poros, diferencial de intrusão vs diâmetro de poros (Figura I.20.a), indica distribuição monomodal de poros com dimensões em torno de 2,5 μm. O gráfico de área superficial em função de diâmetro de poros, área acumulada de poro vs diâmetro poros (Figura I.20.b) mostra a existência de poros menores entre 1μm a 0,05μm os quais devem contribuir significativamente para os valores de área superficial das amostras. Observa-se ainda um ligeiro aumento no final destas curvas devido a compressão do mercúrio.

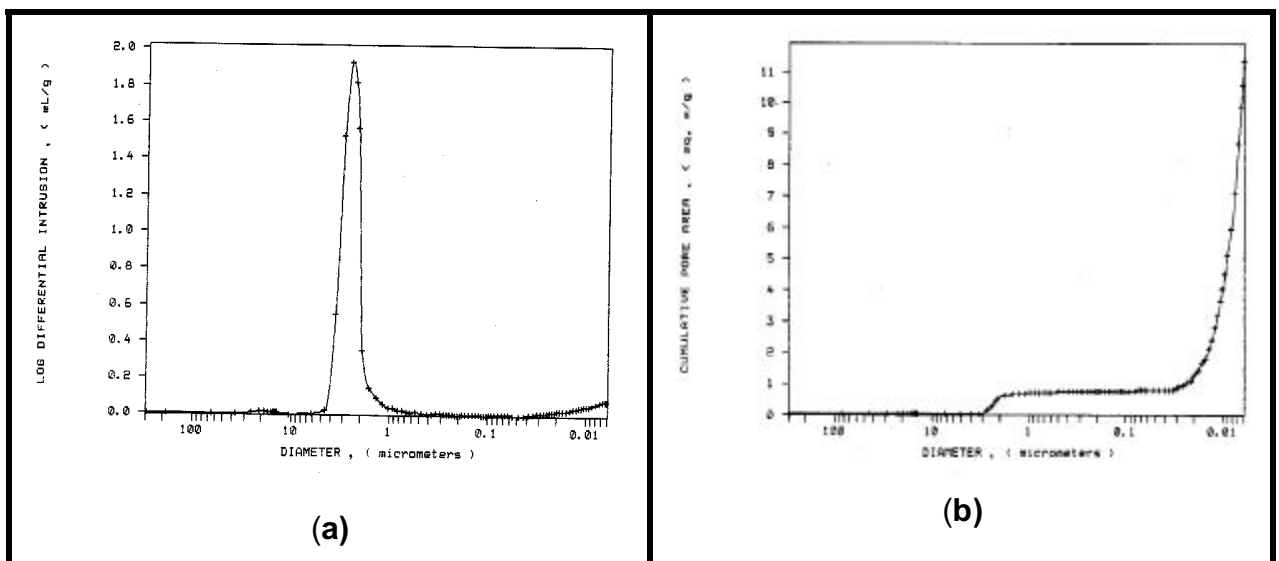


Figura I. 20: Resultados de porosimetria de mercúrio da matriz obtida via tratamento hidrotérmico: (a) distribuição de tamanho de poros e, (b) distribuição de área superficial em função do diâmetro de poros.

A existência de mesoporos e microporos foi verificada por fisissorção de nitrogênio. Segundo a definição da IUPAC (EVERETT, 1972), adsorção é o enriquecimento (adsorção positiva) ou empobrecimento (adsorção negativa) de um ou mais componentes de uma fase numa camada interfacial. No caso de uma interface gás-sólido, as moléculas do gás são atraídas para a zona interfacial como consequência de forças atrativas exercidas pela superfície.

As forças intermoleculares podem dividir-se em dois grupos, conforme a sua natureza:

(i) Forças específicas, que exigem uma característica particular das moléculas, por exemplo: ligações de hidrogênio entre dois átomos de elevada eletronegatividade pertencentes a moléculas distintas; atrações eletrostáticas entre moléculas polares ou com dipolos permanentes;

(ii) Forças não específicas, forças dispersivas ou forças de London, que estão sempre presentes pois exigem apenas a presença de elétrons. Elas resultam de uma polarização momentânea induzida por flutuações rápidas na densidade eletrônica das moléculas vizinhas.

A adsorção diminui a energia livre superficial do sistema, sendo um processo espontâneo, $\Delta G < 0$. Por outro lado, há uma diminuição do número de graus de liberdade, pois as moléculas do adsorvido só podem deslocar-se sobre a superfície, isto é $\Delta S < 0$. Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $\Delta H < 0$, ou seja, a adsorção é um processo exotérmico. Portanto, de acordo com o princípio de le Chatelier - van't Hoff, a quantidade de gás adsorvido no equilíbrio diminui quando a temperatura aumenta.

Quando o processo envolve apenas forças de van der Waals, não há alteração química das moléculas adsorvidas denominando-se **Adsorção Física** ou *Fisissorção*. Eventualmente, podem estabelecer-se ligações químicas com centros ativos da superfície, conduzindo à formação de um composto químico de superfície, ou complexo de adsorção: denominando-se **Adsorção Química**. No primeiro caso, camadas moleculares sobrepostas podem ser formadas (adsorção em multicamadas), enquanto que, na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (SING et al., 1985).

Há vários mecanismos pelos quais um sólido poroso pode reter um vapor. Já se mencionou a fisissorção, que origina multicamadas adsorvidas a temperaturas baixas. Este é o mecanismo responsável pela adsorção em meso e macroporos e, também, na superfície externa dos materiais. No entanto, as dimensões dos microporos são da

mesma ordem de grandeza das dimensões das moléculas e, por isso, a adsorção nestes poros tem características especiais. As energias de adsorção são elevadas, o adsorvido fica retido num estado condensado e as quantidades adsorvidas a baixas pressões são muito elevadas (SING et al., 1985).

Um terceiro mecanismo de retenção de vapores em sólidos porosos é a condensação capilar. Na realidade, a pressão de saturação do vapor no interior de um poro é inferior à pressão de saturação do vapor determinada em contato com superfícies sem curvatura. Essa pressão é tanto menor quanto menor for a dimensão do poro, de acordo com a equação de Kelvin. Ao se determinar experimentalmente a isoterma de equilíbrio de adsorção, n^a vs. (p/p_0) , quando se atingir a pressão correspondente à pressão de saturação em poros de um dado tamanho haverá condensação e esses poros ficam saturados. À medida que a pressão aumenta, poros cada vez maiores vão ficando saturados por condensação do adsorvido (SING et al., 1985).

O exame de numerosos resultados experimentais permitiu classificar as isotermas de equilíbrio de adsorção em seis tipos característicos, representados na Figura I.21. Cada tipo de isoterma está associado a um determinado mecanismo. Em consequência, da observação de isotermas experimentais pode-se tirar algumas conclusões sobre a textura porosa de diversos materiais.

As isotermas do **tipo I** caracterizam-se pela existência de um patamar, que começa a se definir a partir de baixas pressões relativas. Estas correspondem ao mecanismo de adsorção em microporos e são características de sólidos essencialmente microporosos (sem outros tipos de poros) e com áreas externas desprezíveis, como é o caso de muitos carvões ativados e zeólitas. O patamar corresponde ao preenchimento completo dos microporos e, portanto, a sua altura é proporcional ao volume de microporos. Esta isoterma representa também a adsorção química, caso em que, o valor limite corresponde à formação de uma camada monomolecular adsorvida nos centros ativos.

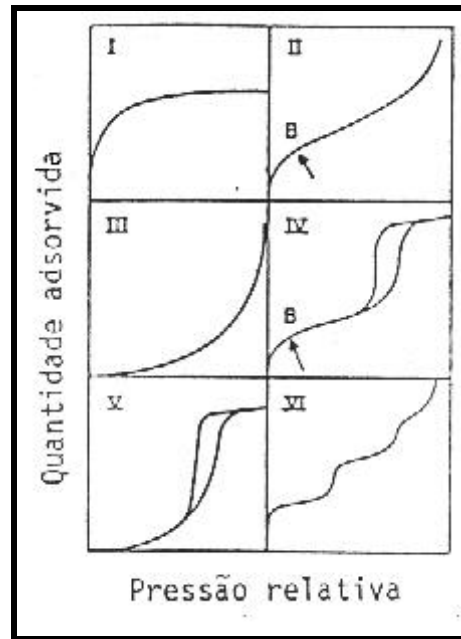


Figura I. 21: Tipos de isothermas de equilíbrio de adsorção. Adaptado de SING et al., 1985.

As isothermas dos **tipos II e III** são características da adsorção em multicamadas. Podem ocorrer em sólidos não porosos e, neste caso, a adsorção ocorre na superfície externa das partículas do material, em sólidos macroporosos onde a condensação capilar ocorre a pressões relativas muito próximas da unidade, não sendo detectável experimentalmente ou ainda, em materiais com mesoporos de geometria tal que a condensação só pode ocorrer à pressão de saturação, que é o caso de mesoporos em forma de fenda entre placas paralelas.

As isotérmicas dos **tipos IV e V**, que apresentam um patamar bem definido a altas pressões relativas, indicam a ocorrência de condensação capilar. O patamar corresponde ao preenchimento de todos os poros com adsorvido no estado líquido. Assim, o volume de poros pode ser estimado pela chamada regra de Gurvitsch, convertendo a quantidade máxima adsorvida, n_{sat}^a , lida no patamar, em volume de líquido: $V_P = n_{sat}^a V_M^L$, sendo V_M^L o volume molar do adsorvido no estado líquido. Estas isothermas são observadas em sólidos com mesoporos de geometria tal que permite a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas inferiores à unidade, como por exemplo, poros cilíndricos, cônicos, em forma de tinteiro.

A isoterma do **tipo VI** (em degraus) ocorre em superfícies uniformes não porosas e, representa adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde a capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

As isotermas dos tipos III e V são pouco freqüentes e são características de interações gás-sólido fracas (Ex.: adsorção de H₂O ou alcanos em polímeros).

O fenômeno de histerese, ilustrado na Figura I.21 para as isotermas dos tipos IV e V, está associado com diferentes pressões de saturação na condensação do vapor e na evaporação do líquido nos poros.

Em conseqüência das pressões de saturação não serem iguais para a condensação e para a evaporação no interior dos poros, resultam fenômenos de histerese, isto é, as isotermas de adsorção e de dessorção não coincidem.

Segundo a classificação da IUPAC (SING, et al., 1985) pode-se identificar quatro tipos principais de histerese, como se indica na Figura I.22. Cada uma delas está associada a uma determinada geometria dos poros.

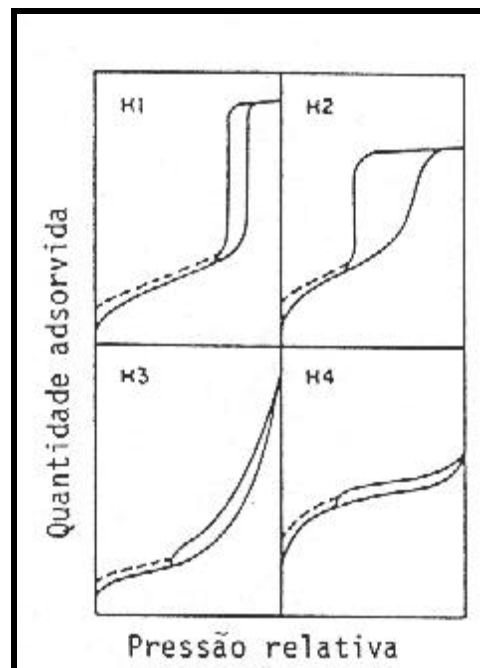


Figura I. 22: Tipos de histerese. Adaptado de SING, et al., 1985.

A Histerese **tipo H1** é caracterizada por dois ramos da isoterma quase paralelos. Normalmente, está associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme e ordenadas regularmente. O modelo geométrico conveniente para os mesoporos é o de cilindros abertos nas duas extremidades.

A Histerese **tipo H2**, em que só o ramo de dessorção é praticamente vertical, associa-se aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com um gargalo estreito e corpo largo, poros em forma de tinteiro

A Histerese **tipo H3**, caracteriza-se por dois ramos da isoterma assintóticos relativamente à vertical $p/p_0 = 1$. Está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda.

Já a Histerese **tipo H4** é caracterizada por dois ramos da isoterma quase horizontais e paralelos para uma extensa gama de valores da abcissa. Este tipo está também associado a poros estreitos em fenda; o caracter tipo I da isoterma é indicativo da presença de microporos.

O experimento de adsorção de nitrogênio revelou a presença de micro e mesoporos na estrutura macroporosa da matriz. A isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio (Figura I.23.a) pode ser classificada como tipo II segundo as recomendações da IUPAC (SING, et al., 1985 e ROUQUEROL, et al., 1994). A isoterma é característica da adsorção em multicamadas, sendo característica de sólidos não porosos e sólidos macroporosos. A condensação capilar neste caso não pode ser detectável pois ocorre a pressões relativas muito próximas da unidade, ou ainda em materiais com mesoporos de geometria tal que a condensação só pode ocorrer à pressão de saturação, que é o caso dos mesoporos em forma de fenda entre placas paralelas. A histerese observada (Figura I.23.a) pode ser classificada do tipo H3 indicando a presença poros entre 2,5 nm a 100 nm. (Figura I.23.a) e, está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda. A distribuição de tamanho de poros foi obtida a partir dos dados de adsorção e dessorção usando o método de B.J.H. Poros com distribuição em torno de 2 nm (20 Å) foram observados por adsorção (Figura I.23.b). A curva de distribuição de tamanho de poros obtida por dessorção (Figura I.23.c) apresenta-se monomodal com máximo de distribuição de poros em torno de 25 nm. Tais curvas indicam, portanto, a presença de micro e mesoporos.

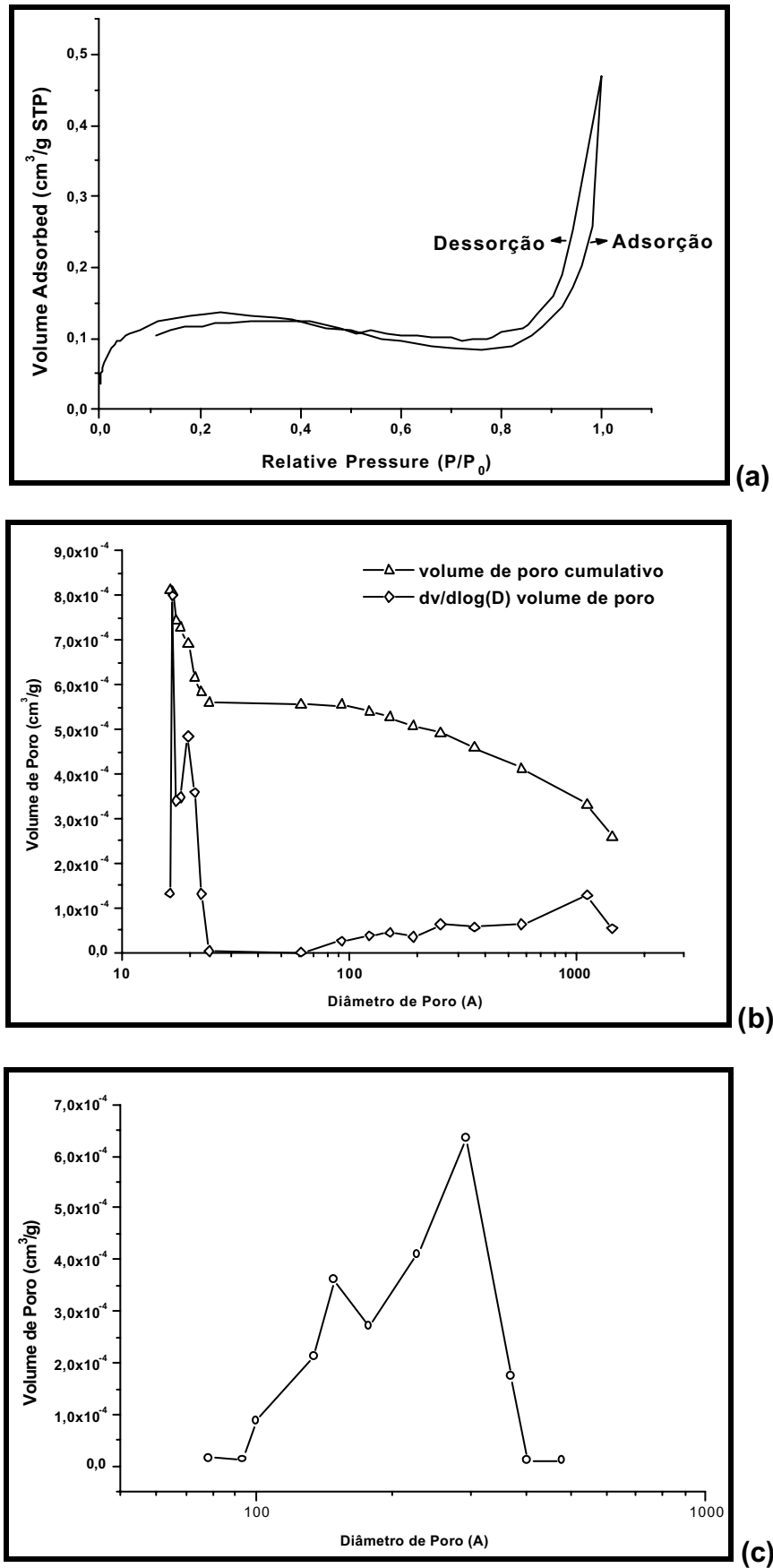


Figura I. 23: Dados de porosimetria obtidos por adsorção-dessorção de nitrogênio: (a) isothermas de adsorção-dessorção e distribuição de tamanho de poros calculado pelo método Barret-Joyner-Halenda (B.J.H.), (b) a partir dos dados de adsorção e (c) a partir dos dados de dessorção.

1.4.2.3. Ressonância magnética nuclear de sólidos.

A natureza química dos átomos de silício e alumínio presentes na matriz foi investigada por ressonância magnética nuclear de estado sólido. A espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear é uma técnica poderosa na caracterização de materiais. Espectros de amostras sólidas são constituídos por linhas muito largas que podem atingir até centenas de kHz. As linhas de RMN refletem a distribuição dos núcleos em diferentes ambientes químicos. Desta forma, a técnica fornece informações importantes sobre a composição química do material. Os alargamentos de linha resultam de interações que os vários núcleos, presentes nos materiais, experimentam com sua vizinhança. Estas interações contêm informações de caracter estrutural e dinâmico extremamente úteis para a caracterização dos materiais. As principais interações são: (i) interação dipolar magnética, (ii) interação de deslocamento químico e (iii) interação quadrupolar elétrica.

(i) Interação dipolar magnética

A principal razão para um espectro de RMN de núcleos com spin 1/2 apresentar-se alargado, ou seja, com baixa resolução, é a interação dipolar magnética entre momentos nucleares magnéticos. Para núcleos de ^{13}C em polímeros orgânicos, por exemplo, a interação magnética normalmente ocorre com os núcleos próximos de ^1H os quais são abundantes neste tipo de material. Os núcleos de ^{13}C são suficientemente diluídos de maneira que as interações dipolares magnéticas homonucleares, ^{13}C - ^{13}C , são fracas e, portanto podem ser negligenciadas. A interação dipolar heteronuclear consiste no acoplamento magnético direto entre os núcleos de ^{13}C e ^1H (Figura I.24) ou entre os núcleos de ^{29}Si e ^1H .

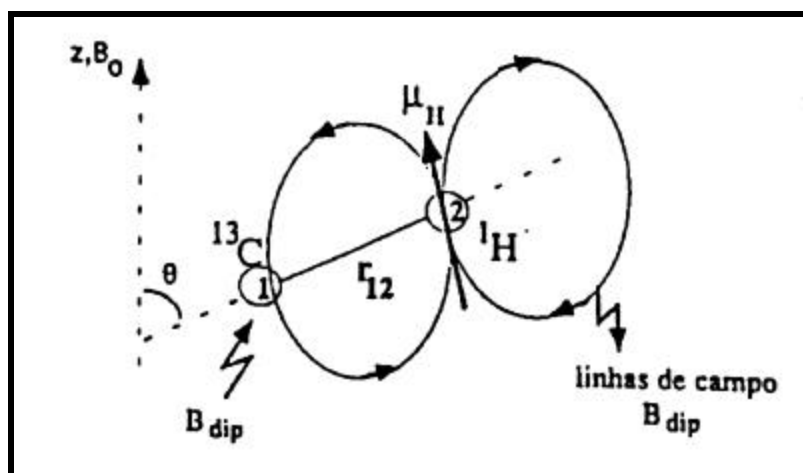


Figura I. 24: Campo dipolar magnético no núcleo de ^{13}C produzido pelo núcleo ^1H . Adaptado de GIOTTO, 1997.

O núcleo de ^{13}C pode experimentar, além do campo magnético externo B_0 , um campo magnético dipolar ao longo da direção z , B_{dip} , produzido pelo momento magnético nuclear μ_H do núcleo de ^1H situado a uma distância r_{12} . O campo magnético dipolar, B_{dip} , depende da distância internuclear r_{12} , do ângulo θ , entre o vetor internuclear e o campo externo, e do momento magnético μ_H .

$$B_{dip} = \left(\frac{\mu_H}{r_{12}^3} \right) (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (1.10)$$

Alargamentos devido a interação dipolar magnética sempre ocorrem em sólidos pois geralmente os pares nucleares estão em várias distâncias internucleares r_{ij} e orientações θ_{ij} , produzindo diversas frequências de ressonância e uma linha espectral larga.

(ii) Interação de deslocamento químico

A equação fundamental da Ressonância Magnética Nuclear relaciona a frequência de ressonância ω_0 , com o campo magnético aplicado B_0 chamada frequência de Larmor, a qual é dada por:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (1.11)$$

O fator magnetogírico γ possui valor específico para cada núcleo atômico. A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear depende da interação de deslocamento químico, o qual origina-se da interação dos spins do núcleo atômico com o campo magnético externo B_0 e dos elétrons com o núcleo. A frequência de Larmor de um núcleo depende diretamente do ambiente nuclear e eletrônico que o envolve. O campo magnético externo induz, via circulação eletrônica um campo magnético local secundário B_i , o qual pode subtrair-se ou somar-se ao campo aplicado e, então, blindar o núcleo em questão, deslocando a frequência de ressonância. De modo geral, o campo local, B_{loc} , sentido por um núcleo é o vetor soma do campo externo aplicado, B_0 e o campo induzido B_i .

$$\omega_0 = \gamma B_{loc} = \gamma(B_0 - B_i) \quad (1.12)$$

ou

$$\omega_0 = \gamma B_0 (1 - \sigma) \quad (I.13)$$

Onde, σ , é a constante de blindagem magnética. Os parâmetros γ e B_0 são constantes durante um experimento e, portanto, quanto maior for a blindagem menor ω_0 . Assim, os núcleos mais blindados ressoam em frequências menores no espectro (Figura I.25).

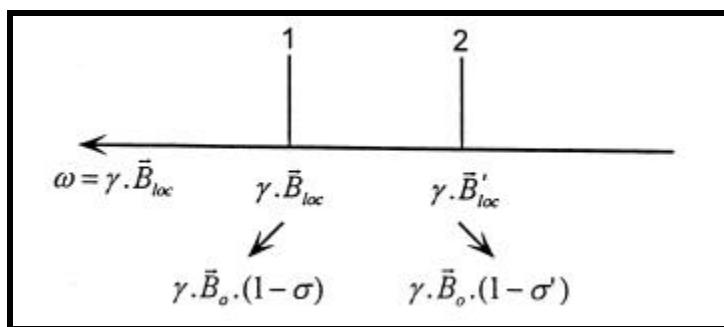


Figura I. 25: Linhas de ressonância correspondentes aos deslocamentos químicos isotrópicos dos núcleos 1 e 2 Adaptado de GIOTTO, 1997.

O grau de blindagem magnética depende tanto da densidade dos elétrons em circulação no sítio nuclear quanto de sua orientação em relação à direção do campo externo. Estes efeitos de blindagem são pequenos, pois implicam em deslocamentos de frequência da ordem de parte por milhão em relação ao valor estabelecido por γB_0 . Na prática, a medida e deslocamento químico de um dado núcleo é o valor, em ppm ou Hz, que sua linha de ressonância está distante, no espectro, da linha de ressonância de uma substância padrão, assumida como sendo 0 ppm ou 0 Hz. O tetrametilsilano, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, é a substância padrão mais utilizada como referência para silício, carbono e hidrogênio.

(iii) Interação quadrupolar elétrica.

Núcleos com número quântico de spin maior ou igual a um, $I \geq 1$, possuem uma distribuição de carga assimétrica e, portanto, possuem um momento de quadrupolo. A interação do momento de quadrupolo elétrico com os gradientes do campo elétrico, cuja origem está nas inomogeneidades espaciais dos campos elétricos presentes no sítio nuclear, é a que normalmente domina o mecanismo de relaxação de núcleos quadrupolares, tais como: ${}^7\text{Li}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{27}\text{Al}$ e ${}^{17}\text{O}$. Em primeira ordem, a perturbação quadrupolar sobre os níveis Zeeman, de um núcleo com spin igual a $3/2$, é simplesmente o desdobramento da linha de ressonância central, num tripleto, onde aparece a transição central, $1/2 \leftrightarrow 1/2$, que ressoa na frequência de Larmor e as transições $1/2 \leftrightarrow 3/2$

e $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ as quais originam linhas satélites dispostas simetricamente em torno da transição central (Figura I.26).

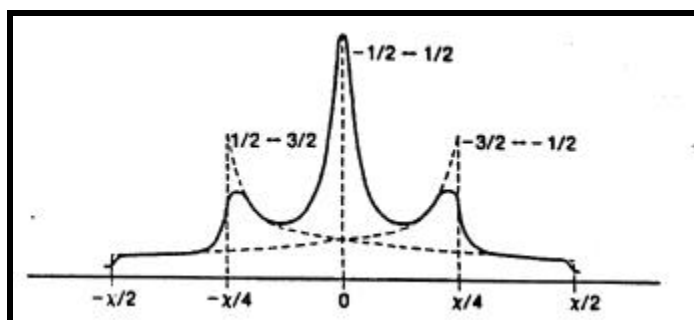


Figura I. 26: Espectro de um pó com interação quadrupolar. Adaptado de GIOTTO, 1997.

Em amostras líquidas, devido ao movimento Browniano das moléculas, as dependências angulares e freqüências de transição quadrupolares reduzem os espectros a linhas isotrópicas, porém com a largura de linha dominada pela relaxação quadrupolar.

A obtenção de espectros de RMN de sólidos com alta resolução é conseguida pela redução das interações que alargam os espectros. As técnicas mais utilizadas para este fim são: (i) desacoplamento heteronuclear (DEC), (II) rotação da amostra em torno de um angulo mágico (MAS) e (III) polarização cruzada (CP).

Os deslocamentos químicos nos espectros obtidos de ^{29}Si MAS com e sem polarização cruzada foram referenciados ao tetrametilsilano (TMS), usando a Kaolinita (caulim) como referência externa (Figura I.27).

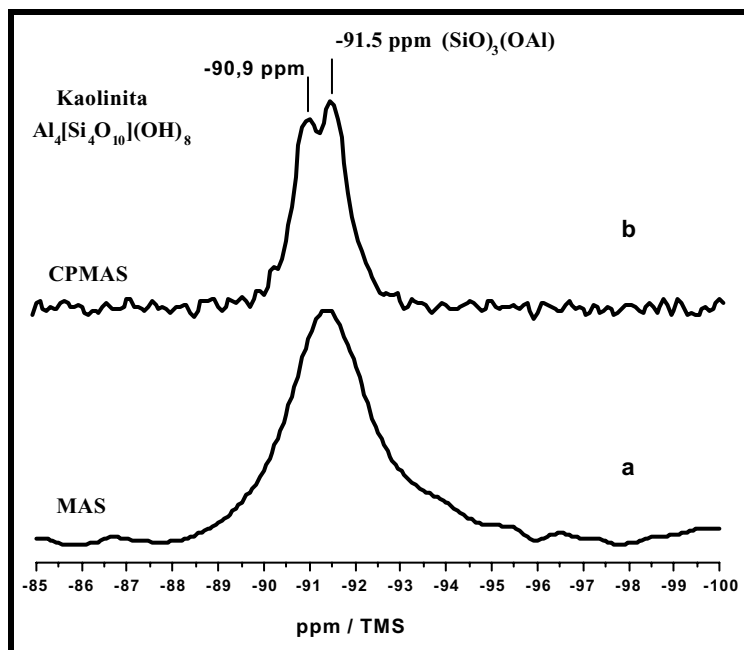


Figura I. 27: Espectro de RMN de ^{29}Si da Kaolinita (caulim) (a) ^{29}Si MAS e (b) ^{1}H - ^{29}Si CPMAS.

A Kaolinita, $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, é um aluminossilicato formado por dois tipos de estruturas sendo uma camada de hidróxido de alumínio octaédrico e outra de sílica tetraédrica. Esta estrutura tridimensional rígida é formada por ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênio da camada de sílica e os grupos hidroxila da camada de hidróxido de alumínio (ROCHA, et al., 1990). O pico em $-91,5$ ppm em relação ao TMS corresponde à presença do grupo $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OAl})$ (LIPPMAA, et al. 1980). No espectro ^1H - ^{29}Si CPMAS (Figura I.27.b), observa-se um desdobramento do sinal em duas componentes de intensidades similares, $-90,9$ e $-91,4$ ppm. Este desdobramento ocorre em amostras de Kaolinita que possuem impurezas de Fe_2O_3 abaixo de $0,5\%$ em massa, provavelmente devido a presença de dois diferentes ambientes químicos, resultado de diferentes interações: (i) distorções entre camadas tetraédricas, (ii) interações ^{29}Si - ^{27}Al de camadas adjacentes, (iii) efeitos de ligação de hidrogênio ou (iv) acoplamento de spin ^{29}Si - ^{27}Al (ROCHA, J., et al., 1990).

No espectro de RMN de ^{29}Si MAS da matriz porosa de sílica (Figura I.28), verifica-se um largo sinal centrado em -110 ppm típico de uma fase de sílica totalmente ordenada do tipo Q^4 correspondente a $(\text{SiO})_4\text{Si}$, no interior do material (ENGELHARDT, et al., 1987).

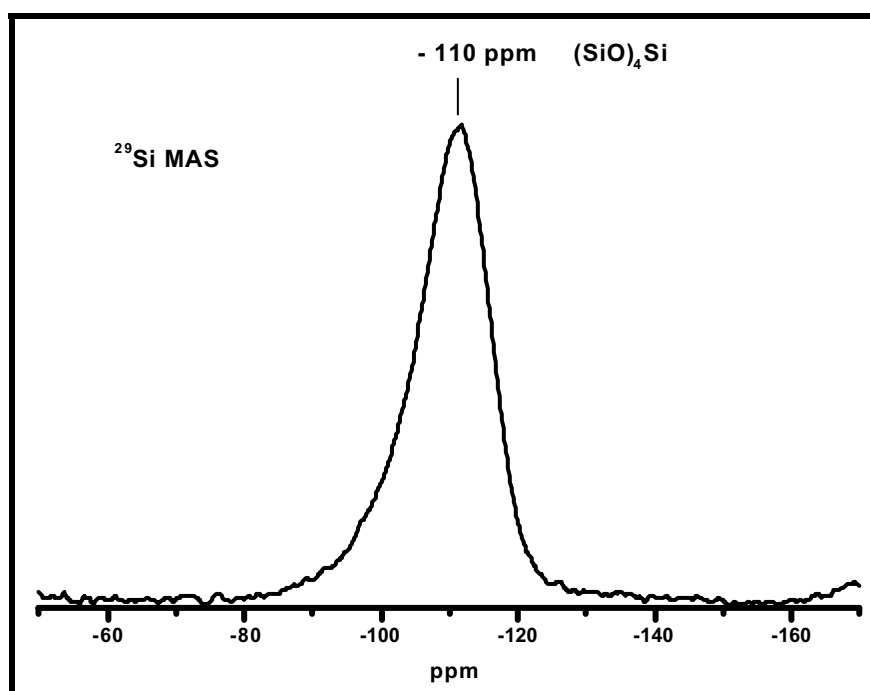


Figura I. 28: Espectro de RMN de ^{29}Si MAS da matriz porosa de sílica obtida via tratamento hidrotérmico.

Analisando-se em conjunto experimentos utilizando excitação direta (^{29}Si MAS) e com polarização cruzada ($\{^1\text{H} - ^{29}\text{Si}\}$ CPMAS) foi possível um melhor estabelecimento

sobre a natureza química da superfície da matriz porosa. A aplicação da técnica com polarização cruzada leva a uma forte e seletiva dependência de intensidade de sinais em função do tempo de contato, t_c , na polarização cruzada. Em tempos de contato curtos, $t_c = 1$ ms, os grupos que possuem pequenas distâncias internucleares entre silício e hidrogênio, são mais rapidamente polarizados e, portanto, apresentam intensidades predominantes em relação aos pares de Si e H que estão mais distantes uns dos outros na estrutura. Grupos químicos que são evidenciados em espectros de RMN com Polarização Cruzada (CPMAS), geralmente, são encontrados na superfície da sílica, como é o caso dos grupos silanóis, Si-OH. Utilizando-se maiores tempos de contato, t_c de 2 ms a 3 ms, são evidenciados no espectro os sinais correspondentes aos grupos que possuem maiores distâncias Si-H ; tais grupos, como os $(\text{SiO})_4\text{Si}$, estão localizados na vizinhança dos deslocamentos químicos dos grupos silanóis.

Os espectros de RMN de $\{^1\text{H} - ^{29}\text{Si}\}$ CPMAS (Figura I.29) mostra que a matriz porosa é constituída de átomos de silício localizados em dois ambientes químicos diferentes.

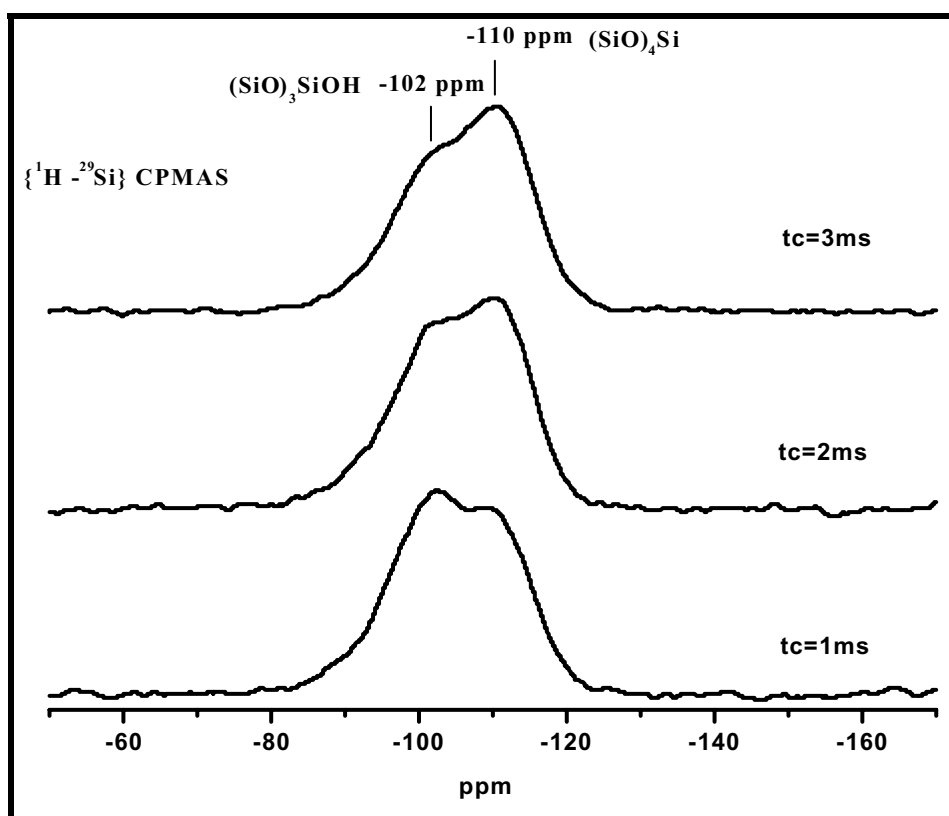


Figura I. 29: Espectro de RMN de $\{^1\text{H} - ^{29}\text{Si}\}$ CPMAS da matriz porosa de sílica com diferentes tempos de contato, t_c de 1 a 3 ms.

O pico com deslocamento químico de -102 ppm é atribuído à átomos de silício de superfície, ligados diretamente a uma hidroxila: $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})$. O pico em -110 ppm é relativo à átomos de silício não superficiais, $(\text{SiO})_4\text{Si}$ ligados, portanto, a quatro átomos de oxigênio. Estes resultados comprovam que a matriz porosa obtida via tratamento hidrotérmico, pode ser utilizada em reações *in situ* envolvendo os grupos silanóis.

Espectros de ^{27}Al MAS apresentam picos característicos em função do tipo de coordenação dos núcleos de alumínio na amostra, diferenciando átomos tetra e octaedricamente coordenados. O pico característico dos átomos de alumínio tetraédricos ocorre na faixa de $50-70$ ppm, enquanto que o pico correspondente aos alumínio octaédricos ocorre próximo a 0 ppm (ENGELHARDT, et al., 1987). No espectro de ^{27}Al MAS (Figura I.30), verificou-se que a matriz porosa não apresenta átomos de alumínio octaédricos (≈ 0 ppm), sendo que a maior parte dos átomos de alumínio, encontram-se tetraedricamente coordenados, Al_{tetra} , gerando o pico de ressonância em -57 ppm. Estes átomos estão ligados ao silício via ponte de oxigênio (ENGELHARDT, et al., 1987). A ausência do pico correspondente a núcleos de alumínio octaédricos não indica necessariamente a ausência de núcleos com esta coordenação, considerando a baixa concentração destes núcleos nas amostras. A presença de átomos de alumínio extra-estruturais, sofre grande influência do efeito de quadrupolo elétrico no sítio nuclear. Este efeito pode causar um grande alargamento de linha do pico a ponto de não se observar o sinal. Estes núcleos de alumínio são portanto "invisíveis" por RMN. Uma alternativa para tentar visualizar estas espécies de alumínio octaédricos "invisíveis" seria realizar uma complexação com acetilacetona, formando um complexo octaédrico de mais alta simetria (menor o efeito quadrupolar do ambiente químico) e, deste modo, serem detectados por RMN. Esse método é geralmente utilizado na caracterização de zeólitas.

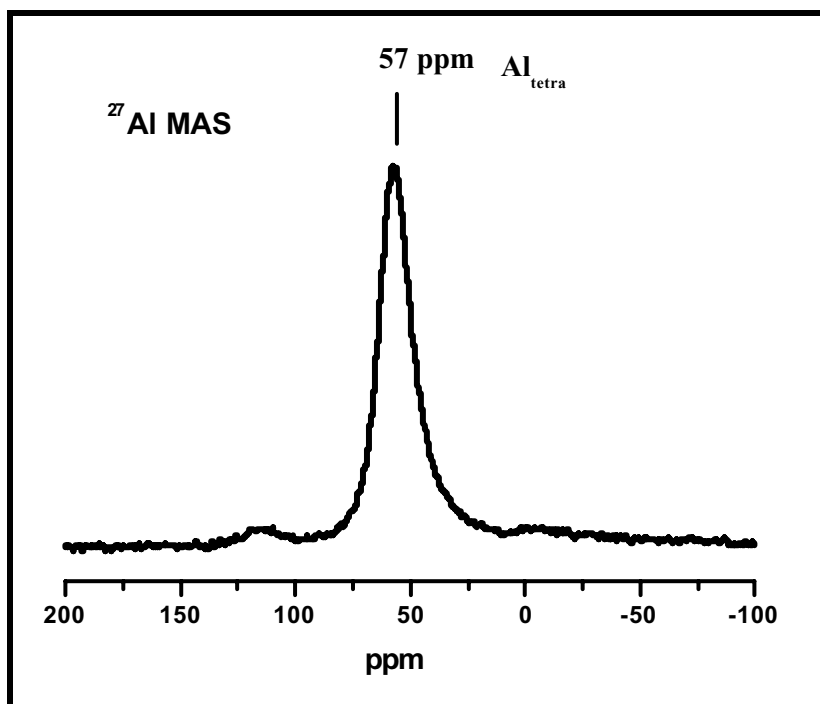


Figura I. 30: Espectro de RMN de ^{27}Al MAS da matriz porosa de sílica.

A presença de alumínio tetraédrico na estrutura da sílica gera cargas negativas que, a princípio, devem ser compensadas por íons sódio que estão presentes no vidro de partida, ou por íons hidroxônios (H_3O^+), provenientes da água e, também, provenientes do ácido silícico formado durante o tratamento hidrotérmico. Deste modo, a matriz porosa deve apresentar características ácidas se a compensação de cargas for efetuada por íons hidroxônios. Este fato é evidenciado pelas medidas de ^{27}Al MAS RMN, onde foi identificado alumínio com coordenação tetraédrica indicando a presença de Al-O-Si, os quais são responsáveis pela formação de sítios ácidos de Brønsted-Lowry.

I.4.3. Comportamento térmico.

O comportamento térmico da matriz porosa foi estudado com o objetivo de se conhecer a estabilidade térmica dos grupos hidroxila e, tentar, controlar a porosidade deste material. A liberação de água em função de aquecimento ocorre em etapas distintas devido a diferentes forças de interação existentes entre a água e a superfície da sílica: (i): interações dispersivas, e.g. água ligada fisicamente, (ii): interações polares, e.g. ligações de hidrogênio, (iii): ligações químicas, e.g. grupos silanóis que se condensam liberando água e formando grupos siloxanos. Como resultado das diferentes forças de interação, cada grupo possui energia potencial de adsorção específica, além do mais, os diferentes grupos silanóis necessitam adquirir energia cinética suficiente antes de sofrer reações de

sinérise formando grupos siloxanos e liberando água. A medida que se aumenta a temperatura, a energia cinética da água absorvida e dos grupos siloxanos é aumentada. Quando a energia cinética adquirida for equivalente ou maior do que a energia potencial de adsorção ou de combinação química, moléculas de água são liberadas. Devido aos diferentes modos de interação ou ligação entre a água e a sílica, há diferentes fontes de dessorção de água.

Na análise termogravimétrica (TG) da matriz obtida na forma de pó, observa-se perda de massa em duas regiões distintas (Figura I.31). No intervalo de 70 a 645°C há perda de 4,6% de massa devido, provavelmente, a liberação de água adsorvida na superfície e nos poros da matriz e devido a liberação de água provenientes de grupos silanóis vizinhos. Pela análise dilatométrica (Figura I.32) verifica-se que a liberação de água proveniente de grupos silanóis inicia-se em 250°C provocando contração de volume (Figura 32, curva de retração linear). A matriz obtida não apresenta perda de massa entre 645 e 1050°C (Figura I.31). Neste intervalo de temperatura verifica-se contração de volume, e o início da cristalização da amostra, sendo 950°C, a temperatura de cristalização (Figura I.32).

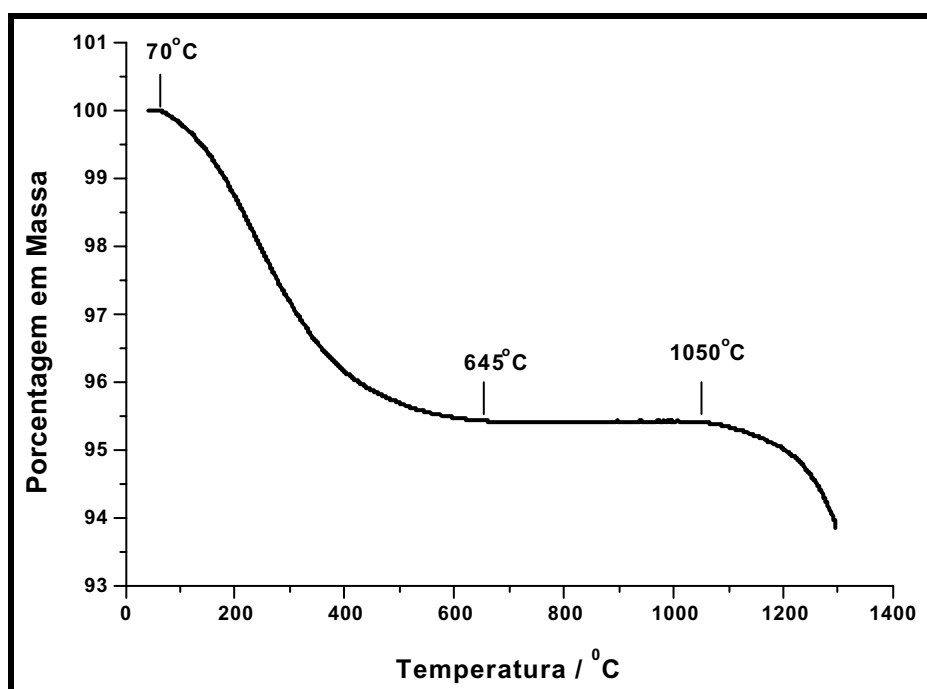


Figura I. 31: Análise termogravimétrica da matriz de sílica obtida hidrotermicamente na forma de pó.

Verifica-se pela análise dilatométrica (Figura I.32) que a cristalização ocorre com alta taxa de contração devido a formação do retículo cristalino, porém sem perda de massa, como verificado pela análise termogravimétrica (Figura I.31) e pela curva de taxa de retração linear (Figura I.32). Em aproximadamente 1000°C, há um pequeno patamar na curva dilatométrica e, em seguida, 1050°C, ocorre nova contração de volume concomitantemente a perda de massa que deve estar relacionada a reação de sinérise de grupos silanóis mais estáveis. A estabilidade térmica da amostra verificada entre 645 e 1050°C pode estar correlacionada a presença de alumínio na rede de sílica, visto que a mesma não é observada para sílica pura, que apresenta perda de massa constante até 1000°C (SCOTT, 1993). Em 1240°C, verifica-se um pequeno pico na curva de taxa de retração linear (Figura I.32) acompanhado de um aumento na contração de volume da amostra. A partir desta temperatura há interações de grupos siloxanos presentes na superfície de micro e mesoporos (Figura I.33), os quais foram detectados por adsorção de nitrogênio, levando ao fechamento dos mesmos visto que na amostra tratada a 1350°C não observou-se a presença destes poros. Pela análise dilatométrica verifica-se que a contração máxima da matriz foi de 6% em 1365°C. A contração verificada em função da temperatura de tratamento térmico acarreta numa densificação do material (densidade do bulk), num aumento do tamanho médio dos poros e, conseqüentemente, numa significativa diminuição da área superficial devido a consolidação de poros (Tabela I.8).

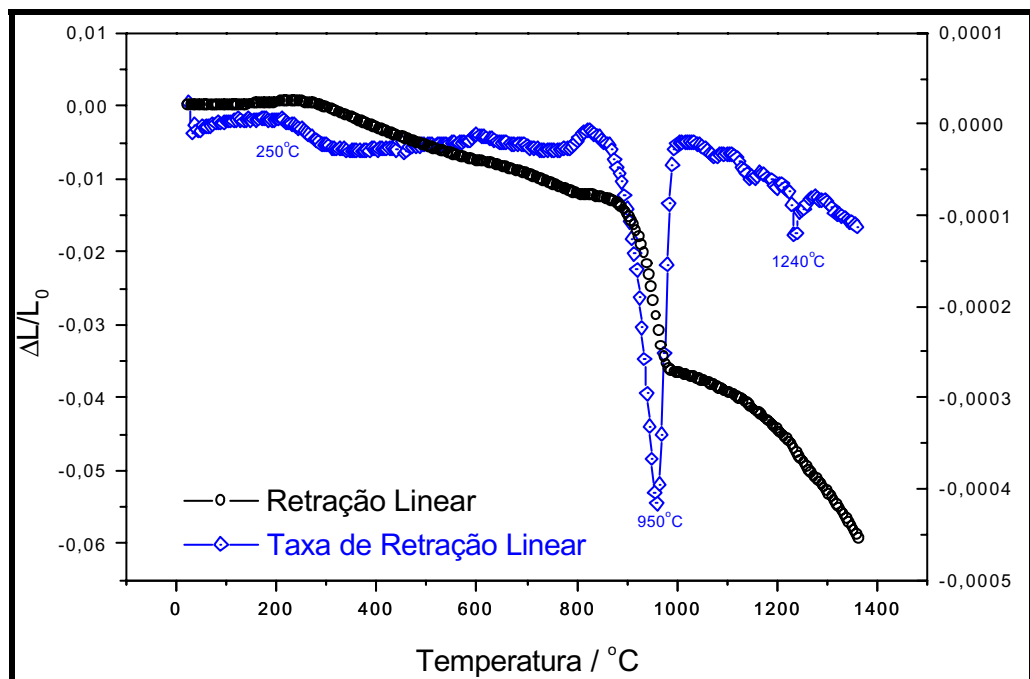


Figura I. 32: Análise dilatométrica da matriz obtida por tratamento hidrotérmico.

Tabela I. 8: Dados de porosimetria de mercúrio das matrizes tratadas termicamente .

Amostras	Matriz	Matriz	Matriz
		950°C	1350°C
Área Superficial, m ² /g	11,5	3,6	3,1
Porosidade, %	48,5	48,6	48,4
Diâmetro Médio de Poros, μm	2,3	2,5	2,7
Densidade do Bulk, g/mL	1,10	1,09	1,20
Densidade Aparente, g/mL	2,14	2,32	2,30

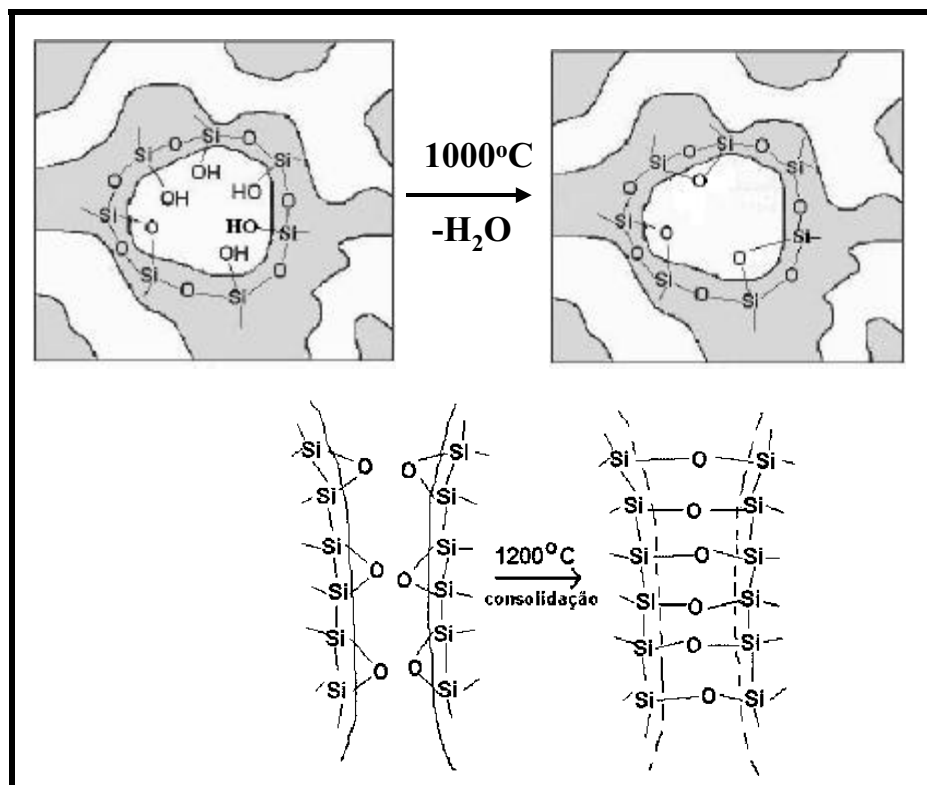


Figura I. 33: Representação esquemática da reação de condensação entre os grupos silanóis e a consolidação de micro e mesoporos devido a reação entre os grupos siloxanos, adaptada de ELMER, 1983 .

O comportamento da matriz porosa frente ao aumento de temperatura foi acompanhado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figura I.34). Verificou-se que o aumento de temperatura até 600°C ocasiona o desaparecimento da banda em 3660 cm⁻¹, indicando a ocorrência da reação de sinérise entre os grupos silanóis estruturados e a perda de água adsorvida. Entre 600 e 645°C ocorre perda de moléculas de água, tendo em vista a perda de massa verificado na análise termogravimétrica nesta região e, ainda, a atenuação das bandas em 3440 e 1630 cm⁻¹ atribuídas respectivamente ao estiramento e a deformação da água na amostra tratada a 900°C. Nota-se no espectro referente a matriz tratada a 950°C o aparecimento da banda em 3749 cm⁻¹ atribuída ao estiramento dos grupos silanóis livres. O deslocamento da

banda de ν_{SiO} da região de 798 cm^{-1} para 788 cm^{-1} e a presença da banda em 610 cm^{-1} indicam a cristalização da matriz, na forma de cristobalita, como verificado pela análise dilatométrica (Figura I.32) e comprovado pela difratometria de raios X (Figura I.36). Em 1350°C verifica-se atenuação da banda atribuída ao estiramento de grupos silanóis livres. Este fato indica que a perda de massa verificada nesta região de temperatura, ocorre devido a reações de condensação destes grupos, liberando água.

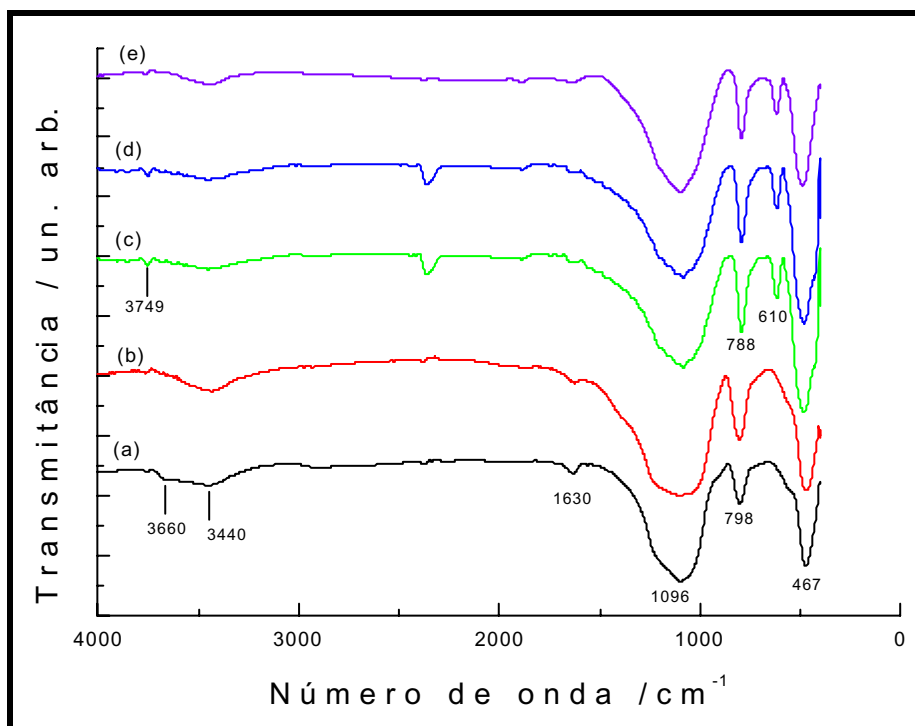


Figura I. 34: Espectros de absorção na região do infravermelho das matrizes em função da temperatura de tratamento térmico sob fluxo de argônio: (a) sem tratamento, (b) $600^\circ\text{C}/2\text{h}$, (c) $950^\circ\text{C}/2\text{h}$, (d) $1150^\circ\text{C}/2\text{h}$ e, (e) $1350^\circ\text{C}/2\text{h}$.

As características morfológicas da matriz porosa em função dos tratamentos térmicos foi também verificada por microscopia eletrônica de varredura (Figura I.35). Inicialmente a matriz apresenta pequenos poros nos contornos da estrutura porosa interconectada. Em função da temperatura, estes poros são inicialmente consolidados (Figura I.35.b) e, em seguida, a estrutura porosa interconectada começa a ser consolidada (Figuras I.35.c e d). Estes resultados ilustram o processo de contração da matriz verificado por dilatometria e o aumento do tamanho médio de poros verificado por porosimetria de mercúrio (Tabela I.8).

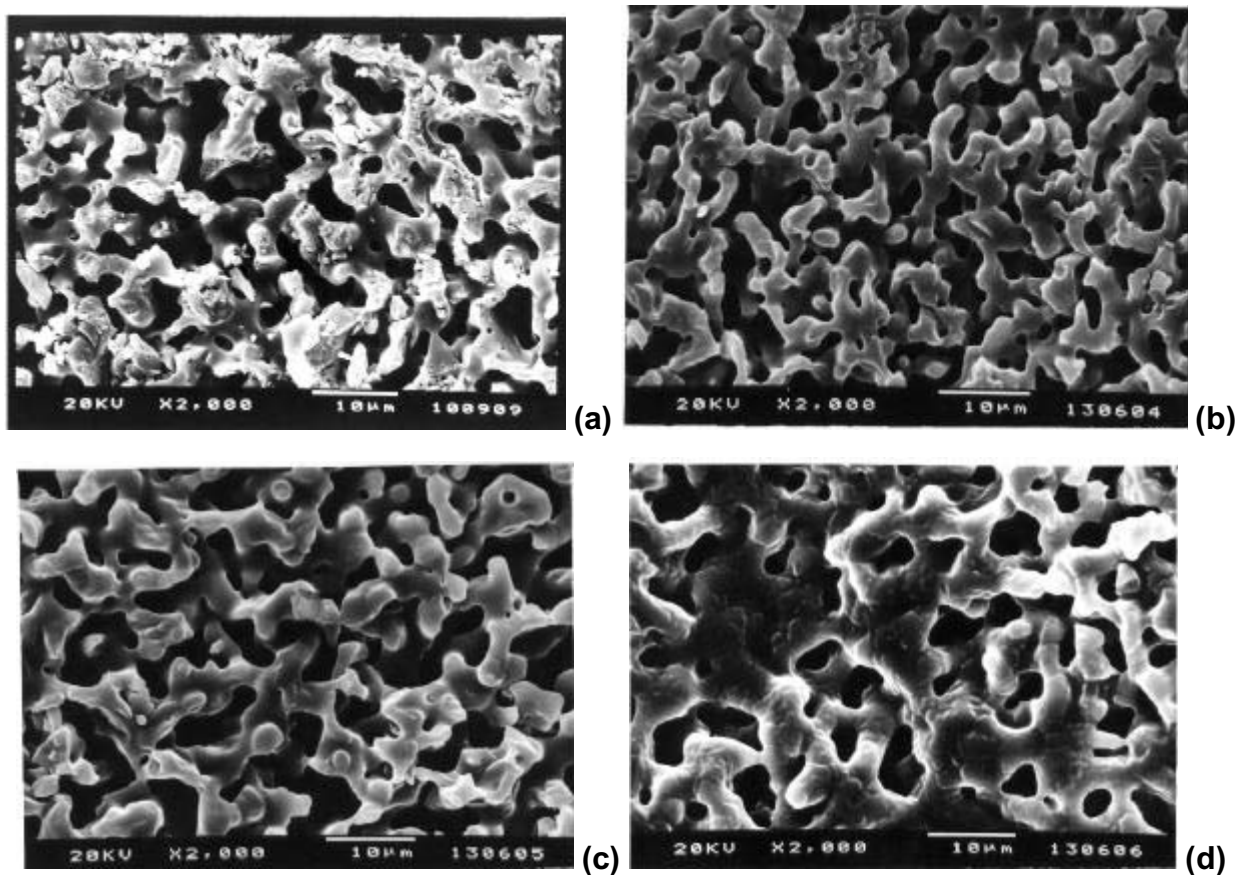


Figura I. 35: Micrografias das matrizes em função da temperatura de tratamento térmico sob fluxo de argônio: (a) 600°C/2h, (b) 950°C/2h, (c) 1150°C/2h, (d) 1350°C/2h.

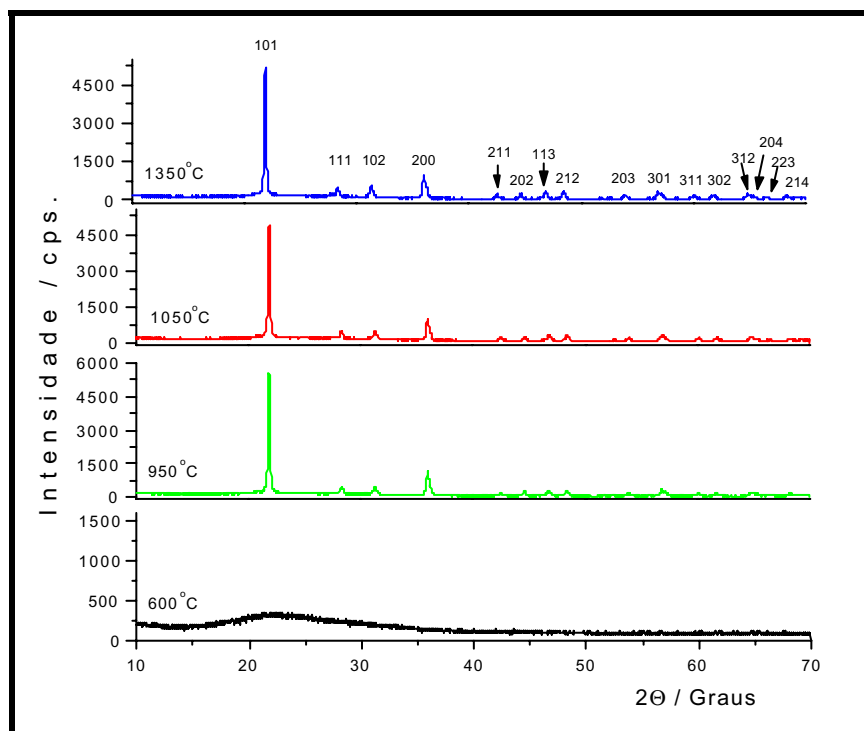


Figura I. 36: Difratoformas de raios X da matriz em função da temperatura de tratamento térmico sob fluxo de argônio: (a) 600°C/2h, (b) 950°C/2h, (c) 1150°C/2h e, (d) 1350°C/2h.

A mudança de fase verificada por dilatométrica, em 950°C, foi confirmada por difratometria de raios X (Figura I.36). Na temperatura de 600°C nota-se que a matriz de sílica permanece não cristalina. Na temperatura de 950°C, nota-se a formação da α -cristobalita, confirmando o processo de mudança de fase verificado por dilatométrica.

A α -cristobalita (Figura I.37), é uma distorção de deslocamento da fase polimórfica β -cristobalita e cristaliza-se em estrutura tetragonal sendo, a : 4,97Å; e c : 6,92Å pertencendo ao grupo espacial P4₁2₁2. Na α -cristobalita a distância de ligação Si-O é 1,61 Å e as distâncias O-O são 2,60 Å (2x), 2,62 Å, 2,63 Å (2x), 2,66 Å e o ângulo de ligação Si-O-Si é 146° à temperatura ambiente e 149° a 230°C (HYDE, 1989).

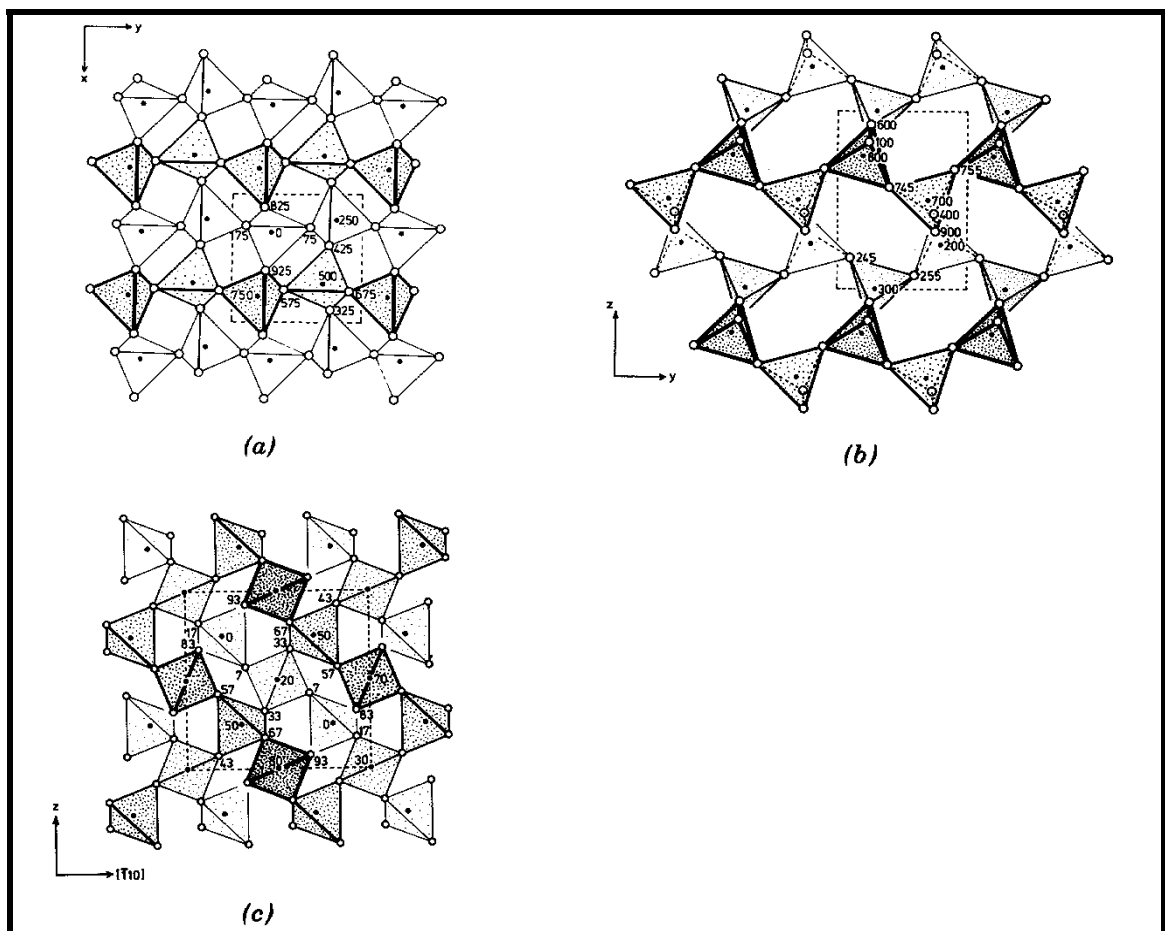


Figura I. 37: Estrutura da α -cristobalita nas três projeções. Os átomos acima em unidades de (a) $c/1000$, (b) $a/1000$, (c) $(a + b)/100$. Adaptada de HYDE, 1989.

A natureza química dos átomos de silício e alumínio na matriz foi novamente verificada após a cristalização da mesma. O espectro de RMN ²⁹Si MAS da amostra de sílica tratada termicamente a 950°C por 4 horas (Figura I.38) apresenta drástica mudança no perfil espectral apresentando o pico a -110 ppm e outro a -103 ppm, correspondentes

aos átomos de silício com unidades estruturais $(\text{SiO})_4\text{Si}$ e $(\text{SiO})_3\text{SiOAl}_{\text{tetra}}$, respectivamente. Os átomos de silício a -110 ppm apresentam uma linha espectral relativamente estreita, cerca de 200 Hz, indicando que o tratamento térmico promoveu maior ordenamento (menor dispersão) destas espécies de silício. A ausência ou a pequena quantidade de átomos de hidrogênio de superfície, grupos silanóis, verificada pela ausência de sinal no experimento de Polarização Cruzada $\{^1\text{H} - ^{29}\text{Si}\}$ CPMAS, também contribui para a estreita largura de linha, uma vez que estes átomos de silício não estão submetidos à interação dipolar magnética com átomos de hidrogênio. O pico em -103 ppm é característico de unidades estruturais $\text{Q}^4(1\text{Al}) \rightarrow (\text{SiO})_3\text{SiOAl}_{\text{tetra}}$ presentes na estrutura da matriz porosa. Estas espécies de silício foram encontradas em trabalhos estudando o processo de desidroxilação da Kaolinita (McKENZIE, et al., 1985 e BROWN, et al., 1985).

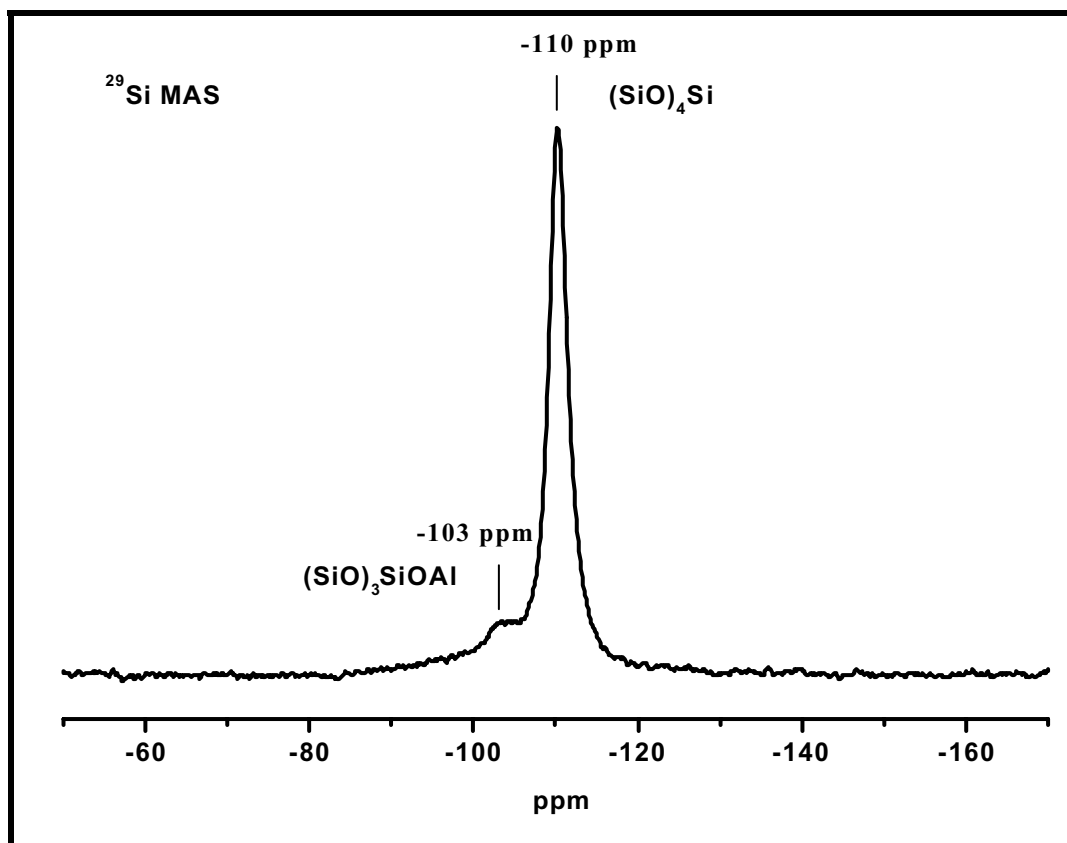


Figura I. 38: Espectro de RMN de ^{29}Si MAS da matriz porosa de sílica desidratada.

O espectro de RMN de ^{27}Al MAS da matriz cristalina (Figura I.39), apresenta um único pico a 58,5 ppm correspondente aos alumínio tetraedricamente coordenados, não

sendo observado a presença de sítios de alumínio octaedricamente coordenados após calcinação.

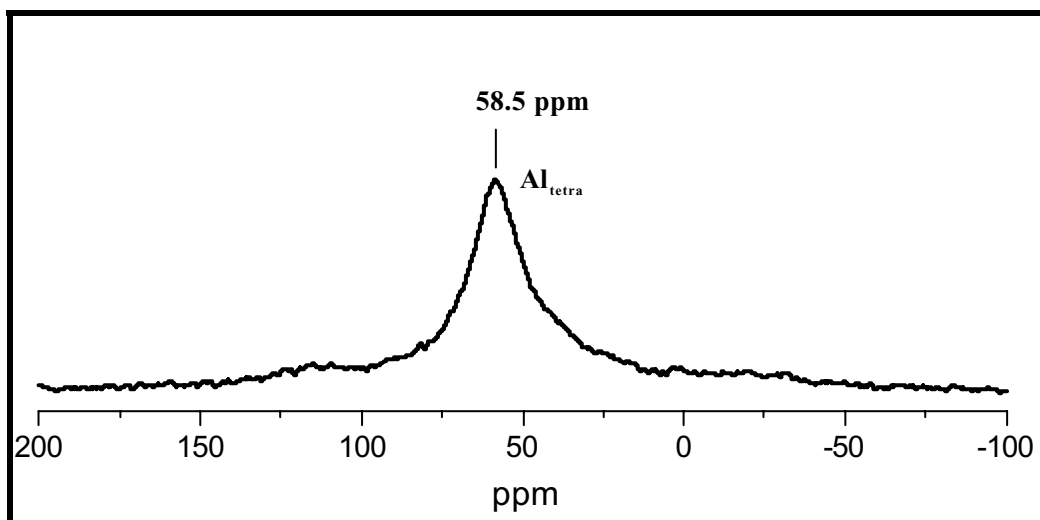


Figura I. 39: Espectro de RMN de ^{27}Al MAS da matriz porosa de sílica tratada à $950\text{ }^{\circ}\text{C}$

I.5. Considerações Finais.

A partir de tratamento hidrotérmico foi possível obter uma matriz porosa com alto teor de sílica a partir de vidros Pyrex[®]. As matrizes obtidas apresentaram-se macroporosas, possuindo também baixa percentagem de micro e mesoporos.

Através das técnicas espectroscópicas verificou-se que a matriz apresenta grupos silanóis que podem ser utilizados em reações de funcionalização da sílica. A espectroscopia de ressonância magnética de ^{29}Si MAS RMN revelou grupos ordenados, $(\text{SiO})_4\text{Si}$, presentes no interior das partículas e indicou a presença do grupo $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OAl})$. Os espectros de ^{29}Si , CPMAS RMN, indicam que a matriz porosa é constituída de átomos de silício localizados em dois ambientes químicos diferentes, $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})$, e $(\text{SiO})_4\text{Si}$. Pelo espectro de ^{27}Al MAS RMN confirmou-se a presença de Al-O-Si, os quais são responsáveis pela formação de sítios ácidos de Brønsted-Lowry. A matriz perde moléculas de água, em função da temperatura, provenientes de diferentes fontes entre elas: moléculas de água adsorvidas e de diferentes grupos silanóis. Pela análise dilatométrica verificou-se que a contração máxima da matriz foi de 6% em 1365°C , acarretando densificação do material, aumento do tamanho médio dos poros, devido a consolidação de mesoporos e, conseqüentemente, significativa diminuição da área superficial. Esta análise revelou ainda que as matrizes passam por mudança de fase em

950°C atribuída à cristalização da amostra que foi caracterizada, por difratometria de raios X, como α -cristobalita pertencente ao grupo espacial P4₁2₁2.

Estes resultados comprovam que a matriz porosa obtida via tratamento hidrotérmico pode ser utilizada, entre diversas aplicações: em reações *in situ* envolvendo os grupos silanóis e também como suporte ou reagente na preparação de materiais luminescentes. Tais propriedades serão utilizadas no decorrer deste trabalho, para a impregnação e ancoramento de complexos orgânicos luminescentes. A matriz será também utilizada como reagente na preparação de silicatos contendo o íon európio(III).

I. 6. Referências Bibliográficas

- ALVIN, M. A.; LIPPERT, T.E.; LANE, J. E. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.70, n.9, p.1491-1498, 1991.
- BARRER, R.W.; VAUGHN, D.E.W. *Trans Faraday Soc.*, v.63, p.2275, 1967.
- BARRES, H.Z.; RIMSTIDT, J.D. *Geochem. Cosmochim. Acta*, v.44, p.1683, 1980.
- BARTHOLOMEW, R. F. US Patent 4026692, 1977.
- BOULOS, E.N.; KREIDL, N.J. *J. Can. Ceram. Soc.*, v.41, p.83, 1972.
- BROWN, J.M.W.; McKENZIE K.J.D.; BOWDEN, M.E.; MEINHOLD, R.H. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 68, n.6, p.298-301, 1985.
- CHARLES, R.J. *J. Appl. Phys.*, v.29, p.1549-1553, 1958.
- DOREMUS, R.H.; *Glass science*, 2nd, New York: John Wiley & Sons, 1994, p.199 e 215.
- DOREMUS, R.H. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.49, n.9,p.461, 1966.
- DOREMUS, R.H.; TOMOZAWA, M. *Treatise on materials science and technology*, San Diego: Academic Press, 1979. v.17.
- DOUGLAS, R.W.; EL-SHAMY, T.M.M. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.50, p.1, 1967.
- EIMER, T.H., *Engineered materials handbook - glasses and ceramics*, v.4, p.427, 1992.
- ELMER, T.H. *Ceram. Bull.*, v.62, n.4, p.513-516, 1983.
- ENGELHARD, G.; MICHEL, D. *High resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*, London: Wiley & Sons, 1987. P.173.
- ERIKSSON, T.; ISAKSSON, J.; STAHLBERG, P.; KURKELA, E.; HELANTI, V., *Bioresource Technol.*, v.46, n.1-2. p.103-112, 1993.
- ERNSBERGER, F.M. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.60, n.1-2, p.91-92, 1977.
- EVERETT, D.H. *Pure Appl. Chem.*, v.31, p.577-638, 1972.
- FLEGER, S. L.; HECKMAN JR, J. W.; KLOMPARENS, K. L. *Scanning and transmission electron microscopy - an introduction*, New York: W. H. Freeman 1993. cap 8.
- FRANCK, E.U. *Pure Appl Chem.*, v.24, p.13, 1970.
- FRANCK, E.U. *Pure Appl Chem.*, v.59, n.1, p.25, 1987.
- GAFNEY, H. D. *Coord. Chem. Rev.*, v.104, n.1, p.113-141, 1990.
- GIOTTO, M. V. *Estudo de polímeros condutores iônicos e eletrônicos dopados com metais alcalinos utilizando-se espectroscopia de alta resolução em sólidos por ressonância magnética multinuclear*. 1997. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física de São Carlos - USP. 150 p.

- GUIFON, T. A.; PANTANO, C.G. *Coll. Surf. A: Phys. Chem. Eng. Aspec.*, v.74, n.1, p.33-46, 1993.
- GUTZOW, I.; SCHMELZER, J.; *The vitreous state: thermodynamics, structure, rheology and crystallization*, Berlin: Springer, 1995. p. 410-418.
- HAMANN, S. D. *Phys. Chem. Earth*, v.13/14, p. 89-111,1981.
- HANDKE, M.; MOZGAWA W. *Vib. Spectrosc.*, v.5, n.1, p.75-84, 1993.
- HARTWIG, C.M. *J. Appl. Phys.*, v.47, p.956, 1976.
- HELFERICH, R. L. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, v.14, p.239, 1993.
- HYDE, B.G. *Inorganic crystal structures*, New York: John Willey & Sons, 1989. p.386.
- ILER, R. K. *The chemistry of silica*, New York: John Wiley & Sons, 1979. 866 p.
- JACOBS, P.A.; VONBALLMOOS, R. *J. Phys. Chem.*, v.86, p.3050-3052, 1982.
- KAMITSOS, E.I.; KARAKASSIDES, M.A.; CHRYSSEKOS, G.D. *J. Phys. Chem.*, v.91, p.1073, 1987.
- LASKA, H.M.; DPREMUS, R.H.; JORGENSEM, P.J. *J. Chem. Phys.*, v.50, p.135, 1969.
- LIN, F.H.; LIN, C.C.; LIU, H.C.; WANG, C.Y. *Key Eng. Mater.*, v.115, p.191-208, 1996.
- LIPPMAA E.; MAGI, M, SAMONSON, A, ENGELHARDT, G.; GRIMMER, R. *J. Am. Chem. Soc.*, v.102, n.15, p.4889-4893, 1980.
- LITOVSKY, T.; CYTERMANN, R.; LITOVSKY, E.; SHAPIRO, M.; SHAVIT, A. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, v.371, p.309, 1995.
- LIU, D. M. *Key Eng. Mater.*, v.115, p. 209-231, 1996.
- McKENZIE, K.J.D.; BROWN, J.M.W.; MEINHOLD, R.H.; BOWDEN, M.E. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.68, n.6, p. 293-297, 1985.
- MERCK index, 12th ed., Rahway: Merck and CO,1989. p. 1346.
- MULLER, U. *Inorganic Structural Chemistry*. Chichester: John Willey & Sons, 1993. p.111.
- NAKAYAMA, G.S.; SHACKELFORD, J.F. *J. Non-Cryst. Solids*, v.126, n. 3, p.249-254, 1990.
- PATEL, K.S.; SUN, H. T. *Key Eng. Mater.*, v.115, p.181-190, 1996.
- PLODINEC, M.J.; JANTZEN, C.M. *J. Non-Cryst. Solids*, v.67, n.1-3, p.207-223, 1984.
- PRIYA, G. K.; PADMAJA, P.; WARRIER, K.G.K.; DAMODARAN, A.D.; ARULDHAS, G. *J. Mater. Sci. Lett.*, v.16, n.1, p.1584-1587, 1997.
- RABENAU, A.; RAU, H. *Philips Tech. Rev.*, v.30, n.4, p.89-96, 1969.

- ROCHA, J.; KLINOWSKI, J. *J. Magn. Reson.*, v.90, n.3 p.567-568, 1990.
- ROGERS, W.A.; BURITZ, R.S.; ALPERT, D. *J. Appl. Phys.*, v.25, n. 7, p.868-875, 1954.
- ROOTARE, H.M.; PRENZLOW C.F. *J. Phy. Chem.*, v.71, n.8, p.2733, 1967.
- ROUQUÉROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C.W.; EVERETT D.H.; HAYNES, J.H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J.D.F.; SING, K.S.W.; UNGER, K.K. *Pure Appl. Chem.*, v.66, n.8, p.1740-1758, 1994.
- SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. *Cerâmica*, v.39, n.259, p.11-16, 1993.
- SCOTT, R. P. W. *Silica gel and bonded phases*. Chichester: John Wiley and Sons, 1993. p.79.
- SEPULVEDA, P. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.76, n.10, p. 61-65, 1997.
- SEWARD, T.M. *Phys. Chem. Earth*, v.13/14, p.113-132, 1981.
- SHACKELFORD, J. F.; MASARYK, J. S. *J. Non-Cryst. Solids*, v.30, n.2, p.127-134, 1978.
- SHAPIRO, M. S, Ceramic foam filters: a common industry standard for the evaluation of porosity. In: TMS ANNUAL MEETING, 121., 1992, Proceedings. The Minerals, Metals, and Materials Society, 1992. p. 895.
- SHELBY, J.E. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.54, n.2, p.125-127, 1971.
- SHELBY, J.E. *J. Chem. Phys.*, v.45, n.5, p.2146-2149, 1974.
- SHELBY, J.E. *J. Appl. Phys.*, v.47, n.1, p.135-139, 1976.
- SHELBY, J.E. *J. Appl. Phys.*, v.48, n.8, p.3387-3394, 1977.
- SHELBY, J.E.; EGAN, R.J. *J. Am Ceram. Soc*, v.59, n.9-10, p.420-425, 1976.
- SHELBY, J.E.; KEETON, S.C. *J. Appl. Phys.*, v.45, n.3, p.1458-1460, 1974.
- SHEPPARD, L.M.; Porous ceramics: processing and applications; In: ISHIZAKI, K.; SHEPPARD, L. M.; OKADA S., HAMASAKI, T.; HUYBRECHTS, B. (Ed). *Ceramic Transactions*, Westerville: American Ceramic Society, 1993. v. 31. p. 3.
- SHERMAN, A. J.; TUFFIAS, R. H.; KAPLAN, R. B.; *Am. Ceram. Soc. Bull.*; v.70, n.6, p.1025-1029, 1991.
- SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A, ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T.; *Pure Appl. Chem.*, v.57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- STOOKEY, S.D. US Patent 3915720, 1970.
- SUN, H. T.; CATALINI, C.; PELINO M. *Key Eng. Mater.*, v.115, p.167-180, 1996.
- SWETS, D.E.; LEE, R.W.; FRANK, R. C. *J. Chem. Phys.*, v.34, n.1, p.17, 1961.
- TODHEIDE, K. *Water: a comprehensive treatise*, New York: Plenum, 1972. v.1, p.463.

TOMOZAWA, M.; CAPELLA, S. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.66, p.C24, 1983.

TOMOZAWA, M.; TAKATA, M.; ACOCELLA, J.; WATSON, E.B.; TAKAMORI, T. *J. Non-Cryst. Solids*, v.56, n. 1-3, p.343-348, 1983.

TOMOZAWA, M.; McGAHAY, V. *J. Non-Cryst. Solids*, v.167, n.1-2, p.127-138, 1994.

WASHBURN, E.W. *Proc. Nat. Acad. Sci.*; v.7, p.115, 1921.

WILLIAMS, G.A.; FERGUNSON, J.B. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.44, p.2160, 1922.

CAPÍTULO II

"UTILIZAÇÃO DA MATRIZ POROSA COMO SUPORTE PARA COMPLEXOS LUMINESCENTES"

Resumo:

Neste capítulo a matriz macroporosa obtida é utilizada como suporte para complexos do tipo β -dicetona contendo o íon európio(III). Na introdução aborda-se principalmente algumas características dos íons terras-raras e o processo dinâmico de transferência de energia entre o ligante e o íon terra-rara. Algumas funções oriundas da mecânica quântica são descritas com o objetivo de inserir, mesmo que qualitativamente, alguns aspectos sobre os Hamiltonianos do íon livre, do campo central, da repulsão inter-eletrônica, da interação spin-órbita e do campo ligante. Tais conceitos são importantes no entendimento das intensidades das transições $f-f$ e na correlação dos parâmetros experimentais de intensidade. No final deste item coloca-se ainda algumas características da superfície da sílica e as possibilidades de realização de reação de modificação utilizando-se o cloropropiltrimetoxissilano. No item resultados e discussão algumas interações dos complexos com a superfície da matriz são inseridas, correlacionando-as com desdobramento da transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, com a largura a meia altura da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, com o tempo de vida do estado emissor e com os parâmetros de intensidade experimentais.

II.1. Introdução.

II.1.1. Dispositivos fotônicos moleculares.

A preparação de complexos de íons terras-raras coordenados a ligantes orgânicos constitui um importante tema no campo da química supramolecular, pois esta preparação oferece a possibilidade de obter compostos estáveis altamente luminescentes. Um aspecto relevante neste campo é a otimização das propriedades luminescentes do íon metálico através da escolha adequada do ligante (SABATINI, 1993). Química supramolecular, a química além das moléculas, é a designação dada à química das ligações intermoleculares, assim como a química molecular é designada às ligações covalentes (LEHN, 1978, 1985, 1988). A química supramolecular é um campo altamente interdisciplinar da ciência que aborda as características químicas, físicas, biológicas de espécies químicas altamente organizadas pelas interações intermoleculares. Esta área relativamente recente tem sido definida, conceitualizada e estruturada dentro de um sistema coerente. Suas origens estendem-se dentro da química orgânica, dos procedimentos sintéticos, da química de coordenação e os complexos ligantes - íon metálico, da físico-química e os estudos teóricos e experimentais das interações e da bioquímica e os processos biológicos (LEHN, 1990).

Baseadas nas características químicas, físicas e biológicas dos sistemas supramoleculares, novas linhas de pesquisa tem-se desenvolvido, abordando as formas e o comportamento supramolecular tais como a auto-organização, o cooperativismo, a comunicação e a replicação. Uma linha comum entre todas as áreas é a comunicação (LEHN, 1988 e 1973) armazenada nas características estruturais das moléculas e supermoléculas.

Dispositivos moleculares têm sido definidos como sistemas químicos estruturalmente organizados e funcionalmente integrados. A função adquirida por estes dispositivos surge a partir da integração das ações elementares dos componentes individuais. Os componentes podem ser, por exemplo, fotoativos, eletroativos ou ionoativos, dependendo do modo com o qual serão ativados. O processo de reconhecimento molecular é importante em diversos níveis, tais como: (i) a construção do dispositivo a partir de seus componentes, (ii) sua incorporação no arranjo supramolecular, (iii) a operação seletiva sobre dada espécie, (iv) a resposta em função de um estímulo externo físico ou químico, como por exemplo: luz, elétrons ou íons, que possam regular a operação do dispositivo, (v) a natureza dos sinais gerados e a sua conversão.

Os dispositivos que dependem de reconhecimento, chamados de **dispositivos moleculares informados**, representam as entidades moleculares pelas quais os eventos de reconhecimento molecular podem ser transformados em informações e sinais. Portanto, os componentes de receptores devem ser sensibilizados por um estímulo externo.

A fotoquímica pode ser definida, quando as entidades contendo componentes fotoativos apresentam novas propriedades ópticas comparadas àquelas dos componentes isolados. Dentro destes dispositivos moleculares vários processos podem ocorrer, entre eles a migração de energia fotoinduzida, a separação de cargas pela transferência de elétrons ou de prótons, a perturbação das transições ópticas, a modificação dos potenciais de oxi-redução dos estados fundamental e excitado, as reações fotoquímicas seletivas, dentre outras. O triunfo destes processos depende dos eventos de reconhecimento e ocorrem somente se as interações seletivas entre os componentes ativos forem eficazes. Um exemplo de interação pode ser visualizado na Figura II.1.

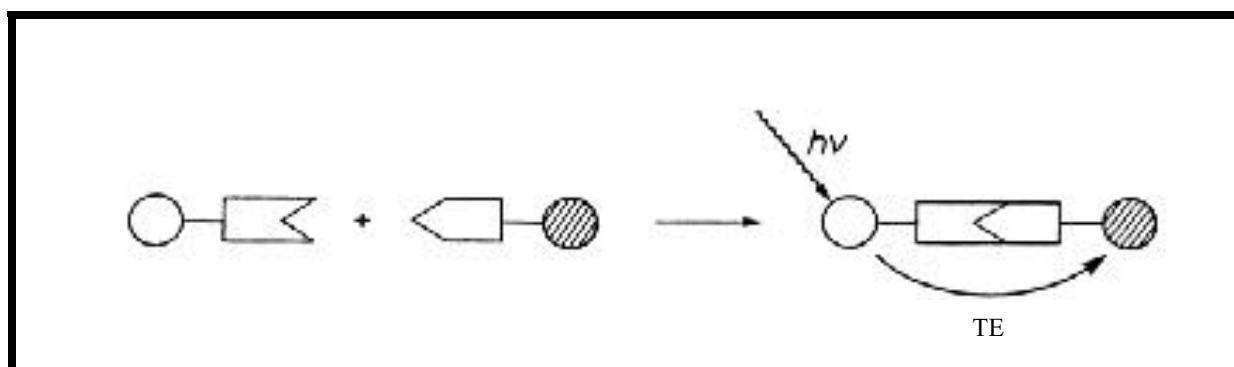


Figura II. 1: Dispositivo fotoquímico molecular, ilustrando o processo fotoquímico de transferência de energia (TE) pela associação de duas unidades complementares. Adaptado de LEHN, 1990.

Há vários anos os complexos luminescentes de terras-raras têm sido extensivamente estudados com particular interesse nas aplicações como dispositivos moleculares de conversão de luz (LCMD). Eles constituem uma classe de materiais com possíveis aplicações em diversos processos e em novas tecnologias, tais como: materiais luminescentes (SABATINI, 1993), sensores para aplicações em bio-inorgânica (BÜNZLI, 1989), contrastes luminescentes em ensaios de bioafinidade (HEMMILÄ, 1991) e em aplicações opto-eletrônicas (SABATINI, 1993; BÜNZLI, 1989; HEMMILÄ, 1991). Estes dispositivos consistem basicamente de dois componentes, um absorvedor de luz, chamado de antena, e um emissor. Estes componentes permitem a otimização dos

processos de absorção e emissão de luz através do processo de transferência de energia. Tais dispositivos têm sido preparados a partir de complexos de európio e térbio trivalentes com ligantes macrobíclicos que incorporados a vários grupos heterobiaril, tais como, 2,2' bipyridina, 1,10 fenantrolina (RODRIGUEZ-UBIS, et al., 1984), bipyridina (LEHN, et al., 1989), biisoquinolina e seus N,N'di-óxidos (LEHN, et al., 1990), atuam como absorvedores de luz (antenas). Estes complexos protegem o íon luminescente contra a desativação por decaimento não radiativo (vibrônico) em função da interação com solventes, como por exemplo a água, possuem alta estabilidade cinética e termodinâmica e, diversos grupos absorvedores de energia capazes de transferi-la para o íon emissor. Estas características surgem a partir das estruturas do tipo criptato e da natureza dos íons emissores e do ligante (Figura II.2).

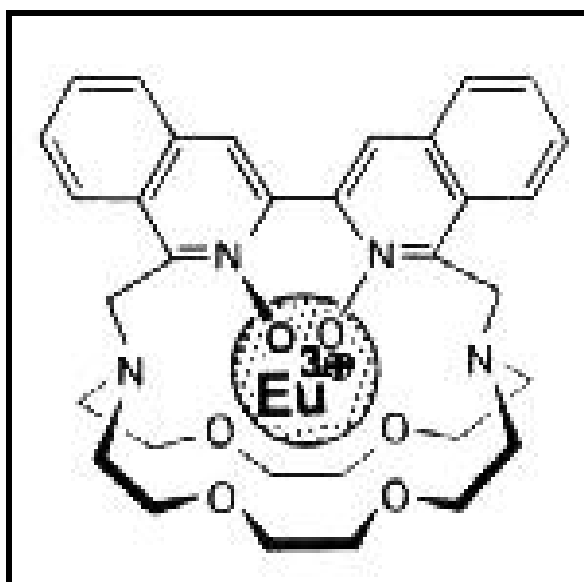


Figura II. 2: Estrutura criptato contendo o íon európio(III), efeito antena e proteção ao íon (LEHN et al., 1990).

O interesse na emissão dos quelatos de íons terras-raras teve início em 1942 quando Weissman noticiou que a absorção de luz ultravioleta por uma variedade de complexos β dicetonatos resultou em linhas de emissão características de íons európio(III) (WEISSMAN, 1942). Por duas décadas após este trabalho inicial, poucas pesquisas foram feitas até o advento da **espectroscopia laser** que reativou o interesse na emissão dos terras-raras. Desde então, um grande número de trabalhos têm sido publicados abordando a luminescência de íons terras-raras nas diversas áreas de pesquisa. CROSBY em 1966 apresentou uma revisão sobre a luminescência de complexos orgânicos de íons terras-raras. Na mesma época, SINHA, 1967 publicou um

livro sobre a luminescência específica do íon európio e um pouco mais tarde, em 1971, publicou um artigo de revisão sobre luminescência e ação *laser* em quelatos. Posteriormente, a absorção e as propriedades luminescentes dos íons terras-raras em solução foi revisada por CARNALL, 1979.

O grande interesse nos estudos das propriedades luminescentes dos terras-raras e quelatos de terras-raras se dá em função de sua potencial aplicação prática. Os íons terras-raras e seus quelatos são utilizados como material *laser* (REISFELD, et al., 1977) e as aplicações analíticas dos métodos luminescentes para determinar traços de íons terras-raras trivalentes em solução são bem conhecidas (PARKER, 1968). Métodos fluorescentes são utilizados para obter informações sobre a estrutura dos complexos de íons terras-raras, suas constantes de formação e simetria (HORROCKS et. al., 1984 e BAUMANN et al., 1985). Estes elementos são também usados como luminóforos, em diversas aplicações bioquímicas e, em particular, o íon európio trivalente é utilizado como sonda luminescente (RICHARDSON, 1982).

II.1.2. Propriedades espectrais dos íons terras-raras.

Os estados eletrônicos dos íons terras-raras são fracamente afetados por seus vizinhos mais próximos devido ao efeito de blindagem oriundo dos elétrons situados nos subníveis 5s e 5p. Portanto, estes estados energéticos permanecem praticamente invariáveis para um dado íon em todos os seus compostos e em diferentes meios. Os espectros de absorção e emissão são constituídos de bandas espectralmente estreitas. Sua variedade e caráter complexo ocorrem em função do grande número de níveis eletrônicos (Figura II.3). Os diversos estados são originados devido a quebra de degenerescência da configuração eletrônica $4f^N$ em virtude da interação intereletrônica, do acoplamento spin-orbita e do campo ligante. Comparativamente, os grandes valores das constantes de acoplamento spin-órbita (1000 cm^{-1}) causam a quebra de degenerescência dos estados associados ao número quântico "J", tornando-os bem separados e discretos. (Figura II.3).

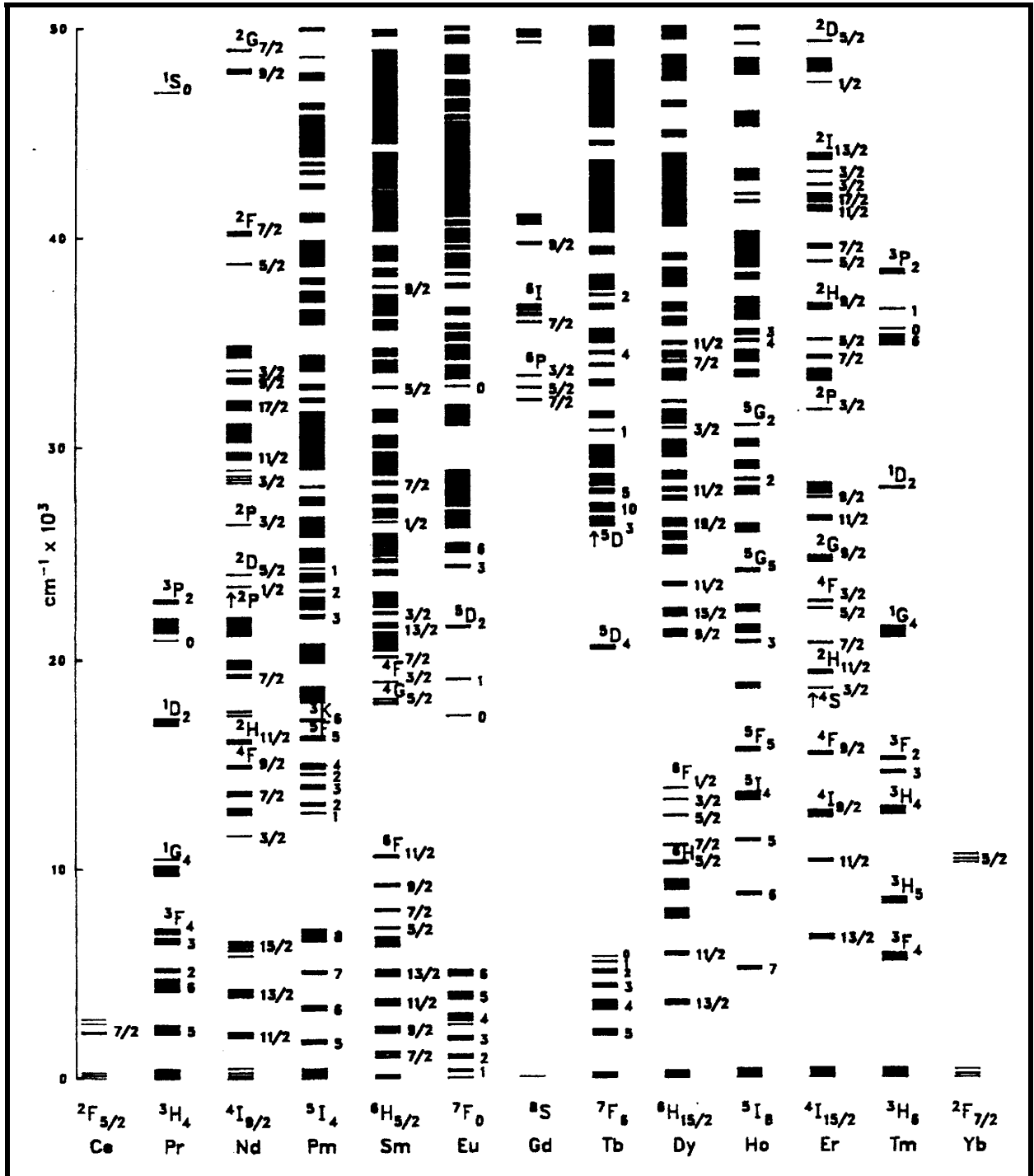


Figura II. 3: Diagrama de níveis de energia dos íons terras-raras(III) em matriz de LaF₃. Adaptado de CARNALL, 1989.

Os íons terras-raras(III) com os orbitais 4f incompletos absorvem radiação eletromagnética na região do ultravioleta próximo, visível e infravermelho próximo. Estas regiões espectrais são facilmente acessíveis experimentalmente. As absorções nessas regiões ocorrem em função de transições eletrônicas intraconfiguracionais nos estados

oriundos dos orbitais 4f incompletos. Geralmente, existem três tipos de transições: as $4f \rightarrow 4f$, a transição $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ e a transferência de carga entre os ligantes e os íons terras-raras.

As transições $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ ocorrem na região do ultravioleta próximo e visível para os compostos de cério(III), praseodímio(III) e térbio(III). Estas transições apresentam-se largas e o nível 5d é desdobrado pelo campo ligante situado ao redor do íon. Bandas de transferência de carga são comumente verificadas nos complexos de samário(IV), európio(III), túlio(III), itérbio(III) e cério(IV). As posições energéticas destas bandas são dependentes das propriedades dos ligantes e dos íons metálicos.

Entre os tipos de transições citadas acima, a mais explorada, é a transição intra-configuracional $4f^N$. A quebra de degenerescência de vários estados oriundos da configuração $4f^N$ pelo campo ligante é energeticamente pequena, da ordem de 100 cm^{-1} . Isto ocorre devido ao efeito de blindagem destes orbitais pelos orbitais ocupados mais externos. Conseqüentemente, quando ocorrem transições a partir de um termo espectroscópico da configuração $4f^N$ para outro, a banda de absorção é extremamente fina e, portanto, similares aquelas de átomos livres. Os espectros de absorção mais simples são observados para os íons cério(III) (f^1) e itérbio(III) (f^{13}), sendo que os outros terras-raras apresentam espectros mais complexos em função das configurações eletrônicas existentes, como mostrado na Figura II.3. Os íons terras-raras(III) apresentam baixo coeficiente de absorção molar na região do visível (BUONO-CORE, et al., 1990).

Os espectros de emissão de íons trivalentes consistem e, já são bem conhecidos, de bandas finas de emissão correspondente as transições **f-f**. Essa emissão intrinsecamente fina advém, novamente, da blindagem dos elétrons 4f pelos elétrons 5s e 5p como já mencionado anteriormente. Entretanto, nem todas as possíveis transições resultam em emissão de luz. Os fenômenos de decaimentos radiativos e não radiativos estão intimamente relacionados com os vizinhos, com o micro-ambiente do íon terra-rara e, portanto, com a simetria imposta pelos átomos vizinhos mais próximos. Os íons terras-raras(III), em particular aqueles situados no meio da série, tal como samário, európio, térbio e disprósio, formam compostos inorgânicos e complexos com ligantes orgânicos capazes de emitir luz na região do visível quando excitados no ultravioleta e no ultravioleta próximo. Geralmente, no caso de complexos com ligantes orgânicos, a emissão pode ocorrer a partir dos estados eletrônicos dos ligantes perturbados pelo cátion, a partir dos estados do cátion perturbados pelo ligante e ainda como conseqüência da transferência intra-molecular de energia não-radiativa dos estados excitados dos

ligantes para estados excitados do cátion. Estes diferentes tipos de processos luminescentes podem ser esquematicamente representados por diferentes diagramas de energia abordando os estados eletrônicos dos ligantes orgânicos e dos íons terras-raras. Um diagrama esquemático de níveis de energia para três tipos de complexos contendo íons terras-raras estão representados abaixo,

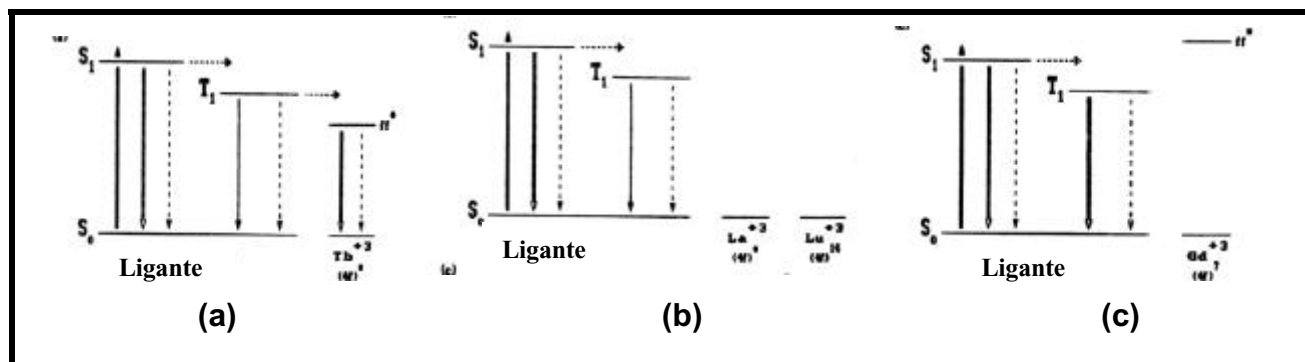


Figura II. 4: Diagrama esquemático de níveis de energia para três tipos de complexos de terras-raras, adaptado de BUONO-CORE, et al., 1990

Quando os níveis ff^* do íon metálico central estão situados energeticamente acima do estado tripleto (T_1) do ligante (Figura II.4.c) ou não há níveis ff^* ressonantes ao estado tripleto, como nos casos do lantânio(III) e lutécio(III), a emissão do ligante pode ser observada. Entretanto, quando o íon terra-rara possui níveis eletrônicos energeticamente abaixo ou ressonante ao estado tripleto do ligante, ocorre transferência de energia a partir do estado excitado T_1 do ligante para o nível ff^* do terra-rara. Neste caso, pode-se verificar a emissão do íon. Em geral, para se observar a emissão a partir de complexos de terras-raras através da excitação indireta, feita no ligante, é necessário que ao menos um nível receptor do íon se localize abaixo ou ressonante ao estado tripleto de menor energia do ligante (BUONO-CORE, et al., 1990). As propriedades luminescentes dos íons terras-raras, tais como tempo de vida longo ($\Delta S \neq 0$) e bandas estreitas de emissão, ocorrem em função da configuração $4f^N$, como por vezes mencionado. A variação no ambiente do íon provoca apenas pequenos desdobramentos nos níveis de energia e nas intensidades relativas das bandas. A posição desses níveis resulta da combinação da repulsão inter-eletrônica, interação spin-órbita e do ambiente de coordenação do campo ligante (RESFIELD, 1973).

II.1.3. Algumas características dos íons terras-raras.

De forma geral, os estados de um íon livre devem satisfazer a equação de Schrödinger,

$$H\Psi = E\Psi \quad (II.1)$$

Soluções exatas para esta função são obtidas apenas para sistemas monoelétrônicos e para os osciladores harmônicos. Portanto, para sistemas multieletrônicos utiliza-se a aproximação do campo central, ou seja, cada elétron 4f sofre independentemente a influência do núcleo e dos N-1 elétrons. As funções de onda utilizadas são monoelétrônicas.

O Hamiltoniano do íon livre, H_L , para os íons terras-raras é composto por uma parte relativa ao campo central, H_0 , e por diversas outras interações, as quais de um modo geral, são tratadas como perturbações. Dentre as diversas perturbações, a repulsão intereletrônica, H_{RE} , e a interação spin-órbita, H_{SO} , são as mais relevantes,

$$H_{IL} = H_0 + H_{RE} + H_{SO} \quad (II.2)$$

O Hamiltoniano do campo central H_0 estabelece a energia das diferentes configurações eletrônicas possíveis. A degenerescência de uma configuração será igual ao número de determinantes de Slater possíveis de se escrever com os números quânticos de spin. O Hamiltoniano do campo central pode ser descrito como:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(\mathbf{r}_i) \right] \quad (II.3)$$

Onde o potencial $U(\mathbf{r}_i)$ representa um operador efetivo que considera a atração elétron-núcleo e um potencial médio criado pelos outros elétrons (WYBOURNE, 1965).

H_{RE} é o Hamiltoniano de repulsão coulômbica (repulsão intereletrônica), que quebra a degenerescência das configurações nos termos ^{2S+1}L que são escritos em função dos parâmetros de Racah ou a partir das integrais de Slater. O Hamiltoniano de repulsão intereletrônica pode ser escrito como,

$$H_{re} = \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (II.4)$$

H_{SO} é o operador de interação entre os momentos angulares de spin e orbital do elétron (interação spin-órbita). A degenerescência dos termos ^{2S+1}L , que é dado por $(2S+1)(2L+1)$, é quebrada nos níveis $^{2S+1}L_J$ que por sua vez possui degenerescência $(2J+1)$. O Hamiltoniano de interação spin-órbita é dado por,

$$H_{so} = \sum_i^N \zeta_i r_i (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) \quad (II.5)$$

as magnitudes destas interações seguem a ordem $H_0 > H_{RE} > H_{so}$.

As auto-funções do H_L podem ser determinadas a partir das auto-funções dos operadores de momento angular, L^2 (momento angular - orbital), S^2 (momento angular total de spin), J^2 (momento angular total) e J_z (componente z de J), com $L = \sum_i l_i$ e $s = \sum_i s_i$, sendo l o momento angular orbital e s momento angular de spin. O número quântico J deve satisfazer a seguinte condição $|L-S| \leq J \leq L+S$. Para os íons terras-raras um esquema adequado para representar as auto-funções de base no acoplamento spin-órbita é dada por $|(4f^N) \alpha SLJM_J\rangle$. Esta notação implica que estes auto-estados são estados puros da configuração $4f^N$, ou seja, não é levada em conta ainda a interação de configuração. Estas interações normalmente tem sido consideradas sem que haja um aumento nas dimensões da matriz $[H_L]$ pelo uso de operadores efetivos atuando dentro da configuração $4f^N$.

Na construção dos auto-estados $|(4f^N) \alpha SLJM_J\rangle$ estes não podem ser definidos somente pelos números quânticos, S, L, J, M_J . Este problema pode ser solucionado empregando-se a teoria de grupo. RACAH, 1949 demonstrou que as representações irredutíveis de certos subgrupos podem ser usadas como números quânticos para classificar estes auto-estados, isto porque eles formam bases para estas representações irredutíveis. Portanto, na base acima descrita, α representa o conjunto de números quânticos adicionais, necessários para especificar o auto-estados, podendo-se assim escrever,

$$H_{IL} = E_b(4f^N) + \sum_{k=0,1,2,3} E^k e_k + \zeta_{4f} \sum_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i + \text{interações de configuração} \quad (II.6)$$

Onde E_b é a energia do baricentro da configuração $4f^N$ (auto-valor do Hamiltoniano do campo central H_0). O segundo e o terceiro termos do lado direito da equação correspondem respectivamente a repulsão intereletrônica e a interação spin-órbita. O último termo contém os efeitos da interação de configuração.

Levando-se em consideração o fato de que a repulsão intereletrônica não é diagonal no número quântico α e que a interação spin-órbita não é diagonal nos números quânticos α, S, L , estes não são bons números quânticos. Como consequência, após a diagonalização do Hamiltoniano do íon livre os auto-estados serão dados pela combinação linear dos estados $| (4f^N) \alpha SLJM_J \rangle$

$$| (4f^N) \alpha SLJM_J \rangle = \sum_{\alpha SL} C(\alpha SL) | (4f^N) \alpha SLJM_J \rangle, \quad (II.7)$$

com

$$\sum_{\alpha SL} |C(\alpha SL)|^2 = 1 \quad (II.8)$$

A Equação II.7 expressa o chamado acoplamento intermediário. Os auto-estados dados neste esquema são essenciais para descrever o comportamento dos íons terras-raras. Um bom exemplo é o caso das transições entre multipletos de diferentes multiplicidades, as quais de outro modo não poderiam ser descritas. Um caso típico é ilustrado pelas transições entre os multipletos 5D_J e 7F_J do íon európio(III)

II.1.4. O campo ligante.

Ao introduzir-se um íon terra-rara em um cristal a simetria esférica com degenerescência $(2J+1)$, verificada para o íon livre é perdida e, a nova simetria será imposta pelo composto formado. Embora as interações entre os elétrons $4f^N$ e o ambiente químico sejam fracas, elas são responsáveis pelas mudanças espectroscópicas verificadas nos íons terras-raras. A parte não esférica de paridade par desta interação é responsável pelo desdobramento Stark dos níveis $4f$ e pode ser escrita como,

$$H_{cl} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^{(k)}(i) \quad (II.9)$$

Onde B_q^k ($k = 2, 4$ e 6) é chamado de parâmetros de campo ligante da parte par e $C^{(k)}$ é o operador tensorial de Racah de ordem k (JUDD, 1963, SILVER, 1976 e CONDON, et al., 1980). Os valores de q dependem da simetria do campo ligante ao redor do íon e os valores de k são restritos pelas regras de paridade e triangularidade dos orbitais f . Portanto, somente alguns operadores $C^{(k)}$ serão diferentes de zero, e os parâmetros B_q^k serão definidos pela simetria do grupo pontual. Quanto menor a simetria maior o número de B_q^k com valores diferentes de zero. Os valores de B_q^k para uma dada simetria podem ser calculados a partir de modelos teóricos como por exemplo os modelos de cargas pontuais (BETHE) e o modelo simples de recobrimento (MALTA, 1982). Estes parâmetros também podem ser ajustados aos dados experimentais.

O número máximo dos níveis de energia oriundos dos desdobramentos Stark, com J inteiro, em diferentes sistemas e grupos pontuais são dados na Tabela II.1 (BUNZLI, et al., 1989).

Tabela II. 1: Número de níveis Stark segundo valores de J inteiro para diferentes sistemas e grupos de simetria.

Simetria	J						
	0	1	2	3	4	5	6
Icosaédro	1	1	1	2	2	3	4
Cúbico ¹	1	1	2	3	4	4	6
Hexagonal ²	1	2	3	5	6	7	9
Pentagonal ³	1	2	3	4	5	7	8
Tetragonal ⁴	1	2	4	5	7	8	10
Baixa ⁵	1	3	5	7	9	11	13

¹ $O_h, O, T_d, T_h, T.$

² $D_{6h}, D_6, C_{6v}, C_{6h}, C_6, D_{3h}, C_{3h}, D_{3d}, D_3, C_{3v}, S_6, C_3.$

³ $D_{5h}, C_{5h}, C_{5v}, C_5, D_5$

⁴ $D_{4h}, D_4, C_{4h}, C_4, D_{2d}, S_4.$

⁵ $D_{2h}, D_2, C_{2v}, C_{2h}, C_2, C_s, S_2, C_1.$

Considerando ainda a parte ímpar do campo ligante, o Hamiltoniano do campo ligante pode ser escrito como,

$$H_{CL} = H_{CL(par)} + H_{CL(impar)} \quad (II.10)$$

E o Hamiltoniano total pode ser escrito como,

$$\mathbf{H}_T = \mathbf{H}_{IL} + \mathbf{H}_{CL} \quad (\text{II.11})$$

A interação de campo ligante é de fundamental importância para as intensidades das transições 4f-4f que, em princípio, são proibidas pela regra de Laporte (dipolo elétrico). Enquanto a parcela par do Hamiltoniano do campo ligante promove os desdobramentos em J (desdobramentos Stark) a parte ímpar, por sua vez, promove a mistura de funções com paridades opostas ($4f^N$ e $4f^{N-1} 5d$), quando o sítio ocupado pelo íon terra-rara não possuir centro de inversão ($H_{CL(\text{ímpar})} \neq 0$). Desta forma, as novas funções não possuem paridade definida, por conseguinte há um relaxamento da regra de Laporte.

A parte ímpar do Hamiltoniano de campo ligante pode ser escrito da seguinte forma,

$$\mathbf{H}_{CL(\text{ímpar})} = \sum_{t,p,i} \gamma_p^t r_i^t C_p^{(t)}(i) \quad (\text{II.12})$$

Onde r_i é a coordenada radial do i-ésimo elétron e os γ_p^t ($t=1,3,5$ e 7) são os parâmetros de campo ligante da parte ímpar. Os valores de p dependem da simetria do campo ligante ao redor do íon e os valores de t são restritos pelas regras de paridade e triangularidade envolvendo os orbitais f, d e g.

Como anteriormente mencionado, os valores de q e p nas equações (II.9) e (II.12) respectivamente, possuem valores restritos em função da simetria do sítio ocupado pelo íon terra-rara. Esta restrição é uma consequência do fato dos parâmetros de campo ligante serem, na verdade, um somatório sobre todas as contribuições individuais dos átomos vizinhos. Cada contribuição individual comporta-se como harmônicos esféricos e o somatório torna-se nulo para uma dada simetria e para certos valores de q e p. Uma das consequências da parte par do Hamiltoniano de campo ligante é que o número quântico J passa a não ser um bom número quântico. A ação do $H_{CL\text{par}}$ produz a mistura de J, um pequeno efeito devido a fraca interação entre os orbitais e o ambiente químico, e como resultado final os auto-estados tem a forma geral,

$$|(4f^N)\Gamma\rangle = \sum_{\alpha SLJ, M_J} A(\alpha, S, L, J, M_J; \Gamma) |(4f^N)\alpha SLJM_J\rangle, \quad (\text{II.13})$$

Com a condição

$$\sum_{\alpha, S, L, J, M_J, \Gamma} |A(\alpha, S, L, J, M_J; \Gamma)|^2 = 1 \quad (\text{II.14})$$

Cada auto-estado dado pela Equação II.13 é rotulado pela representação irreduzível, Γ , do grupo pontual de simetria. No caso de compostos não cristalinos, como existem diferentes sítios que podem ser ocupados pelos íons terras raras, não se pode determinar um grupo de parâmetros de campo ligante bem definidos. Os desdobramentos Stark, em geral, não são bem determinados neste caso, o que torna difícil a definição de um conjunto de parâmetros de campo ligante.

Um diagrama esquemático de energia para o íon európio(III) pode ser representado como na Figura II.5. A energia do estado 7F_1 do íon európio(III) situa-se entre 200 e 300 cm^{-1} acima do estado 7F_0 . A temperatura ambiente, esta diferença de energia é comparável a kT tal que o estado 7F_1 também é populado.

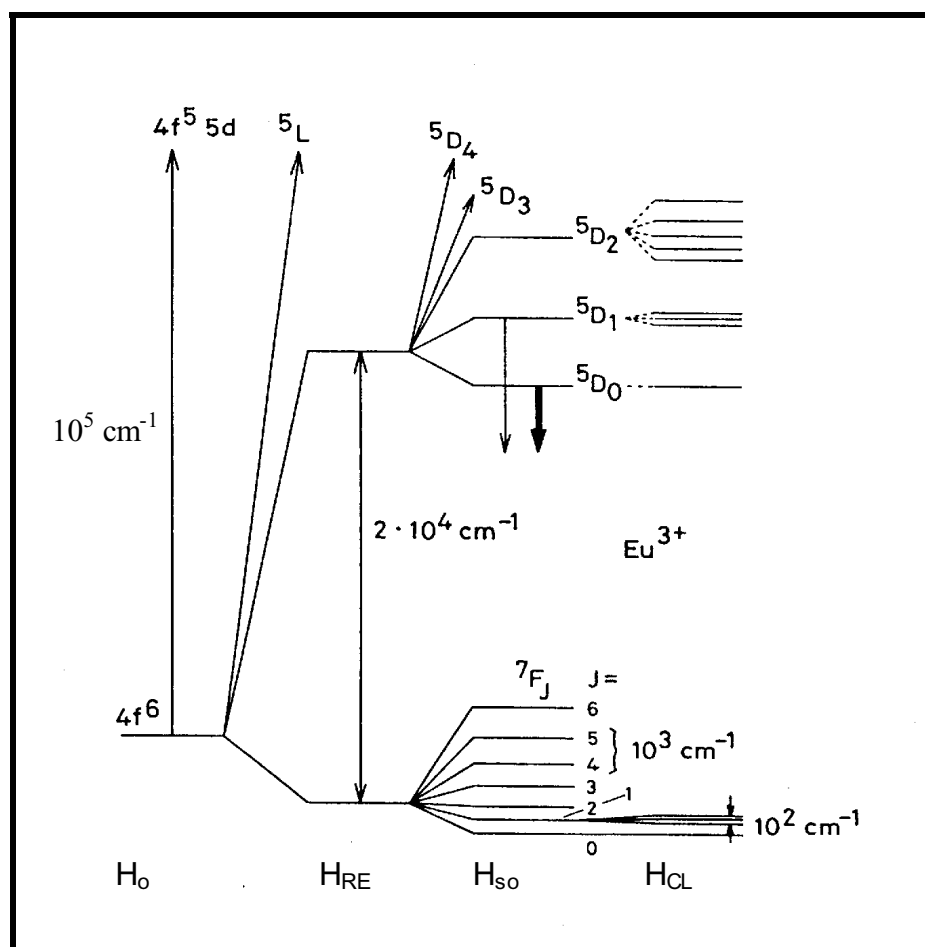


Figura II. 5: Representação esquemática e ordem de grandeza dos efeitos das interações interatômicas e das interações de campo ligante sobre a configuração $4f^N$ do íon Eu(III) , adaptado BUNZLI, et al., 1989.

II.1.5 Intensidades das transições 4f-4f.

As características dos espectros de absorção e de emissão dos compostos contendo terras-raras na região do ultra violeta próximo, do visível e do infravermelho próximo, são atribuídas as transições entre os níveis 4f em função do fato dos espectros apresentarem linhas finas, principalmente a baixas temperaturas, com forças de osciladores na ordem de 10^{-6} . Estas transições, como anteriormente mencionado, são proibidas por dipolo elétrico, porém permitidas por mecanismos de quadrupolo elétrico, dipolo magnético, acoplamento vibrônico e dipolo elétrico forçado. Segundo BROER, et. al., 1945, entre os mecanismos somente os de dipolo magnético ($\Delta J = 0, \pm 1$, sendo $0 \rightarrow 0$ proibida) e dipolo elétrico forçado ($\Delta J = 2, 4$ e 6) podem contribuir para as intensidades observadas. O caracter do mecanismo de dipolo magnético da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ do íon európio foi demonstrado em 1939 por DEUTSCHBEIN. O coeficiente de emissão espontânea entre dois estados J e J' em função do mecanismo de dipolo magnético é dado por,

$$A_{jj'} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \eta^3 S_{DM} \quad (II.15)$$

Onde S_{DM} é a força do dipolo magnético dado por ,

$$S_{DM} = \frac{\hbar^2}{4m_e c^2} / \langle (4f^N) \Psi' J' \| L + 2S \| (4f^N) \Psi J \rangle^2 \frac{1}{2J+1} \quad (II.16)$$

Nas equações II.15 e II.16 ω é a frequência angular da transição, η é o índice de refração e L e S são os operadores dos momentos angulares orbital e de spin, respectivamente. Os auto-estados na Equação II.16 são dados pelo acoplamento intermediário. Várias transições 4f-4f na série dos íons terras-raras não podem ser consideradas pelo mecanismo de dipolo magnético, não somente em função da força de osciladores, que em geral são menores que 10^{-6} , mas também devido as regras de seleção sobre o número quântico J ($\Delta J = 0, \pm 1$) a medida que J é considerado um bom número quântico.

O Mecanismo de dipolo elétrico foi tratado em detalhes pela primeira vez por JUDD, 1962 e OFELT, 1962 através da técnica dos operadores tensoriais irredutíveis (JUDD, 1963, e SILVER, 1976). Dois anos mais tarde JORGENSEN e JUDD, 1964 propuseram um mecanismo adicional para as transições 4f-4f, denominado inicialmente como mecanismo pseudoquadrupolar.

A força do dipolo elétrico, S_{DE} , de uma transição entre dois estados ϕ e ϕ' é dado por,

$$S_{DE} = |\langle \phi' | \sum_i r_i | \phi \rangle|^2 \quad (II.17)$$

Se os estados ϕ e ϕ' forem puros de $4f^N$ a força do dipolo elétrico, S_{DE} , será nula. Entretanto, quando um íon ocupa um sítio desprovido de centro de inversão, há um relaxamento da regra de seleção pela componente ímpar do Hamiltoniano do campo ligante, $H_{CL(\text{ímpar})}$ o qual, como já mencionado, mistura estados provenientes de configurações eletrônicas de paridades opostas. As configurações que podem ser misturadas com a configuração $4f^N$, são aquelas do tipo $4f^{N-1}nd$, $4f^{N-1}ng$ ($n \geq 5$) e $n'd^{4d+1}4f^{N+1}$ ($d=2$ e $n'=3$ e 4). Na teoria de Judd-Ofelt o ponto inicial é utilizar a teoria das perturbações na mistura de configurações. Se a perturbação for dada sobre os auto-estados, dados pela Equação II.13, então pode ser escrita,

$$|\phi\rangle = |(4f^N)\Gamma\rangle + \sum_{B\beta} \frac{\langle B\beta | H_{CL(\text{ímpar})} | (4f^N)\Gamma \rangle}{E(\Gamma) - E(B\beta)} |B\beta\rangle \quad (II.18)$$

Onde B designa a configuração excitada de paridade oposta e β seus estados. O estado $|\phi'\rangle$ possui uma expressão similar. O momento de dipolo elétrico μ_{DE} , representado pelo elemento de matriz na Equação 17, agora pode ser escrito como,

$$\bar{\mu}_{ed} = \sum_{B\beta} \left[\frac{\langle (4f^N)\Gamma' | \sum_i \vec{r}_i | B\beta \rangle \langle B\beta | H_{LF}(\text{odd}) | (4f^N)\Gamma \rangle}{E(\Gamma) - E(B\beta)} + \frac{\langle (4f^N)\Gamma' | H_{LF}(\text{odd}) | B\beta \rangle \langle B\beta | \sum_i \vec{r}_i | (4f^N)\Gamma \rangle}{E(\Gamma') - E(B\beta)} \right] \quad (II.19)$$

Para transições permitidas por dipolo elétrico, a força do oscilador pode atingir valores próximos de um. No caso de íons terras-raras a interação de campo ligante é da ordem de 100 cm^{-1} e a diferença de energia interconfiguracional para o menor estado excitado de paridade oposta ($4f^{N-1} 5d$) é tipicamente da ordem de 10^5 cm^{-1} . Esta diferença colocada na Equação II.19 produz um fator de 10^{-3} que elevado ao quadrado na Equação II.17 gera valores de força de osciladores na ordem de 10^{-6} típicos das transições 4f-4f. Considerando que a diferença de energia intraconfiguracional seja menor do que a diferença entre os baricentros das configurações excitadas e fundamental (aproximação de Judd e Ofelt) o momento de dipolo magnético pode ser re-escrito como

$$\vec{\mu}_{ed} = \sum_{\lambda, t, Q, p, q} (-1)^Q (2\lambda + 1) \begin{pmatrix} 1 & t & \lambda \\ q & p & -Q \end{pmatrix} B_{\lambda t p}^{ed} \langle (4f^N) \Gamma' | U_Q^{(\lambda)} | (4f^N) \Gamma \rangle \vec{e}_q^* \quad (\text{II.20})$$

Considerando, ainda, que não haja interesse nas intensidades das transições entre níveis Stark (Γ e Γ'), mas sim nas intensidades integradas das transições entre J e J' , os efeitos de mistura de J podem ser negligenciados e os auto-estados da configuração $4f^N$ podem ser definidos como os auto-estados encontrados para o acoplamento intermediário (Equação II.7). Então a força do dipolo elétrico será a soma sobre M_J e $M_{J'}$ dividido por $2J+1$, o qual assume que as componentes do estado inicial J são igualmente populados termicamente. A força do dipolo elétrico pode ser escrita como,

$$S_{DE} = \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda}^{DE} \langle (4f^N) \Psi' J' || U^{\lambda} || (4f^N) \Psi J \rangle^2 \quad (\text{II.21})$$

onde ,

$$\Omega_{\lambda}^{DE} = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda t p}^{DE}|^2}{2t + 1} \quad (\text{II.22})$$

Assim o coeficiente de emissão espontânea, levando-se em conta os mecanismos de dipolo elétrico forçado e dipolo magnético pode ser escrito da seguinte maneira,

$$A_{JJ'} = \frac{4e^2 \omega^3}{3\hbar c^3} \left[\frac{n(n^2 + 2)^2}{9} S_{DE} + n^3 S_{DM} \right] \quad (\text{II.23})$$

Deve ser notado, entretanto, que a Equação II.23 é válida somente quando a mistura de J for negligenciada, caso contrário, um termo entre os momentos de transição por dipolo elétrico e magnético deve aparecer.

Um outro mecanismo que coopera para a variação das intensidades de transição 4f-4f é o mecanismo de acoplamento dinâmico (AD). Este mecanismo foi originalmente proposto por JORGENSEN e JUDD,1964 em uma tentativa de explicar a variação incomum para certas transições 4f-4f denominadas de transições hipersensíveis ($\Delta J = 0, \pm 2$ e $\Delta L \leq 2$). A Figura II.6 mostra um esquema simplificado para a visualização deste mecanismo:

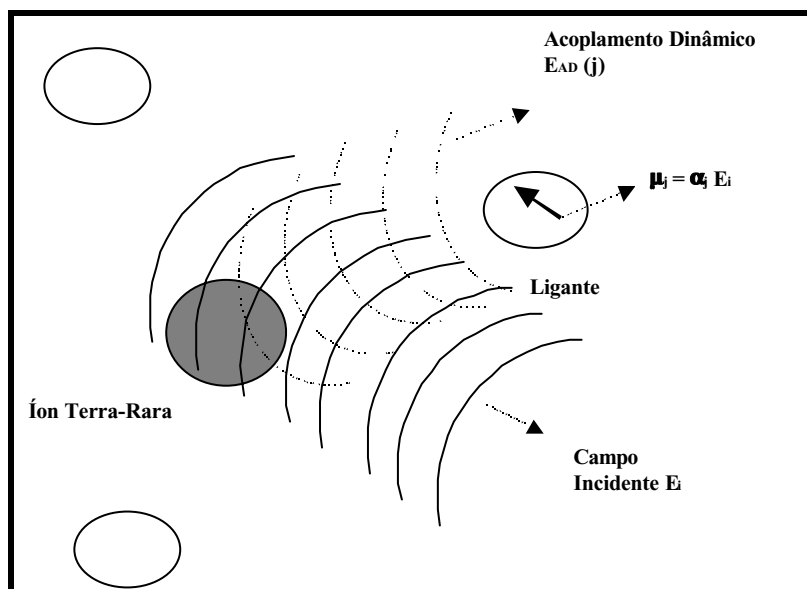


Figura II. 6: Representação do Acoplamento Dinâmico (Malta, 1999).

O campo da radiação incidente induz dipolos oscilantes (fonte de radiação) nos átomos vizinhos ao íon terra-rara e, como consequência, gera-se um campo elétrico oscilante adicional. Este campo elétrico, sendo produzido nas proximidades do íon, possui um alto gradiente local, e pode induzir as transições 4f-4f com força de oscilador na ordem ou maior que 10^{-6} . Numa primeira aproximação pode-se considerar que o dipolo oscilante induzido depende da polarizabilidade dipolar isotrópica dos átomos vizinhos, como indicado na Figura II.6

A energia de interação com os elétrons 4f, H_{AD} é dado por,

$$H_{AD} = e \sum_{i,j} \tilde{\mu}_j \cdot \frac{(\vec{r}_i - \vec{R}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|^3} \quad (II.24)$$

A qual deve ser adicionado a interação com o campo incidente para levar ao mecanismo de dipolo elétrico forçado. Quando expandido em termos dos operadores tensoriais irredutíveis (JUDD, 1963) chega-se a um momento de transição que tem a mesma forma do dado na Equação II.20.

$$\vec{\mu}_{AD} = \sum_{\lambda, t, Q, p, q} (-1)^Q (2\lambda + 1) \begin{pmatrix} 1 & t & \lambda \\ q & p - Q & 0 \end{pmatrix} B_{\lambda p}^{AD} \langle (4f^N) \Gamma' | U_Q^{(\lambda)} | (4f^N) \Gamma \rangle \vec{e}_q^* \quad (\text{II.25})$$

onde,

$$B_{\lambda p}^{AD} = - \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{2\lambda + 1} \right]^{1/2} \langle 4f / r^\lambda / (1 - \sigma_\lambda) \rangle \langle f \parallel C^{(\lambda)} \parallel f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda + 1} \quad (\text{II.26})$$

e,

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{1/2} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\Omega_j) \quad (\text{II.27})$$

Y_p^t é um harmônico esférico e $(1 - \sigma_\lambda)$ na Equação II.26 é um fator de blindagem. O parâmetro total de intensidade pode ser escrito agora como $B_{\lambda tp} = B_{\lambda tp}^{\text{DE}} + B_{\lambda tp}^{\text{AD}}$, o qual deve ser usado na Equação II.22 para se obter os parâmetros de intensidade total, Ω .

II.1.6. Tempo de vida do estado emissor.

O tempo de vida de um estado emissor pode ser calculado através de medidas experimentais de decaimento de luminescência. Se um estado excitado qualquer possui população correspondente ao número de espécies no tempo igual a zero, η_{j0} , e cada espécie decai espontaneamente para o estado fundamental emitindo um fóton através de um processo de primeira ordem, pode-se escrever a velocidade de despopulação como,

$$d\eta_j/dt = -k_j \eta_{j(0)} \quad (\text{II.28})$$

ou

$$\eta_j(t) = \eta_{j(0)} e^{-k_j t} \quad (\text{II.29})$$

A intensidade de emissão é diretamente proporcional ao número de moléculas no estado excitado, então a Equação II.29 pode ser escrita como,

$$I_j(t) = I_j(0) e^{-k_j t} \quad (II.30)$$

e

$$k_j = 1/\tau_0 \quad (II.31)$$

Onde: $I_j(t)$ = intensidade de emissão no tempo t

$I_j(0)$ = intensidade de emissão no $t=0$

τ_0 = tempo de vida radiativo.

K_j = constante de velocidade de decaimento.

As medidas experimentais de curvas de decaimento englobam tanto processos radiativos como não radiativos. Portanto, os tempos de vida medidos experimentalmente possuem contribuição de decaimentos não radiativos. Experimentalmente, portanto, se obtém o valor de τ e não de τ_0 . O tempo de vida de um estado excitado medido é definido como tempo necessário para que a população do nível emissor diminua a $1/e$ da população inicial. Considerando os decaimentos radiativos, com tempo de vida τ_0 e o não radiativo, com tempo de vida τ_n , pode-se escrever o tempo de vida total como,

$$\tau_T = 1/k_{jrad} + 1/k_{j\ n-rad} \quad (II.32)$$

$$\tau_0 = 1/k_{jrad} \quad (II.33)$$

onde: k_{jrad} = constante de velocidade do processo de emissão.

$k_{j\ n-rad}$ = soma das constantes de velocidade dos processos não radiativos.

Experimentalmente, o decaimento do estado emissor obedece um decaimento exponencial dado por,

$$I_j(t) = I_j(0) e^{-(1/\tau) t} \quad (II.34)$$

onde : τ = tempo de vida.

Entretanto, experimentalmente, em muitos casos o decaimento do nível emissor não pode ser descrito por uma curva de decaimento exponencial de primeira ordem. Alguns desvios são encontrados quando o íon terra-rara possui mais de um sítio de simetria no composto e, também, quando a aproximação de um sistema de dois níveis não é válida para o cálculo de tempo de vida em complexos com íon terra-rara(III) (YARDLEY, 1980). Nestes complexos o processo de transferência de energia envolve diversos estados, resultando em um sistema acoplado de equações de taxa, tal que o tempo de vida da luminescência será função deste sistema complexo (Figura II.7)

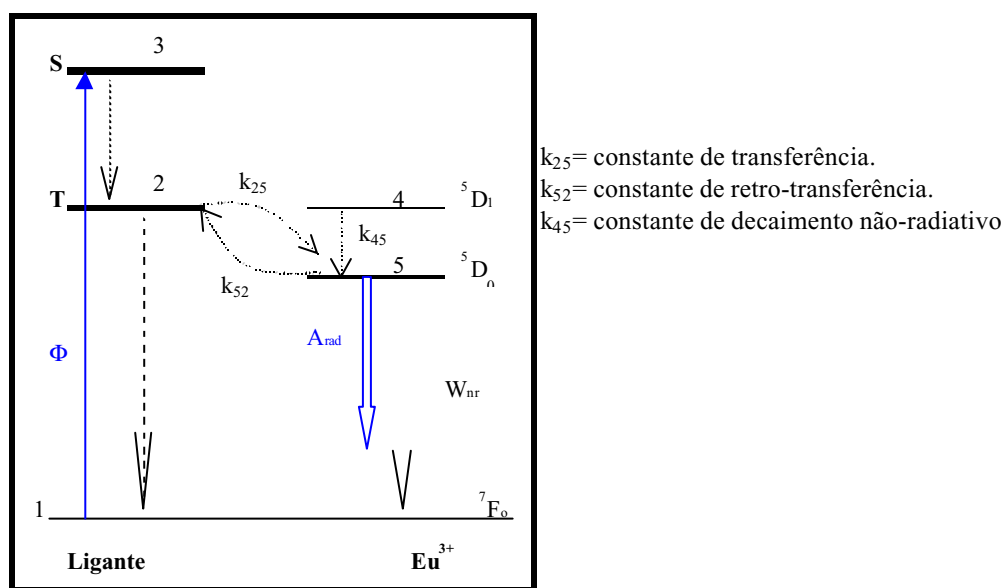


Figura II. 7: Esquema dos processos de transferência de energia entre ligante e o íon európio(III) (MALTA, 1999).

A variação da população do estado 5, neste caso, pode ser escrita como,

$$\frac{d\eta_5}{dt} = -k_T\eta_5 - k_{52}\eta_4 + k_{25}\eta_2 + k_{45}\eta_4 \quad (II.35)$$

O tempo de vida de emissão somente obedecerá um decaimento exponencial de primeira ordem se no somatório dos processos de transferência de energia, o segundo termo se cancelar com o terceiro termo e o quarto termo for desprezível. Nesta condição a variação da população poderá ser descrita pela Equação II.28. A influência dos processos de transferência de energia no tempo de vida do estado emissor foi analisada com maior detalhes através da solução numérica de equações de taxa (Gonçalves e Silva, 1999).

Verificou-se que quando há aumento significativo das constantes de retro-transferência (termo k_{52} na Figura II.7) a curva de decaimento de emissão não pode ser ajustada a um decaimento exponencial de primeira ordem, neste caso, o tempo de vida não pode ser perfeitamente descrito pela Equação II.34. Segundo estes autores, a contribuição significativa das constantes de retro-transferência também levam a um decréscimo do tempo de vida em virtude da despopulação do estado emissor (Gonçalves e Silva, 1999).

II.1.7. Transferência de energia entre ligantes orgânicos e íons terras-raras.

Transferência de energia intramolecular é um processo de extrema importância em muitas reações e fenômenos ópticos envolvendo sistemas moleculares. Uma classe de sistema particularmente interessante, no qual este processo ocorre, consiste de compostos de coordenação de íons terras-raras, usualmente európio e térbio trivalentes com ligantes orgânicos. As transições luminescentes características dos íons luminescentes nestes compostos é consequência da forte absorção na região do ultra violeta por um ou mais ligantes e a transferência de energia não radiativa para o íon terra-rara. Deste modo, os níveis emissores 4f são em geral mais eficientemente populados do que pela excitação direta no íon terra-rara. Portanto, a intensidade de luminescência 4f-4f na região do visível é resultado de um balanço entre a forte absorção pelos ligantes, a constante de transferência de energia ligante terra-rara, e as constantes de decaimentos radiativos e não-radiativos envolvidos no processo.

Sistemas moleculares de conversão de luz baseados em compostos de coordenação de terras-raras possuem diversas aplicações em novas tecnologias tais como, materiais luminescentes, fluoroimuno-ensaios, compostos bio-inorgânicos foto-sensíveis e óptica de alta tecnologia.

Um ponto fundamental para um alto rendimento quântico de emissão nestes sistemas moleculares é a transferência de energia não-radiativa entre os ligantes e o íon. Este ponto tem sido objeto de inúmeros estudos, principalmente depois que WEISSMAN, 1942 verificou uma forte emissão do íon európio após excitação no ligante orgânico. Nesse processo estão envolvidos basicamente três fatores: a intensidade de absorção do ligante, a eficiência na transferência de energia do ligante para o metal e a eficiência de emissão do centro luminescente. Um diagrama esquemático de níveis de energia que possa ilustrar os possíveis canais de transferência de energia intramolecular nestes compostos, esta representado na Figura II.8:

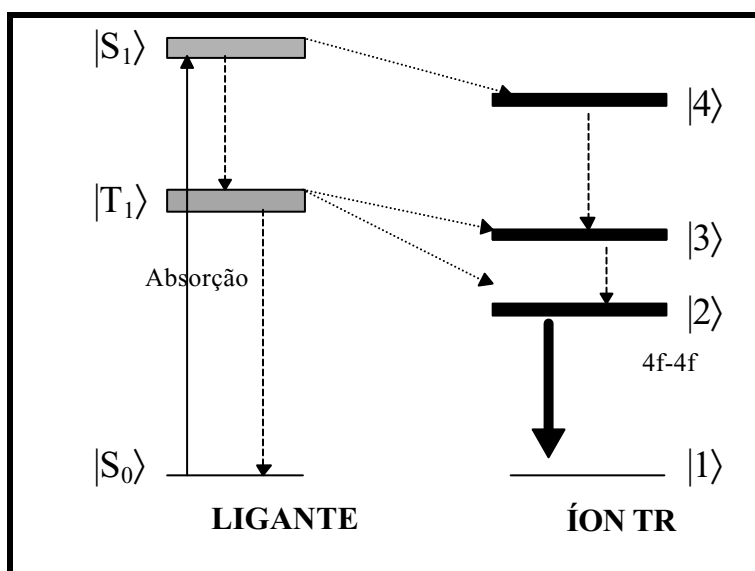


Figura II. 8: Diagrama esquemático de níveis de energia mostrando os possíveis processos de transferência de energia em composto de coordenação de terra-rara.

Após a forte absorção pelo ligante a partir do estado singlete $|S_0\rangle$ para o estado singlete $|S_1\rangle$, três processos de transferência de energia podem ocorrer populando um estado emissor 4f $|2\rangle$. (i) o estado doador $|S_1\rangle$ transfere energia para o mais alto estado excitado $|4\rangle$ o qual então transfere energia não radiativamente para o estado $|3\rangle$ que transfere não radiativamente para o estado $|2\rangle$ que finalmente emite. (ii) o estado $|4\rangle$ transfere energia de volta para o estado tripleto do ligante de menor energia $|T_1\rangle$ o qual então transfere energia para estados 4f de menor energia $|3\rangle$ ou $|2\rangle$. (iii) o estado $|S_1\rangle$ decai não-radiativamente para o estado $|T_1\rangle$ o qual então transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$. No caso dos íons európio e térbio trivalentes existem evidências teóricas e experimentais que o processo (iii) é dominante dentre os citados (WEISSMAN, 1942; CROSBY, 1966; BUONO-CORE et al., 1990, MALTA, 1998), muito embora existam evidências que em alguns casos ocorra a transferência direta do estado singlete $|S_1\rangle$ para o estado $|4\rangle$.

Eficientes sistemas moleculares de conversão de luz podem ser preparados tomando como base as estruturas eletrônicas do íon e do ligante e a fraca interação entre eles que permitem o controle dos parâmetros que governam a constante de transferência de energia, a absorção e, as constantes de decaimento nos compostos. Para esta proposta, diferentes classes de moléculas, como por exemplo β -dicetonas e macrocíclicos tem-se mostrados como ligantes eficientes (SABBATINI et al., 1993, BÜNZLI et al., 1995 e ANDRADE et al., 1997).

II.1.8. Superfície da sílica e modificação de superfície.

A superfície da sílica não cristalina comporta-se como um ácido fraco ($pK_a \approx 9$) devido à presença de grupos silanóis. Seu comportamento químico permite além da adsorção física, a realização de reações químicas envolvendo os grupos silanóis. O principal fator envolvido na adsorção de moléculas na fase de vapor ou em solventes não aquosos são as interações entre as moléculas de água e os grupos silanóis. Geralmente, para se tornar ativa a sílica deve passar por um tratamento térmico para a liberação das moléculas de água adsorvidas à superfície. A água adsorvida fisicamente ou ligadas por ligações de hidrogênio aos grupos silanóis pode ser removida por aquecimentos de 100 a 200°C. Na temperatura de 200°C sob pressão reduzida, a superfície da sílica é ativada com a remoção das moléculas de água sem alteração de sua estrutura. A Figura II.9 mostra de uma forma esquemática os tipos de grupos silanóis e siloxanos presentes na superfície da sílica segundo as temperaturas de tratamento térmico.

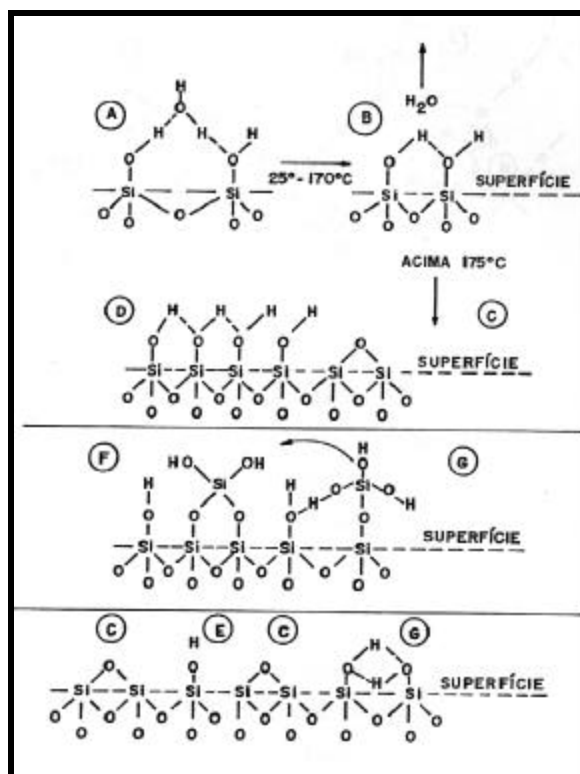


Figura II. 9: Tipos de grupos na superfície da sílica: (A) vicinal hidratado, (B) vicinal anidro, (C) siloxano, (D) superfície hidroxilada, (E) isolado, (F) e (G) provavelmente não existem em superfícies desidratadas, (ILER, 1979)

A diversificação das propriedades dos materiais pelo sinergismo oriundo da combinação funcional de dois ou mais compostos e, principalmente, a partir da modificação de superfícies, tem-se mostrado extremamente atraente tanto no desenvolvimento de novas tecnologias quanto na obtenção de novos materiais. A

possibilidade de modificar a superfície de um polímero aparentemente inerte a partir de reações químicas, alterando suas características físico-químicas e potencializando novas aplicações, tem despertado grande interesse no meio científico e tecnológico. Dentre os compostos poliméricos orgânicos utilizados destacam-se: poliéster, poliamida, uretana, celulose, dextrana, agarose entre outros e, dentre os compostos inorgânicos, os mais utilizados tem sido, a sílica, zeólita, vidros, argila, hidroxiapatita e uma variedade de óxidos metálicos (ARAKAKI, et al., 1999). Estes "novos" materiais tem encontrado diversas aplicações na indústria têxtil, no preparo de cerâmicas supercondutoras, na construção de eletrodos modificados (GORDON, 1991), em catálise heterogênea, no preparo de fases estacionárias para aplicações cromatográficas, em sistemas de separação e pré-concentração e em aplicações ópticas (SERRA, et. al., 1997).

Dentre os suportes inorgânicos sintéticos ou naturais, em particular a sílica tem sido amplamente utilizada. Os grupos hidroxilas da superfície da sílica ativada são sítios para reações de modificação, cujo principal objetivo é a imobilização de grupos organofuncionais sem alteração na estrutura da sílica. As reações envolvendo moléculas de alcoxi-silanos com a sílica objetivando a funcionalização deste polímero têm crescido nas últimas três décadas, principalmente por este suporte apresentar diversas vantagens sobre os suportes orgânicos. A imobilização em sílica leva a uma grande variedade de agentes sililantes, permitindo-se obter diversos grupos ativos ancorados à sílica. Este suporte apresenta grande resistência a solventes orgânicos e possui alta estabilidade térmica.

A reação de silanização ocorre basicamente em duas etapas (Figura II.10). Inicialmente as moléculas de siloxano são adsorvidas à superfície da sílica através de ligações de hidrogênio. Em seguida ocorre a hidrólise dos grupos metoxi ou etoxi levando a condensação do átomo de silício ao oxigênio da superfície da sílica (VRANCKEN, et al., 1995).

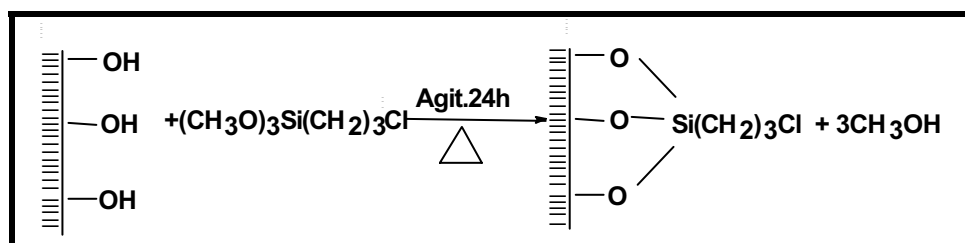


Figura II. 10: Esquema de reação de silanização da superfície da sílica, a qual ocorre em refluxo na temperatura de ebulição do tolueno, sob fluxo de gás inerte.

Diversos grupos funcionais podem ser ancorados na superfície da sílica, direcionando a funcionalidade e a aplicabilidade do suporte modificado. Uma variedade de agentes modificadores vêm sendo utilizados de acordo com o objetivo almejado. Dentre estes agentes destaca-se particularmente o 3-cloropropiltrimetoxisilano, que após sua ancoragem a sílica pode reagir com moléculas do tipo β -dicetonas que por sua vez coordena os íons terras-raras (SERRA, et al., 1995) ou seus complexos (SERRA, et al., 1994). Moléculas β -dicetonadas podem atuar como antenas na absorção de energia e transferi-la para o íon terra-rara melhorando assim as propriedades luminescentes, visando a busca de dispositivos moleculares conversores de luz (LCMD).

II.2. Objetivos.

II.2.1.Utilizar a matriz macroporosa de sílica obtida por tratamentos hidrotérmicos como hospedeira de complexos orgânicos contendo európio(III).

II.2.2.Caracterizar os materiais integrados obtidos principalmente por técnicas espectroscópicas, tais como, espectroscopia de luminescência, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Raman com resolução espacial e, difratometria de raios X.

II.3. Parte experimental.

II.3.1. Complexos luminescentes na matriz macroporosa de sílica.

II.3.1.1. Adsorção do complexo diaquatrís(tenoiltrifluoroacetato)europio(III), [Eu(tta)₃(H₂O)₂]^{*}, na matriz macroporosa de sílica.

O Complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] foi preparado, caracterizado e gentilmente cedido em 1999 pelo professor Hermi F. de Brito do Instituto de Química da Universidade de São Paulo - USP. Antes da impregnação do complexo a matriz foi neutralizada utilizando-se cloreto de amônio 1 mol.L⁻¹ sob agitação durante 8h. Após este tratamento a matriz de sílica foi impregnada durante sete dias à temperatura ambiente em 25 mL de solução metanólica 10⁻³ mol.L⁻¹ do complexo sob agitação constante. Após este período a matriz foi seca e em seguida lavada com etanol até teste negativo de luminescência no etanol de lavagem. Este teste foi realizado em câmara de ultravioleta (CHROMATO-VUE). O tempo de impregnação foi anteriormente investigado. Para tal, três amostras da matriz de sílica com massas similares (0,15g) foram inseridas em 25 mL de solução metanólica 10⁻³ mol.L⁻¹ do complexo sob agitação constante por períodos de um, quatro e sete dias. Após cada período a matriz foi retirada da solução e alíquotas destas foram tituladas com EDTA 0,001 mol.L⁻¹. Após cada titulação conclui-se que a impregnação do complexo atinge o equilíbrio em quatro dias, com impregnação de 1,67.10⁻⁴ mol.L⁻¹ (0,0071g) contra 5.10⁻⁵ mol.L⁻¹ (0,0021g) em um dia. Tendo em vista que os resultados das titulações de quatro e sete dias foram idênticos optou-se pela impregnação por sete dias a fim de assegurar o máximo de adsorção.

II.3.1.2. Reação do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] na matriz macroporosa de sílica previamente silanizada.

A matriz de sílica foi submetida a reação de silanização com 3-cloropropiltrimetoxissilano, (H₃CO)₃Si(CH₂)₃Cl. Para a reação a matriz foi previamente ativada em aproximadamente 100°C sob vácuo em Abderhalden, por seis horas. Após ser ativada, a matriz, aproximadamente 1g, foi introduzida imediatamente em 30 mL de tolueno contendo 6 mL do silano e a reação se processou na temperatura de refluxo do tolueno sob fluxo de argônio seco por vinte e quatro horas. Após a reação a matriz foi lavada diversas vezes em etanol anidro e em éter etílico. Em seguida a amostra foi

* A nomenclatura e as abreviações dos complexos inorgânicos citados neste trabalho foram escritos segundo as normas estabelecidas em português baseadas nas regras da IUPAC de 1971 (MASSABNI, et al; 1984).

novamente seca a 100°C por duas horas sob vácuo e, então, inserida em 20 mL de solução metanólica 10^{-3} mol.L⁻¹ de [Eu(tta)₃(H₂O)₂], onde permaneceu sob agitação por vinte e quatro horas. Após este período reacional, a matriz foi lavada várias vezes em etanol anidro até teste negativo de luminescência no etanol de lavagem.

II.3.1.3. Preparação do complexo bis(trifenilfosfinóxido)tris(tenoiltrifluoroacetato)europio(III), [Eu(tta)₃(tppo)₂].

0,11g do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] e 0,0730g de trifenilfosfinóxido, 0,0010 g em excesso, foram dissolvidos em 5 mL de etanol anidro à quente e mantidos em repouso por quarenta e oito horas à temperatura ambiente. O precipitado obtido foi lavado diversas vezes com etanol anidro e, então, mantido em dessecador com sílica gel.

II.3.1.4. Reação de troca das moléculas de água por trifenilfosfinóxido (tppo) no complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] ancorado na matriz.

Tendo em vista a dificuldade de dissolução do complexo [Eu(tta)₃(tppo)₂] em diversos solventes optou-se pela reação de troca das moléculas de água diretamente no complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] ancorado na matriz. Adicionou-se uma matriz obtida no item II.3.1.2 em 20 mL de solução etanólica de trifenilfosfinóxido 2×10^{-3} mol.L⁻¹ sob agitação constante por 24 horas. Após este período a matriz foi retirada da solução e lavada diversas vezes com etanol anidro a fim de se retirar da matriz o excesso de trifenilfosfinóxido.

II.3.1.5. Impregnação do sol de metil-trimetoxissilano (MTMS) contendo o complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] na matriz macroporosa de sílica.

O sol foi preparado utilizando-se 50 mL de MTMS, 12 mL de água, e HCl concentrado (1 gota) foi usado como catalisador. Adicionou-se o complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] a esta solução em quantidade suficiente para a obtenção de solução 10^{-3} mol.L⁻¹. Após a dissolução uma matriz de aproximadamente 1g foi inserida na solução e mantida em repouso até a formação do gel. Então a matriz foi seca em estufa à 80°C por sete dias e à 100°C por subsequentes três dias. Aproveitando-se a solução, a fim de se verificar a foto-estabilidade do complexo, preparou-se um filme sobre lamina de vidro utilizando o processo spin-coating com os seguintes parâmetros experimentais: (i) viscosidade da solução: 12cP (viscometro Brookfield LV DV II Plus), (ii) velocidade de spin: 500 rpm e (ii) tempo de spin: 30 s. Após a preparação, o filme foi seco durante 24h a

80°C. A espessura do filme foi medida utilizando-se um perfilômetro TENCOR. A foto estabilidade do complexo foi verificada medindo-se a intensidade de emissão antes e após a exposição do filme por 17h sob luz ultravioleta de mercúrio.

II.3.2. Caracterização.

II.3.2.1. Difratometria de raios X (DRX).

Os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$, foram caracterizados por difratometria de raios X (difratômetro SIEMENS D5000), utilizando-se radiação do cobre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) com monocromador curvo de grafite e velocidade de varredura de $0,020^\circ/3$ segundos em 2θ .

II.3.2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).

As matrizes na forma de pó contendo os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ bem como seus precursores foram submetidos a esta análise. Os espectros foram obtidos em pastilha de KBr em uma faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} utilizando-se um espectrômetro FT-IR PERKIN ELMER 2000.

II.3.2.3. Espectroscopia Raman com resolução espacial.

Os espectros foram obtidos nas regiões de 200 a 2000 cm^{-1} e utilizando-se o Raman Imaging Microscope RENISHAW System 3000 Modelo 127-35, com laser de He-Ne da Spectra Physics de 40 mW de saída com emissão em $632,8 \text{ nm}$, do Instituto de Química da USP-SP.

II.3.2.4. Espectroscopia de luminescência.

Os espectros foram obtidos utilizando-se o Espectrofluorímetro Spex 212L com lâmpada de xenônio contínua de 450 W , fotomultiplicadora Hamamatsu R928 e as áreas e os baricentros das curvas de emissão foram obtidas com o programa computacional DM3000F. Os espectros de excitação das amostras foram obtidos com correções para a lâmpada, utilizando-se o modo S/R. Os espectros de emissão das amostras foram obtidos utilizando-se o modo S/R e corrigidos segundo o detetor pelo Mcorrect. Utilizou-se para tais experimentos fendas de $0,3 \text{ mm}$ para a emissão e de $0,5$ para a excitação, incremento de $0,5 \text{ nm}$ e tempo de integração de 1 segundo.

II.3.2.5. Parâmetros de intensidade experimentais.

A partir dos espectros de emissão, obtidos à temperatura ambiente, determinou-se os coeficientes de emissão espontânea, A_{ij} , os parâmetros de intensidade experimentais Ω_2 e Ω_4 utilizando-se respectivamente as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, e a expressão de intensidade de emissão (II.34) que é proporcional a área sob a curva de emissão.

$$I = \hbar \omega A_{rad} \eta \quad (II.36)$$

onde, $\hbar \omega$ é a energia de transição, η é a população do nível emissor 5D_0 e A_{rad} é o coeficiente de emissão espontânea, dado teoricamente por,

$$A_{rad} = \frac{4e^2 \omega^3}{3\hbar c^3} \chi \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \left\langle {}^7F_j \left\| U^{(\lambda)} \right\| {}^5D_0 \right\rangle^2 \quad (II.37)$$

onde $\chi = \eta_o (\eta_o^2 + 2)^2 / 9$ é um fator de correção de Lorentz para a refratividade e η_o é o índice de refração do meio, igual a 1,5. Os valores dos elementos de matriz reduzidos são:

$$\left\langle {}^7F_2 \left\| U^{(2)} \right\| {}^5D_0 \right\rangle^2 = 0,0032 \quad \text{e} \quad \left\langle {}^7F_4 \left\| U^{(4)} \right\| {}^5D_0 \right\rangle^2 = 0,0023$$

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ foi tomada como referência, pois é permitida por dipolo magnético e praticamente não sofre influência do campo ligante. As áreas sob as curvas assim como as energias das transições foram obtidas utilizando o software DM3000F e os cálculos foram realizados utilizando o programa computacional PARAM.

As curvas de decaimento foram obtidas utilizando-se o Fosforímetro 1934 acoplado ao espectrofluorímetro, equipado com lâmpada pulsada de xenônio EG&GFX-265 (componente principal do pulso da lâmpada de 3 μ s). Os decaimentos foram obtidos para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do európio(III) com atraso de 0,04 ms após o flash, janela (IWS) de 0,5 ms, incremento de 0,001 ms, tempo entre flashes de 0,04 s e número de flashes igual a 30. As curvas obtidas foram ajustadas segundo equações de decaimento exponencial utilizando-se o programa Origin 5.0.

II.3.2.6. Análise elementar

O complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ foi submetido a análise elementar de carbono, hidrogênio, e enxofre utilizando-se um analisador elementar CE Instruments, modelo EA 1110-CHNS-O.

II.3.2.7. Análise termogravimétrica (TG).

Os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ foram submetidos a termogravimetria utilizando-se o equipamento TA Instruments SDT 2960, cadinhos de α -alumina, termopares para amostra e referência de Pt-Pt/Rh 13%, com sensibilidade da balança de 0,1 μg e precisão de ~1%, capacidade de peso de 200 mg, sensibilidade de 0,001°C. O sistema foi calibrado com relação ao peso TGA padrão, linha base DTA e temperatura (usando índio de alta pureza). As medidas foram realizadas da temperatura ambiente até 1300°C com taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de nitrogênio de 50mL/min.

II.4. Resultados e discussão.

II.4.1. Caracterização do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

A síntese, e algumas caracterizações espectroscópicas e térmicas, do complexo diaquatrís(tenoiltrifluoroacetato)europio(III), $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, foram realizadas em meados da década de sessenta, por CHARLES, et al., 1965. Estes autores descreveram em detalhes a síntese deste complexo. Atualmente, este tipo de complexo e, principalmente, seus complexos derivados oriundos da substituição das moléculas de água coordenadas, tem tido grande interesse em função de suas potenciais aplicações como dispositivos moleculares para conversão de luz (LCMD).

O complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ apresenta-se cristalino frente a difratometria de raios X (Figura II.11). Este complexo possui estrutura cristalina monoclinica, com $a = 11,40 \text{ \AA}$, $b = 22,40 \text{ \AA}$, $c = 13,72 \text{ \AA}$ e $\beta = 105^\circ$ e grupo espacial $P2_1/c$ com quatro moléculas por unidade de cela (WHITE, 1976).

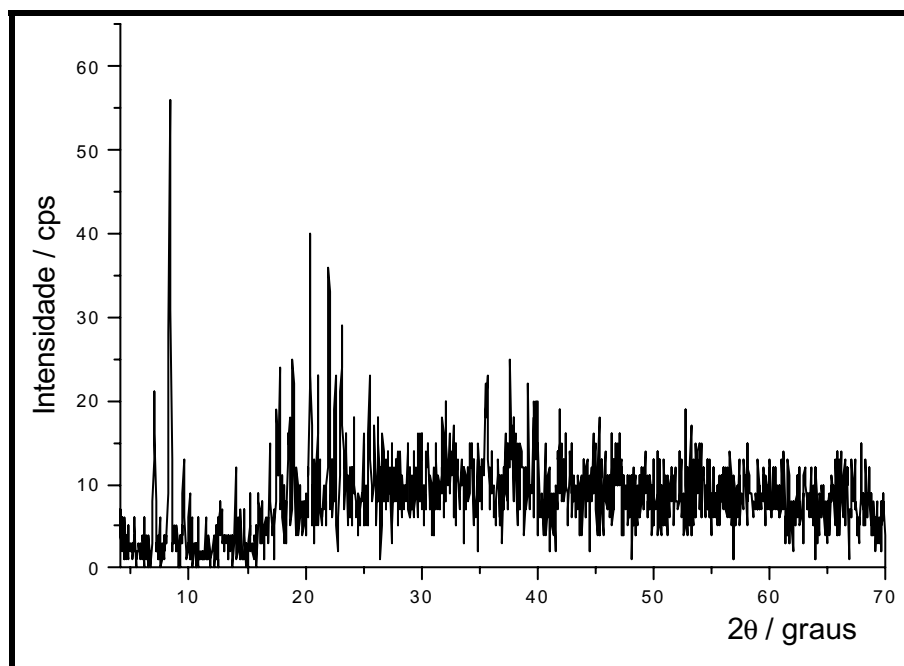


Figura II. 11: Difratograma de raios X do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

A Figura II.12 apresenta o arranjo dos átomos de oxigênio da primeira esfera de coordenação do íon európio. Os átomos de európio são coordenados por oito átomos de oxigênio situados nos vértices de um antiprisma-quadrado. Dois átomos de oxigênio pertencentes a uma molécula de tenoiltrifluoroacetato (tta) estão situados em vértices adjacentes de um quadrado enquanto, os átomos de oxigênio das outras duas moléculas de tenoiltrifluoroacetato (tta) estão situados nos vértices do mesmo quadrado. Dois átomos de oxigênio, pertencentes a duas moléculas de água, situam-se em vértices

diagonais opostos de um mesmo quadrado, completando-se a coordenação. A Figura II.13 mostra a molécula deste complexo em perspectiva

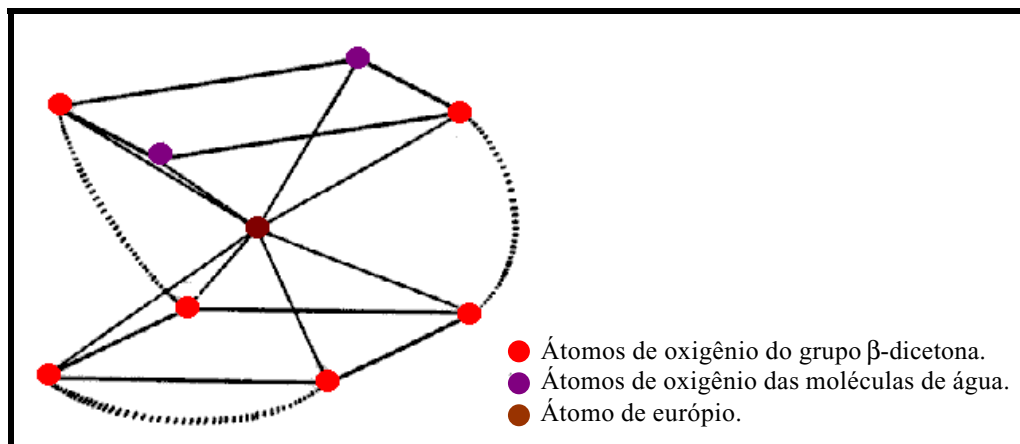


Figura II. 12: Antiprisma-quadrado dos átomos de oxigênios ligados ao átomo de európio. Adaptado de WHITE, 1976.

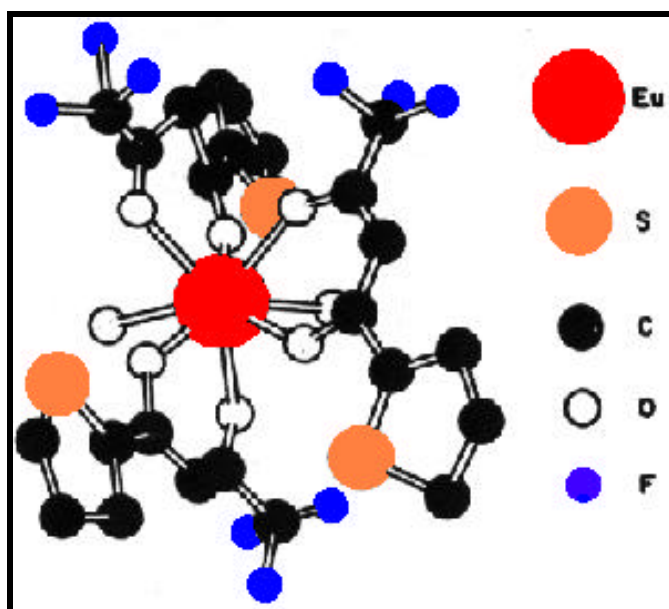


Figura II. 13: Molécula do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ em perspectiva. Os átomos de hidrogênio não estão representados. Adaptado de WHITE, 1976.

Inicialmente, neste trabalho, com o objetivo de se normalizar as condições instrumentais, foram refeitos para o complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, os espectros de emissão, de excitação e de decaimento de emissão para a determinação do tempo de vida. Os espectros de excitação, de emissão e a curva de decaimento apresentaram as mesmas características dos obtidos por MENEZES, 1999 em seu trabalho de doutorado. O espectro de excitação (Figura II.14) apresenta três bandas em aproximadamente 277, 370 e 390 nm e um pico em 464 nm.

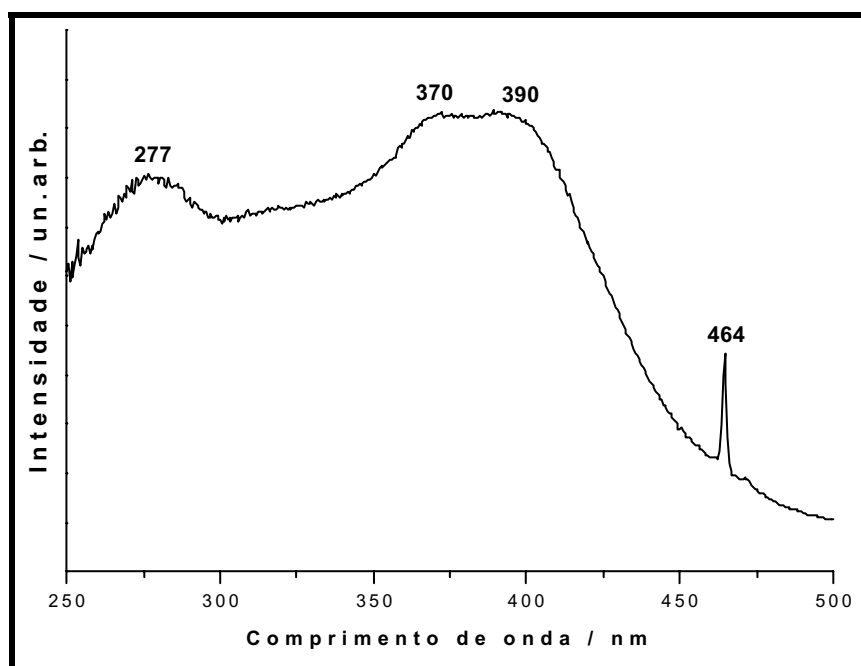


Figura II. 14: Espectro de excitação do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ com comprimento de onda de emissão fixado em 611nm.

As bandas em 370 nm (27.027 cm^{-1}) e 390 nm (25.641 cm^{-1}) podem ser atribuídas às transições singlete-singlete do ligante por se apresentarem largas, entretanto, estão sobrepondo as transições do estado fundamental 7F_0 para os estados 5D_4 , 5G_6 e 5L_6 do íon európio (Figura II.16 e Tabela II.2) e o pico em 464 nm (21.552 cm^{-1}) é atribuído a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ do íon európio(III). Os espectros de emissão (Figura II.15), obtidos em diferentes energias de excitação, apresentam as transições características ao íon európio(III). As intensidades destes espectros, corrigidos em relação a lâmpada, estão em concordância com as intensidades das transições observadas no espectro de excitação (Figura II.14). Nota-se pelos espectros de emissão que a transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ apresenta-se desdobrada e com alta intensidade, evidenciando que os íons európio(III) ocupam sítio desprovido de centro de inversão. Este fato foi demonstrado por MALTA, et al., 1997 comparando-se dados estruturais obtidos pelo modelo Sparkle com dados cristalográficos obtidos por WHITE, 1976. A emissão atribuída a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em 578 nm (17.301 cm^{-1}) apresenta apenas uma linha, indicando a presença do íon európio(III) em um único sítio de simetria. A largura a meia altura (FWHM = 6 cm^{-1} , Figura II.32) desta linha de emissão, obtida a temperatura de nitrogênio líquido, corrobora esta afirmação (BUNZLI, 1989). As altas intensidades de emissão deste composto quando excitado em 370 nm e 390 nm, que são absorções do ligante, comprovam que há transferência de energia ligante-európio. MALTA, et al., 1997, determinaram experimentalmente e teoricamente, pelo modelo Sparkle, o diagrama de níveis de energia

do ligante e do európio(III) (Figura II.16) bem como os valores das constantes de transferência e de retro-transferência de energia para o composto $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ (Tabela II.2).

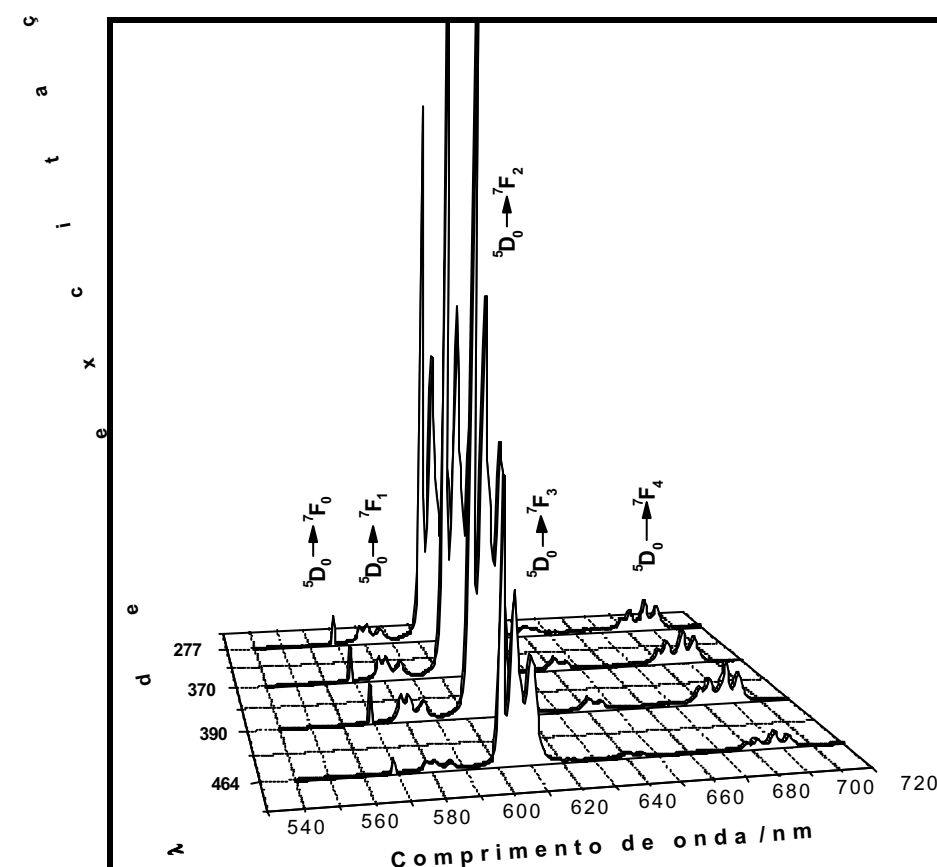


Figura II. 15: Espectros de emissão à temperatura ambiente do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ em diferentes energias de excitação.

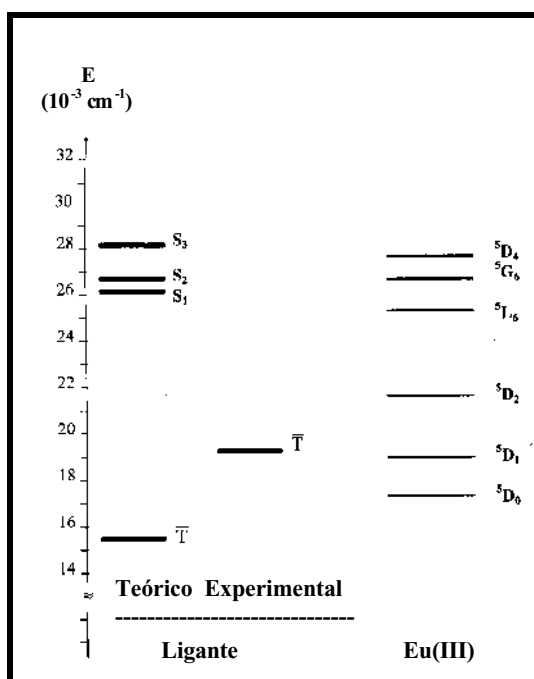
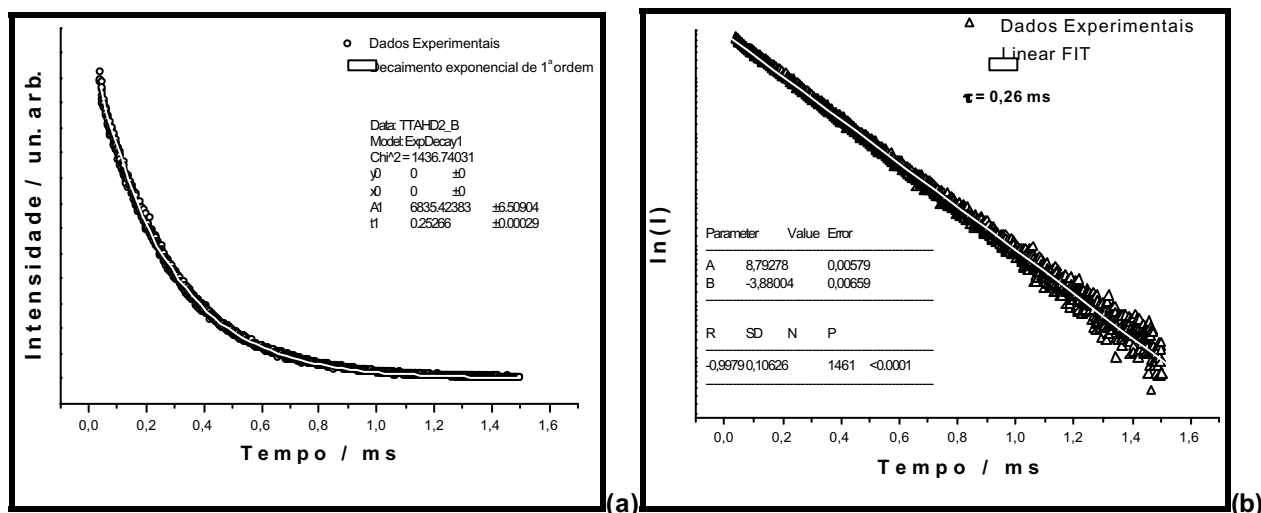


Figura II. 16: Diagrama dos níveis de energia do ligante e do európio(III) no complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$. Adaptado de MALTA et. al., 1997.

Tabela II. 2: Energia dos estados do ligante e do íon európio e constantes de transferência e de retro-transferência de energia, MALTA, et al., 1997

Estados do Ligante/ cm^{-1}	Estados -4f / cm^{-1}	Constante de transferência / s^{-1}	Constante de retro- transferência / s^{-1}
Triplete (19.364)	5D_1 (19.070)	$1,3 \times 10^9$	$3,1 \times 10^8$
Triplete (19.364)	5D_0 (17.200)	$4,6 \times 10^7$	$2,6 \times 10^2$
Singlete (26.107)	5L_6 (25.300)	$1,4 \times 10^9$	$3,1 \times 10^7$
Singlete (26.622)	5G_6 (26.750)	$2,6 \times 10^8$	$1,4 \times 10^8$
Singlete (28.031)	5D_4 (27.600)	$5,3 \times 10^7$	$1,8 \times 10^7$

A partir do espectro de excitação, obtido neste trabalho, da Tabela II.2 e da Figura II.16 pode-se inferir que a absorção no ligante, tta, ocorre do estado S_0 para os estados S_1 e S_2 , em 390 nm (25.641 cm^{-1}) e 370nm (27.027 cm^{-1}), respectivamente. A transferência de energia, levando-se em conta toda a dinâmica do processo, deve ocorrer com maior eficiência do estado triplete do ligante para o estado 5D_0 do íon európio(III), pois este cruzamento inter-sistema é o que apresenta a menor constante de retro-transferência (Tabela II.2). O tempo de vida da emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ também foi re-obtido a partir da curva de decaimento de emissão. A curva de decaimento para este sistema (Figura II.17) foi ajustada a um decaimento exponencial de primeira ordem, indicando que o íon európio apresenta-se em ao menos um sítio de baixa simetria. O tempo de vida obtido foi de 0,26 ms concordando com o valor obtido por MALTA, et al., 1997.


 Figura II. 17: Decaimento de emissão relativa a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com excitação em 370 nm, (a) curva de decaimento ajustada a uma exponencial de primeira ordem, (b) curva de decaimento linearizada pela aplicação do logaritmo neperiano no eixo de intensidade.

II.4.2. Caracterização do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ adsorvido na matriz macroporosa de sílica.

Após esta caracterização inicial, e a padronização das condições instrumentais, o complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ foi adsorvido em solução metanólica na matriz porosa de sílica durante sete dias, como descrito no item II.3.1.1. Inicialmente, na tentativa de se investigar eventuais interações químicas entre a matriz e o complexo, efetuou-se algumas análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e por espectroscopia Raman. A primeira, infelizmente, não apresentou sensibilidade suficiente para detectar as absorções dos modos normais de vibração oriundos da interação radiação-complexo adsorvido na matriz (Figura II.18). Este fato deve ter ocorrido em função da alta razão entre a massa de sílica e a massa do complexo adsorvido, tendo em vista a baixa área superficial que a matriz apresenta ($11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

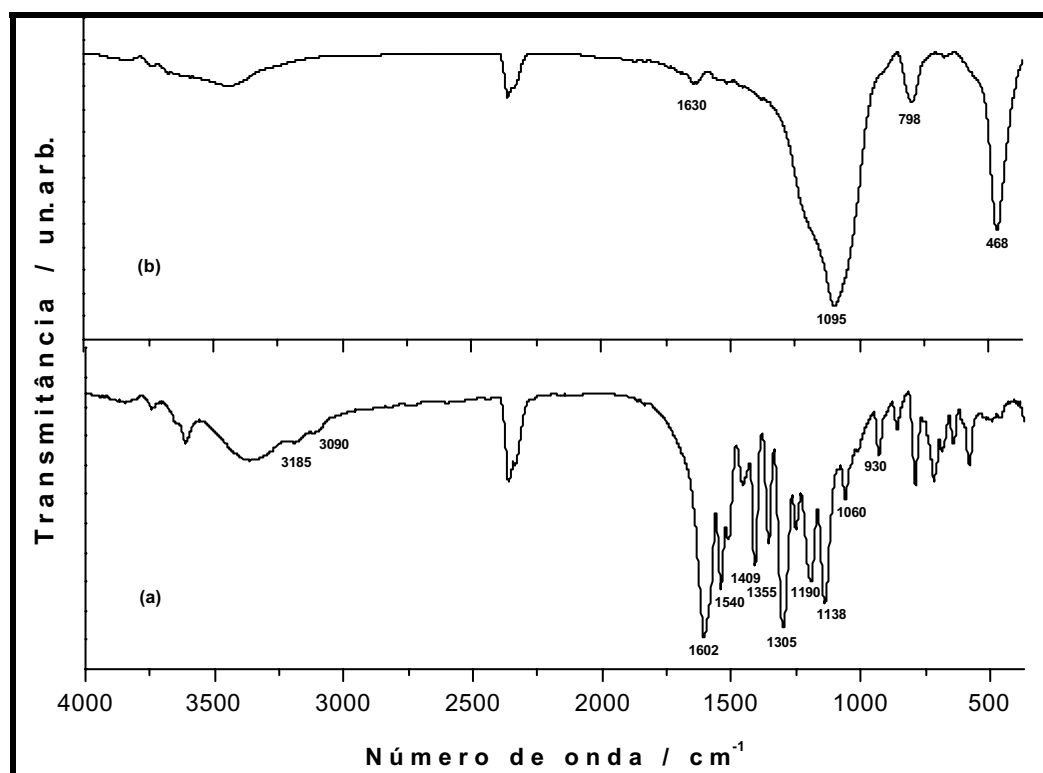


Figura II. 18: Espectros de absorção na região do infravermelho, (a) $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ (b) matriz impregnada com o complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

As bandas referentes ao complexo estão atribuídas na Tabela II.3. No entanto, há grande dificuldade na atribuição das bandas referentes aos compostos metal- β -dicetonatos. Encontram-se na literatura alguns artigos e livros, porém as atribuições são extremamente confusas quando comparadas. Tentou-se, neste caso fazer um resumo destas atribuições utilizando-se as referências NAKAMOTO, 1986; BRANCH e BELAMY,

1954; FERRARO e HEALY, 1962; e KRISHNA et al., 1977. As bandas referentes a sílica estão atribuídas na Tabela II.4. (ILER, 1979).

Tabela II. 3: Atribuições dos modos normais de vibração do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂].

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições	Referências
3185	vC-H	Nakamoto
3090	vC-H	Nakamoto
1602	vC=O--M	Ferraro
1540	vC=C	Ferraro
1409	δC-H + vC=O	Krishna
1305	vC-CF ₃ + δCF	Krishna
	vC=O--M	Ferraro e Branch
1190	δC-H no plano	Krishna e Nakamoto
1138	^{ass} CF ₃	Krishna
1060	vC-F	Krishna
930	vC=C + vC=O	Nakamoto

Tabela II. 4: Atribuições dos modos normais de vibração da sílica.

Número de onda / cm ⁻¹	Atribuições
3770	v _{Si-O-H} (livre)
3660	v _{Si-O-H} (estruturado)
3470	v _{O-H}
1630	δ _{H-O-H}
1095	v _{Si-O-Si}
798	δ _{Si-O-Si}
468	δ _{O-Si-O}

Tendo em vista que a matriz de sílica apresenta um espectro Raman bastante limpo (Figura II.19), a investigação do complexo adsorvido na matriz por esta técnica se mostrou bastante significativa, apesar da dificuldade na atribuição das bandas.

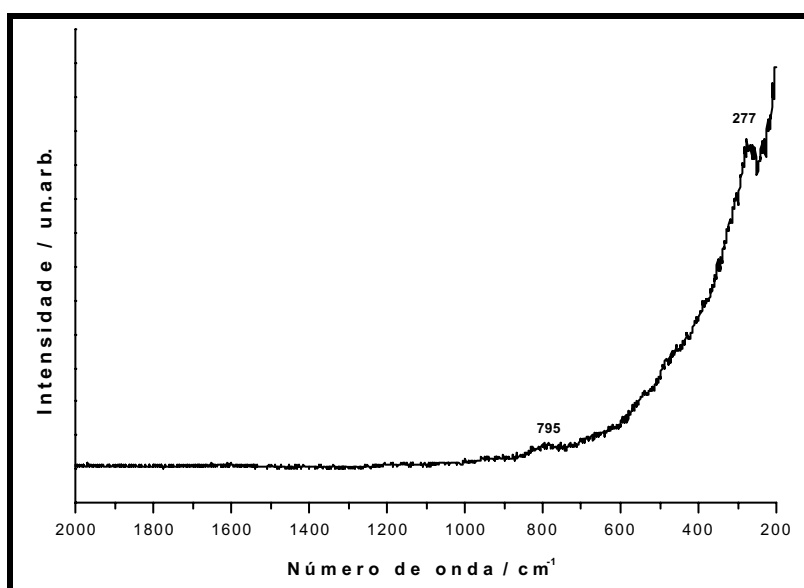


Figura II. 19: Espectro Raman da matriz macroporosa de sílica.

Verificou-se pelo espectro Raman da matriz impregnada (Figura II.20), as mesmas bandas verificadas no espectro Raman do complexo (Figura II.20a), indicando a impregnação do complexo na matriz. Entretanto, não foi possível estabelecer, por esta técnica, algum tipo de interação entre a matriz e o complexo. Todavia, interações físicas devem estar ocorrendo pois há variações nas intensidades relativas das bandas situadas em 1355 cm^{-1} e 1444 cm^{-1} do complexo e adsorvido. Esta variação pode ser verificada tomando-se a banda situada em 1407 cm^{-1} como referência.

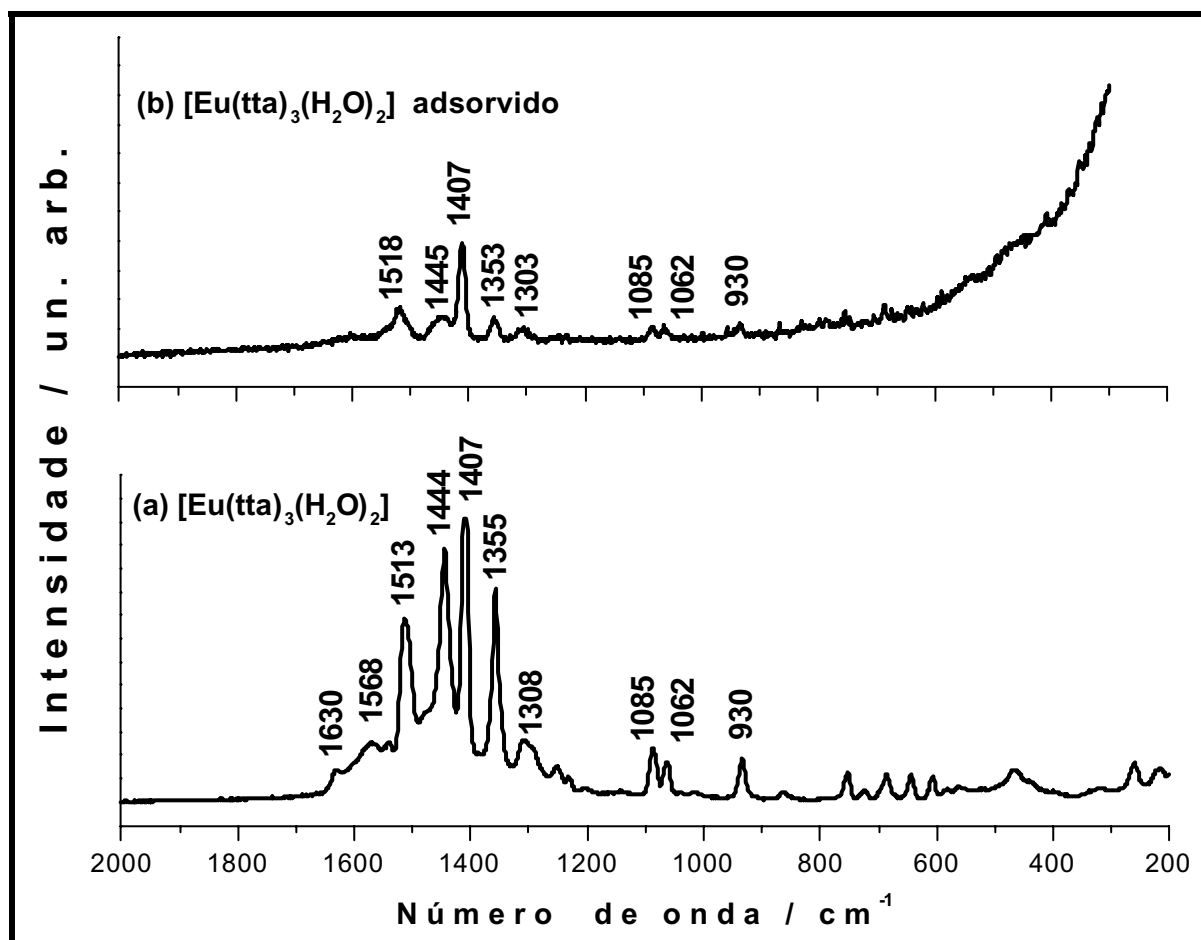


Figura II. 20: Espectros Raman na região de baixa frequência, (a) do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, (b) do complexo adsorvido na matriz de sílica.

As bandas situadas em 1568 cm^{-1} e 1308 cm^{-1} foram atribuídas para a ressonância entre as espécies (I) e (II) (Figura II.21) levando a modificação do carácter das ligações C=O e C-O coordenados ao íon terra rara (BRANCH, et al., 1954).

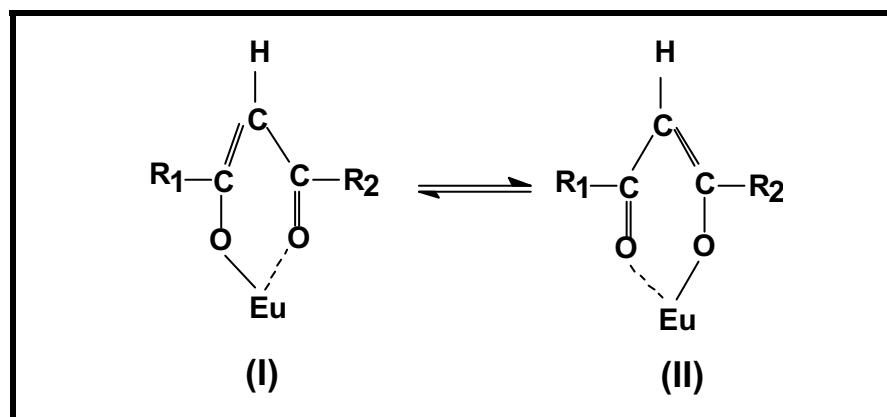


Figura II. 21 : Ressonância do anel quelato para os complexos metálicos com β -dicetonas

As bandas situadas em 1513 cm^{-1} e 1407 cm^{-1} podem ser atribuídas respectivamente a $\nu_{C=C} + \delta_{C-H}$ no plano e $\nu_{C=O} + \delta_{C-H}$. As bandas restantes foram atribuídas conforme os espectros de IV (Tabela II.3), com exceção das bandas situadas em 1444 cm^{-1} e 1355 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas ao anel tiofeno do ligante tenoiltrifluoroacetato (BONGINI, et al., 2000)

O espectro de excitação do complexo adsorvido na matriz (Figura II.22) apresentou bandas em 285 nm (35.088 cm^{-1}) atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$, em 330 nm (30.303 cm^{-1}) e 360 nm (27.778 cm^{-1}) atribuídas a transição singleto-singleto do ligante tenoiltrifluoroacetato (tta), e um pico em 464 nm (21.552 cm^{-1}) atribuído a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ do íon európio(III). As transições singleto-singleto apresentaram-se deslocadas em relação aquelas verificadas no espectro de excitação do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ (Figura II.14), sugerindo a existência de interações do ligante com a matriz. Por serem largas e permitidas estas bandas encobrem as transições do íon európio(III) como mencionado anteriormente. Estes deslocamentos são descritos na literatura como efeitos de orientação do ligante no meio e como efeito da polarizabilidade de alguns solventes (HAYES, et al., 1982). Esse deslocamento dos estados singletos e, provavelmente, do estado tripleto altera a população do estado emissor 5D_0 em virtude do decréscimo da constante de retro-transferência do estado 5D_0 para o estado tripleto devendo aumentar o tempo de vida de emissão. Este fato será discutido melhor posteriormente quando se discutirá sobre tempos de vida.

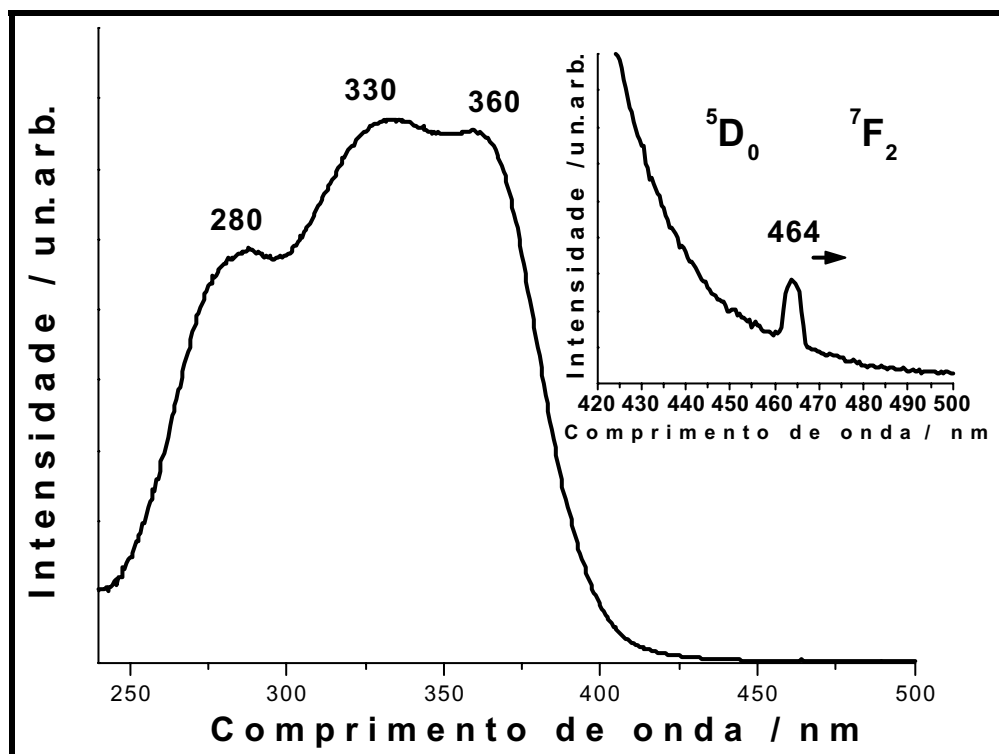


Figura II. 22: Espectro de excitação do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ adsorvido na matriz, com emissão fixada em 611 nm. No detalhe a transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$.

A existência de interações matriz-complexo fica evidente analisando-se os espectros de emissão, obtidos a temperatura ambiente, apresentados na Figura II.23.

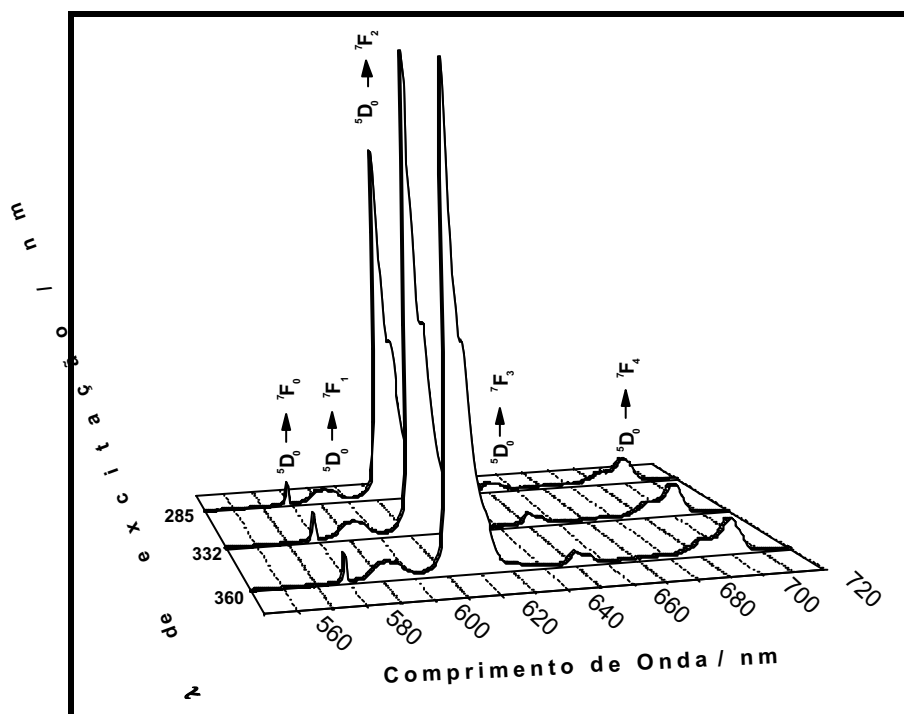


Figura II. 23: Espectros de emissão, obtidos a temperatura ambiente, do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ adsorvido na matriz obtidos em diferentes energias de excitação.

Os espectros da Figura II.23 apresentam as linhas de emissão típicas do íon európio(III). Entretanto, observa-se um alargamento nas linhas de emissão, quando comparado aos espectros de emissão do complexo (Figura II.15), indicando um recobrimento dos níveis Stark. O alargamento ocorre principalmente na emissão atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, em 611 nm e, é similar a emissão de íons terras raras em vidros, onde o efeito de distribuição dos íons em diferentes sítios de simetria provoca um alargamento não homogêneo das linhas de emissão. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é altamente sensível ao ambiente químico, podendo sua forma e sua intensidade ser alterada devido à variações nas simetrias dos sítios ocupados pelo íon terra-rara e, também, devido ao campo ligante. Esta sensibilidade ocorre porque esta transição é permitida pelos mecanismos de dipolo elétrico forçado e de acoplamento dinâmico, os quais contribuem para os valores de Ω_2 que por sua vez está relacionado com a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Portanto, neste caso, o alargamento da linha de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ pode estar correlacionada a existência de diferentes comprimentos de ligação entre os ligantes e o íon európio(III) devido a interação do complexo com a superfície da matriz, a qual é composta por grupos silanóis na superfície, segundo dados de ressonância magnética nuclear e infravermelho (Capítulo I, Figuras: I.26 e I.31, respectivamente). Entretanto, quando o espectro de emissão é obtido à temperatura de nitrogênio líquido (Figura II.24.a) nota-se os desdobramentos da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 612 nm, 614 nm e 616 nm indicando uma menor contribuição vibrônica do complexo gerando assim melhor resolução do espectro.

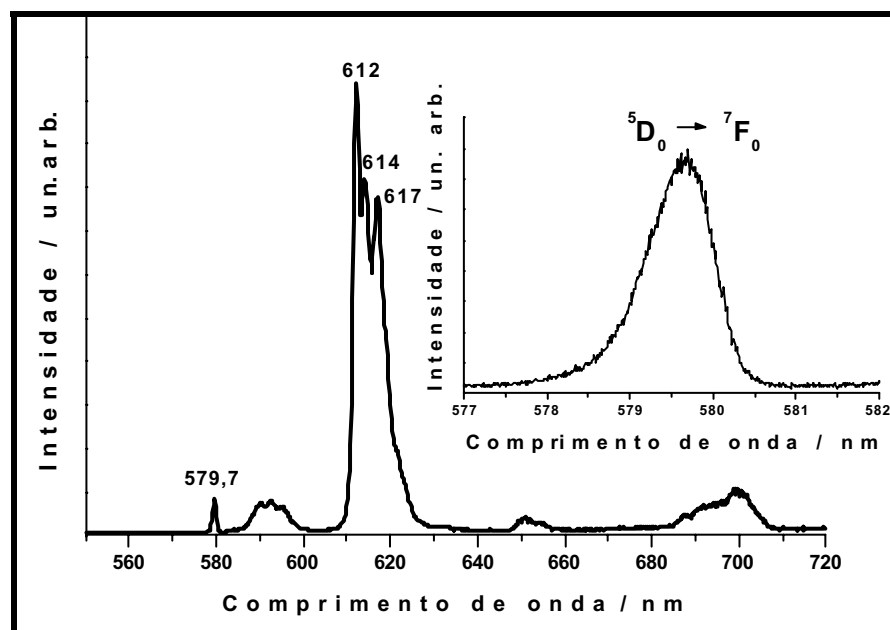


Figura II. 24: (a)Espectro de emissão do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ adsorvido na matriz, obtido a 77 K com excitação em 360 nm, (b) espectro ampliado na região da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

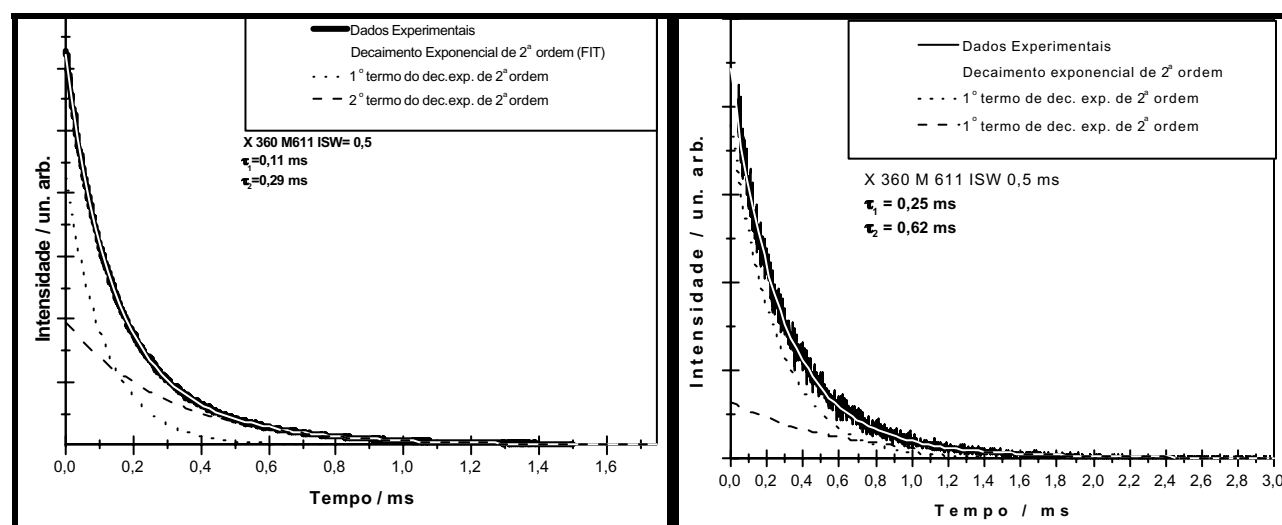
Segundo BUNZLI, 1989, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ no complexo triaquatris(trifluoroacetato)europio(III) é indicativo da presença do íon európio em apenas um sítio de simetria quando sua largura a meia altura é de aproximadamente $1,9 \text{ cm}^{-1}$. A desidratação deste complexo, segundo este mesmo autor, leva a formação de uma estrutura polimérica, a qual apresenta ambientes químicos ligeiramente diferentes para o íon európio. Neste caso, a largura a meia altura (FWHM) da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ foi de 34 cm^{-1} indicando, portanto, a presença de ambientes químicos ligeiramente diferentes no polímero (BUNZLI, 1989). A largura a meia altura da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ observada no complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] é de 6 cm^{-1} . Assim, em analogia aos resultados de BUNZLI, o complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] deve apresentar vibrações que modificam suavemente o ambiente químico ocupado pelo íon európio. No caso do complexo adsorvido na matriz, o espectro de emissão obtido na região da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (Figura II.24.b) apresenta uma linha bastante larga, com largura a meia altura (FWHM) igual a 25 cm^{-1} evidenciando, a presença do íon európio numa distribuição estreita em torno de um sítio de simetria. Este resultado comprova, portanto, que o complexo não se apresenta totalmente inerte frente a matriz, possuindo interações com a superfície da mesma que além de alterar a energia dos estados excitados do tta, possivelmente, provoca variações nos comprimentos de ligação entre os ligantes e o íon európio modificando assim a covalência da ligação e o ambiente químico do íon terra-rara.

A ilustração das diferentes larguras a meia altura da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ do complexo, do complexo adsorvido na matriz e, também ancorado, está na Figura II.33 no próximo item.

O tempo de vida de emissão foi obtido a partir das curvas de decaimento, obtidas às temperaturas ambiente e do nitrogênio líquido, monitorando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com excitação em 360 nm (Figura II.25). O valor obtido na temperatura ambiente apresenta-se ligeiramente maior em relação ao tempo de vida da mesma emissão do complexo, como mostrado na Tabela II.5. A curva de decaimento de emissão, obtida a 298 K foi ajustada a uma exponencial de segunda ordem, como mostrado na Figura II.25.a, indicando a presença do íon európio(III) em sítios de simetria ligeiramente diferentes após o complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] ter sido adsorvido na matriz. A curva de decaimento de emissão, obtida à 77 K também foi ajustada a um decaimento exponencial de segunda ordem (Figura II.25.b), comprovando a existência de distorções do complexo. Verifica-se também um aumento significativo no tempo de vida em virtude da diminuição das constantes de decaimento não radiativo, W_{nr} , atribuídas, principalmente, aos modos vibracionais das

moléculas de água. Os menores tempos de vida verificados podem estar relacionados aos íons presentes em sítios originados a partir da interação complexo-matriz.

A existência de altas constantes de retro-transferência durante a dinâmica de transferência de energia ligante-metal poderia gerar decaimentos que fogem da aproximação de um sistema de dois níveis, como discorrido no item II.1.6, não ajustando-se assim a um decaimento exponencial simples (GONÇALVES e SILVA, 1999). Entretanto, com o aumento significativo das constantes de retro-transferência possivelmente haveria diminuição do tempo de vida de emissão em virtude da despopulação do nível emissor (GONÇALVES e SILVA, 1999). Ao contrário, neste caso, o deslocamento dos estados singleto e tripleto para maiores energias no complexo adsorvido, como verificado pelo espectro de excitação (Figura II.22), deve promover diminuição da constante de retro-transferência do estado 5D_0 para o estado tripleto do ligante, aumentando a população do estado emissor (Figura II.26) e, conseqüentemente, o tempo de vida de emissão (Tabela II.5).



(a)

(b)

Figura II. 25: Curvas de decaimento de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ adsorvido na matriz obtidas em diferentes temperaturas com excitação em 360 nm, (a) 298 K e (b) 77K.

Na Figura II.26, os valores de energia para os estados singletos do ligante foram obtidos a partir dos espectros de excitação. Os valores dos estados do íon európio assim como do estado tripleto do complexo foram obtidos da literatura (GONÇALVES e SILVA, 1999) e, a energia do estado tripleto deslocado foi estimada a partir dos dados encontrados por HAYNES et al., 1982, que estudaram este mesmo complexo na forma de cristal e inserido em polimetilmetacrilato (PMMA).

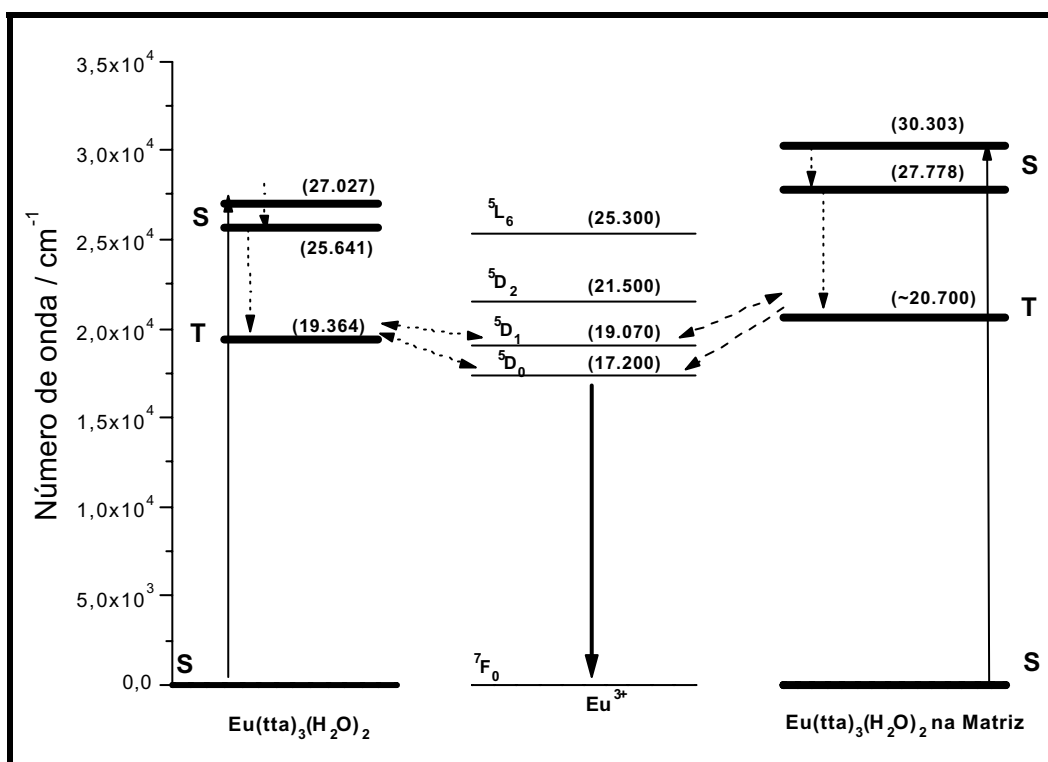


Figura II. 26: Diagrama dos níveis de energia do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ mostrando simplificada alguns mecanismos para o processo de transferência de energia. As setas pontilhadas indicam transferências de energia não-radiativas sendo que as que contem setas duplas indicam processos de transferência e retro-transferência e a que possui flecha simples indica apenas o processo de transferência de energia.

Tabela II. 5: Tempos de vida do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ em diferentes condições.

Amostra	τ_1 / ms	τ_2 / ms
$[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ a 298K	-----	0,26
$[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ adsorvido na matriz a 298 K	0,11	0,29
$[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ adsorvido na matriz a 77 K	0,26	0,62

II.4.3. Caracterização do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ "ancorado" na matriz macroporosa de sílica.

Inicialmente a matriz foi silanizada via grupos silanóis e cloro-propiltrimetoxissilano (CPMS), como descrito no item II.3.1.2. A matriz silanizada foi analisada por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figura II.27). Nota-se no espectro da matriz, com a modificação superficial, bandas na região de 2900 cm^{-1} características de estiramento C-H presentes no CPMS.

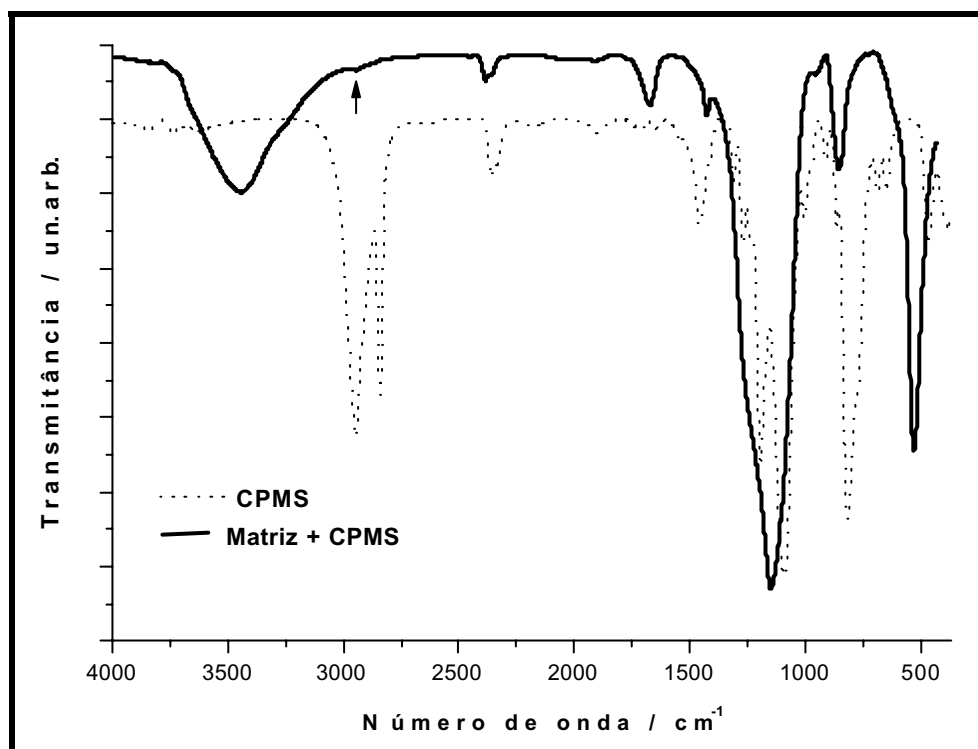


Figura II. 27: Espectros vibracionais na região do IV da matriz silanizada e do CPMS.

A investigação da mudança superficial da matriz é dificultada em função de sua baixa área superficial e, portanto, pela baixa concentração do agente sililante na superfície da matriz. Após a reação de silanização observou-se que a matriz perdeu a capacidade de adsorção de água, evidenciando a modificação da superfície. A confirmação da silanização da superfície da matriz foi verificada por RMN de estado sólido, utilizando-se a técnica de ^{29}Si -CPMAS (Figura II.28). Pelo espectro verifica-se que apenas pequena porcentagem dos grupos silanóis reagiram e grande parte permaneceram sem reagir. Apesar do espectro não ser quantitativo, os picos em -102 ppm e -110 ppm correspondentes aos grupos $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ e $(\text{SiO})_4\text{Si}$, respectivamente, apresentam-se muito mais intensos que os picos observados em -57 ppm e -68 ppm

atribuídos aos grupos $(SiO)CH_3$ e $(SiO)_3Si(CH_2)_3Cl$, respectivamente (SUTRA, et al., 1999). Esperava-se que a maior parte da superfície apresentasse o grupo $(SiO)_3Si(CH_2)_3Cl$, todavia, nas condições empregadas não foi obtido um alto rendimento para essa reação. O grupo $(SiO)CH_3$ é formado pela reação do grupo metoxi, liberado na reação de hidrólise do cloro-propilmetoxissilano (CPMS), com os grupos silanóis de superfície (Figura II.29).

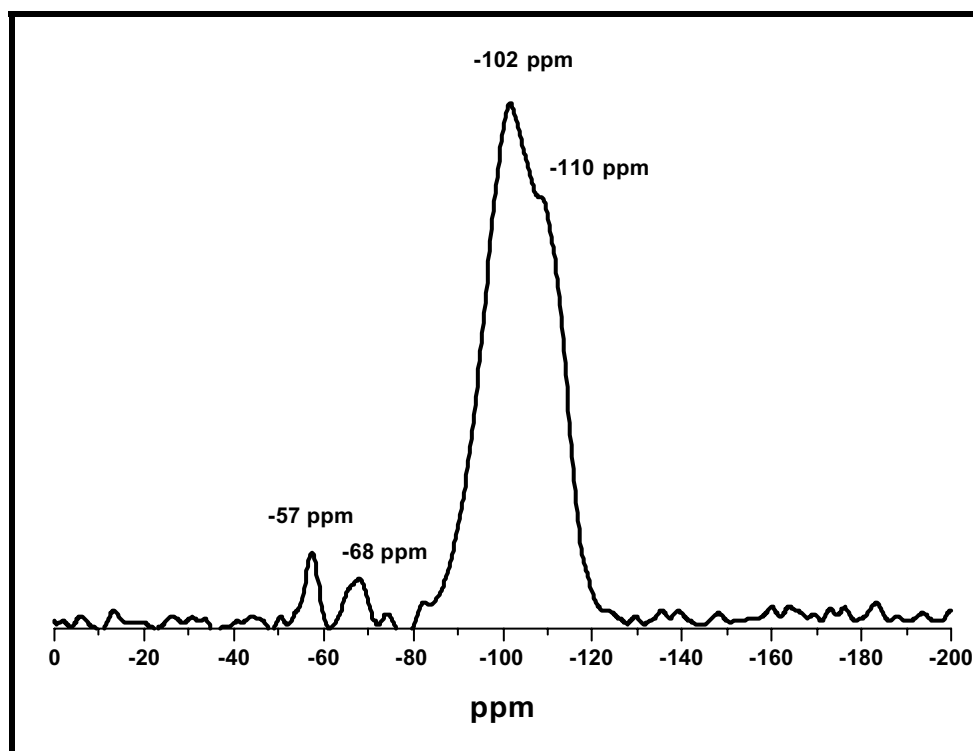


Figura II. 28: Espectro de RMN de $\{^1H - ^{29}Si\}$ CPMAS da matriz silanizada com tempo de contato de 1 ms.

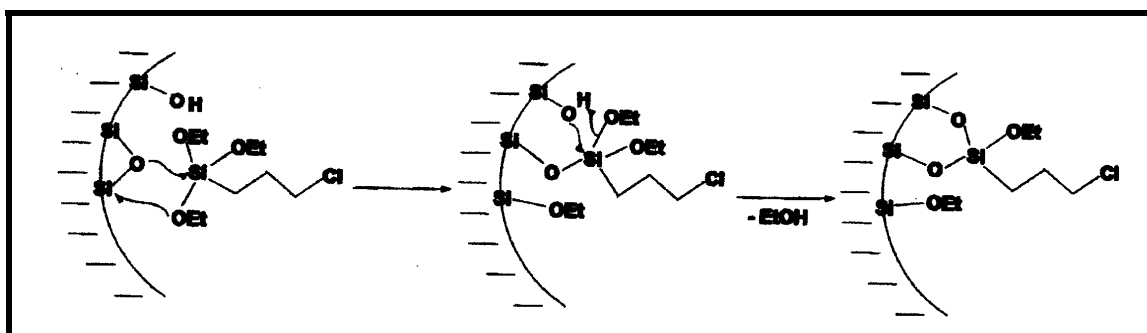


Figura II. 29: Possível reação de silanização da superfície da matriz. Na Figura estão representados grupos etoxi porém na reação realizada empregou-se grupos metoxi. Adaptado de SUTRA, et al., 1999.

A partir destes resultados prévios espera-se que o ancoramento do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ não ocorra de forma homogênea. O espectro de excitação do complexo

ancorado na superfície da matriz (Figura II.30) apresenta o mesmo perfil do espectro de excitação do complexo adsorvido na matriz, possuindo três bandas em 280 nm, 340 nm e 360 nm atribuídas a transição no ligante tta e um pico em 464 nm atribuído a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ do íon európio(III).

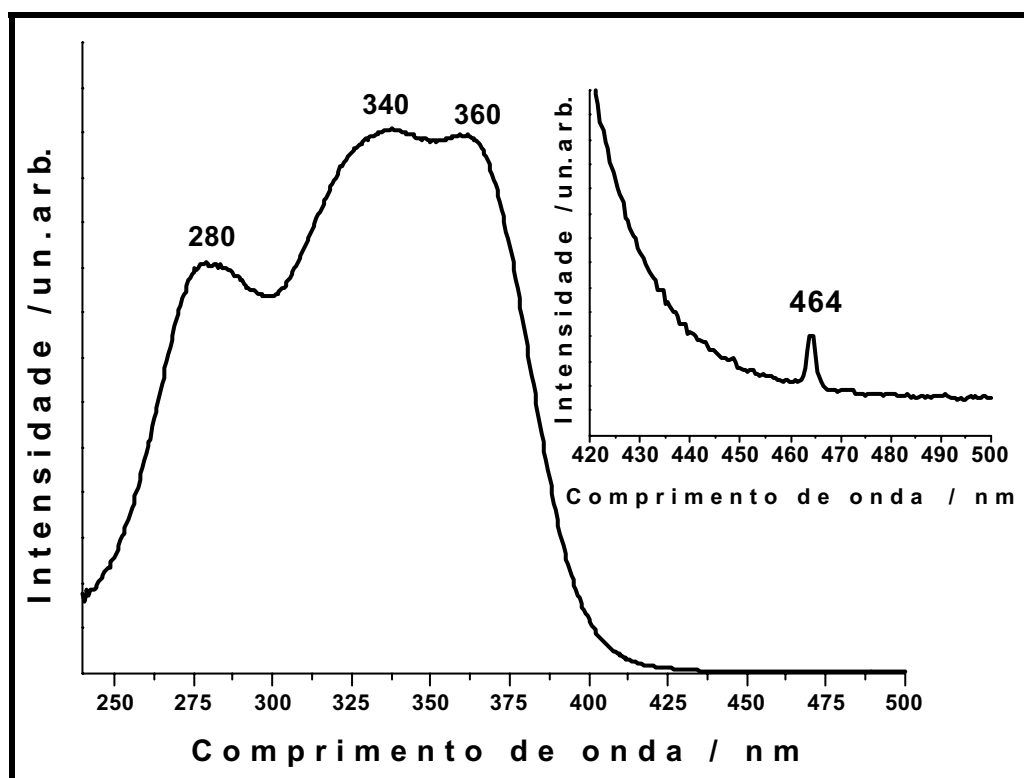


Figura II. 30: Espectro de excitação, à temperatura ambiente, do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ "ancorado" na matriz, com emissão em 611 nm. No detalhe a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$.

Os espectros de emissão (Figura II.31), obtidos à temperatura ambiente, são similares àqueles do complexo adsorvido na matriz (Figura II.23), apresentando as emissões típicas do íon európio(III).

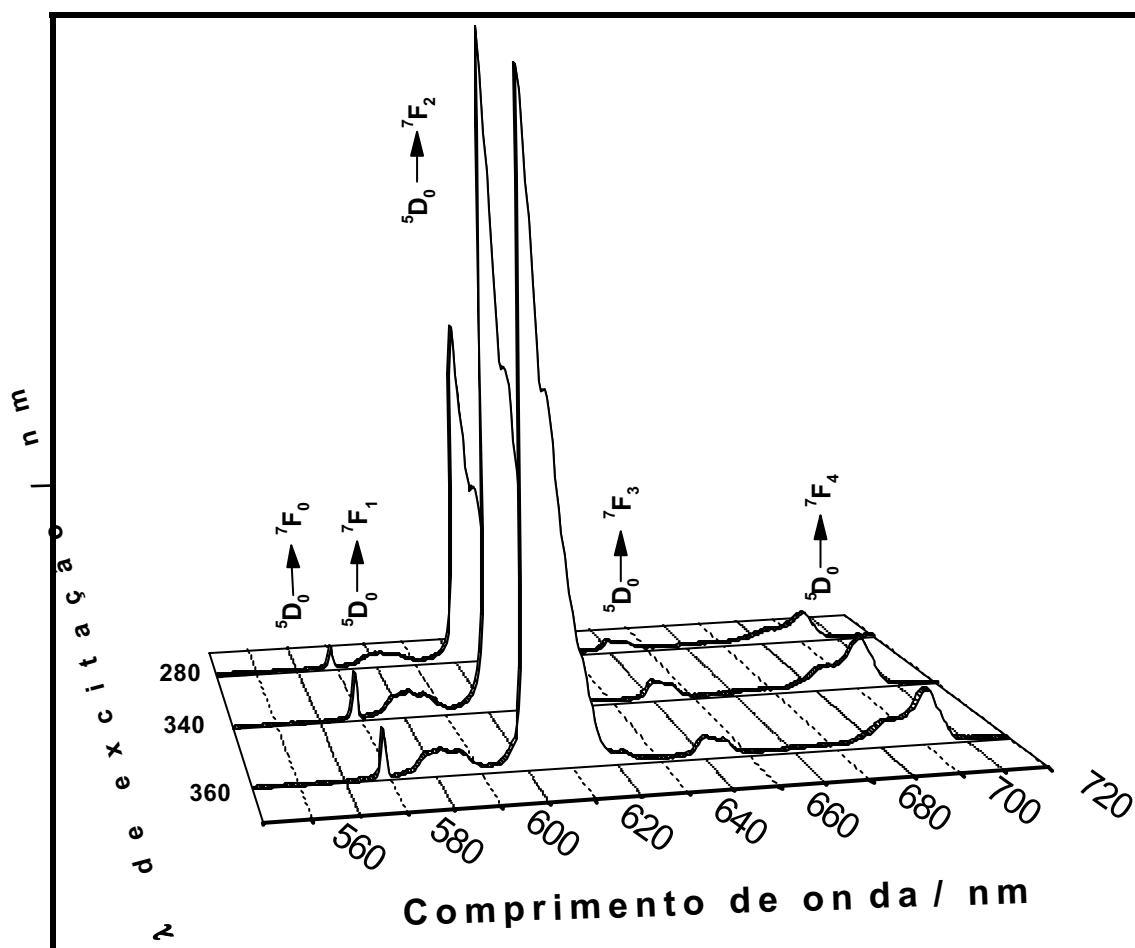


Figura II. 31: Espectros de emissão, à temperatura ambiente, do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ "ancorado" na matriz em diferentes comprimentos de onda de excitação.

Observa-se novamente um alargamento das linhas de emissão referente as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ provocado novamente por possíveis distorções do complexo "ancorado" na matriz e, também neste caso, por diferentes interações com a matriz.

O espectro de emissão do complexo "ancorado" na matriz (Figura II.32.a), obtido à temperatura de nitrogênio líquido, mostra que há desdobramento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em 612 nm, 617 nm indicando diminuição das diferenças de comprimentos de ligação da primeira esfera de coordenação do európio em virtude da interação complexo-matriz. A existência de diferentes ambientes químicos para o complexo leva a sobreposição de níveis Stark alargando principalmente a transição hipersensível.

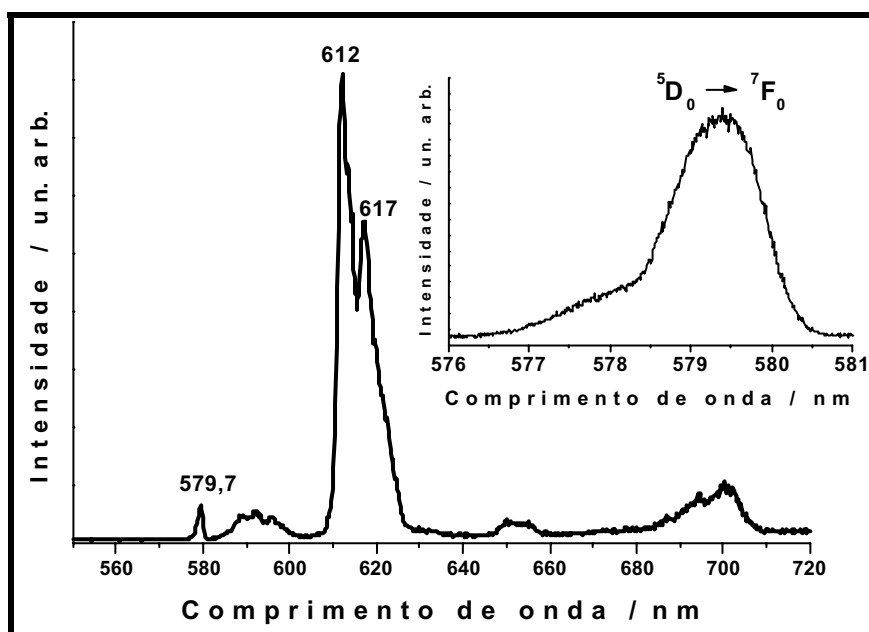


Figura II. 32: (a) Espectro de emissão do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ "ancorado" na matriz, obtido à temperatura do nitrogênio líquido com excitação em 360 nm, (b) espectro ampliado na região da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

A existência de diferentes ambientes químicos gerados pela silanização de parte da superfície da matriz, fica evidenciada pela análise do espectro de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (Figura II.32.b). Tal emissão apresenta-se larga (27 cm^{-1} , Figura II.33) e com um ombro do lado de maior energia indicando, respectivamente, uma distribuição de sítios de simetria quase equivalentes e a existência de sítios em ambientes químicos distintos, os quais devem ser gerados pelos complexos ancorados e não ancorados na superfície.

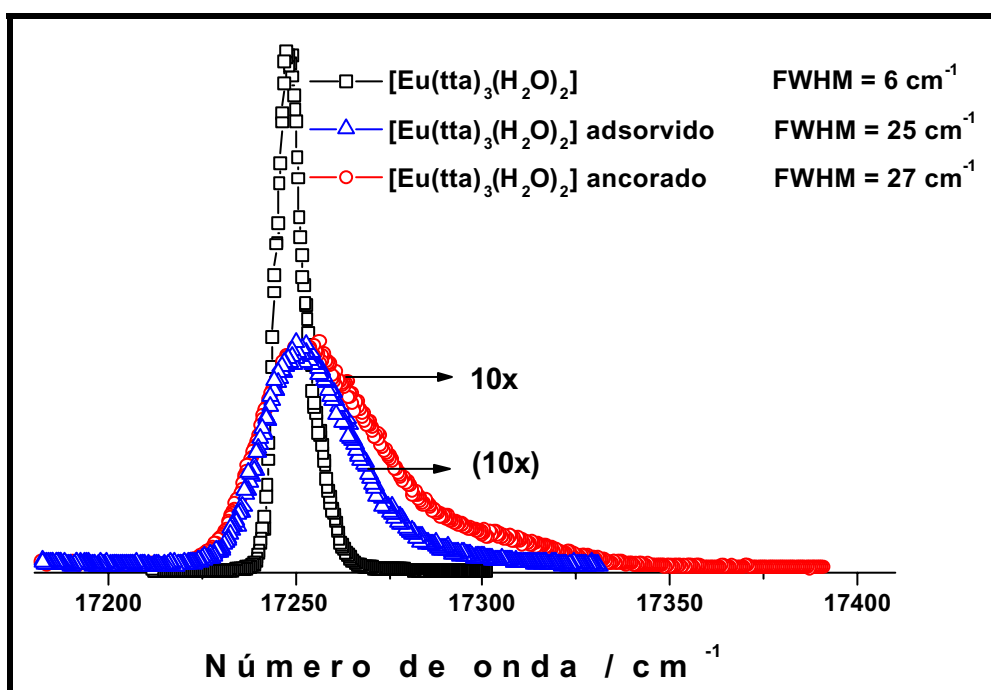


Figura II. 33: Espectros de emissão à temperatura do nitrogênio líquido na região da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$

As curvas de decaimento de emissão obtidas a 298 K e a 77 K (Figura II.34) foram melhor ajustadas a expressões de decaimento exponencial de segunda ordem, indicando a presença do íon európio em sítios de simetria ligeiramente diferentes, como evidenciado anteriormente pela transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Os tempos de vida de emissão obtidos a partir destas curvas (Tabela II.6) são semelhantes aos tempos de vida encontrados para o complexo adsorvido na matriz, sendo maiores que os do complexo devido ao deslocamento do estado triplete para maiores energias e a diminuição da constante de retro-transferência.

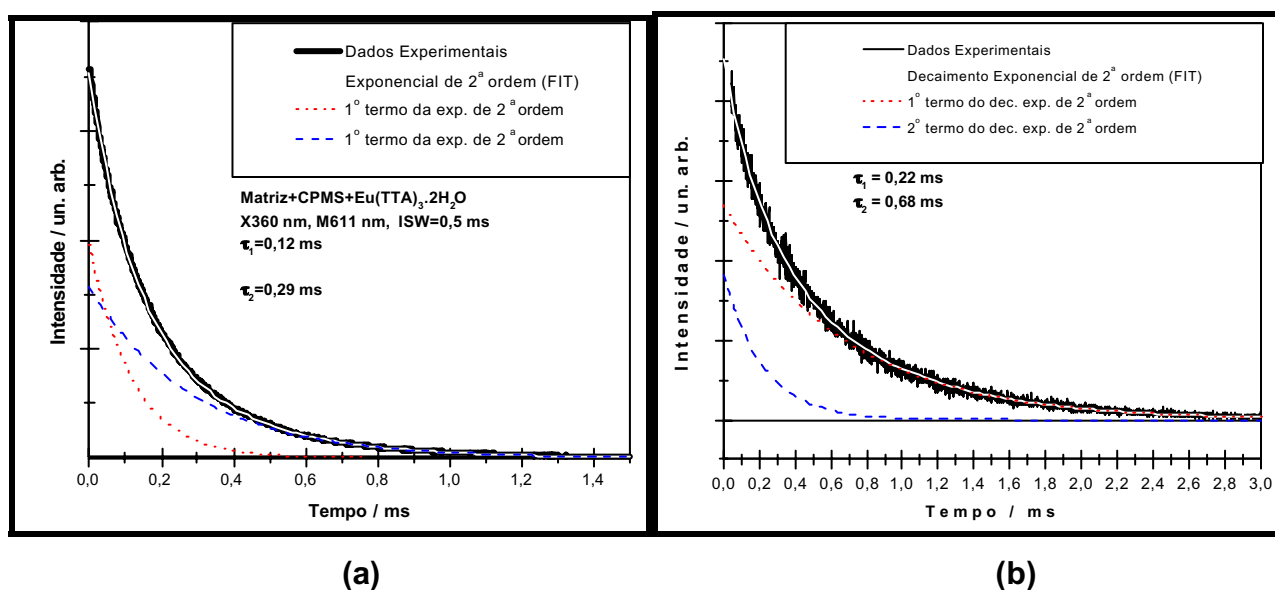


Figura II. 34: Curvas de decaimento de emissão do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ "ancorado" na matriz monitorando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com excitação em 360 nm e emissão em 611 nm, (a) 298 K e (b) 77K.

Tabela II. 6: Tempos de vida do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ ancorado na matriz.

Amostra	τ_1 / ms	τ_2 / ms
$[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ a 298 K	0,12	0,29
$[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ a 77 K	0,21	0,68

II.4.4. Preparação e caracterização do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ e inserido na matriz.

Sabe-se que as transições f-f não radiativas ocorrem em função das interações elétron-fônon, ou interações vibrônicas, entre os elétrons 4f e os modos vibracionais do ambiente químico ao redor do íon terra-rara. Em compostos, nos quais moléculas de água fazem parte da coordenação do íon terra-rara, como no complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ o acoplamento entre os estados eletrônicos 4f e os modos vibracionais das moléculas de água torna-se importante e contribui consideravelmente para a supressão da luminescência por processos vibrônicos, culminando em baixos tempos de vida e rendimentos quânticos de emissão. Assim, com o objetivo de diminuir as constantes de decaimento não-radiativas, W_{nr} , via acoplamento vibrônico substitui-se as moléculas de água da esfera de coordenação do íon európio(III) no complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ por moléculas de trifenilfosfinóxido (tppo) como descrito no item II.3.1.3.

Inicialmente, a troca das moléculas de água coordenadas ao íon európio(III) no complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ pelo ligante tppo foi verificada por análise térmica (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Verifica-se que o complexo hidratado apresenta perda de massa de 4,2% em 114°C referente a liberação das moléculas de água (Figura II.35). Após a troca de ligante não se verifica perda de massa referente a moléculas de água, sendo que a curva TG (Figura II.36) apresenta um patamar até aproximadamente 175°C, temperatura na qual se inicia a decomposição do ligante. Tal resultado indica a troca das moléculas de água pelo ligante trifenilfosfinóxido.

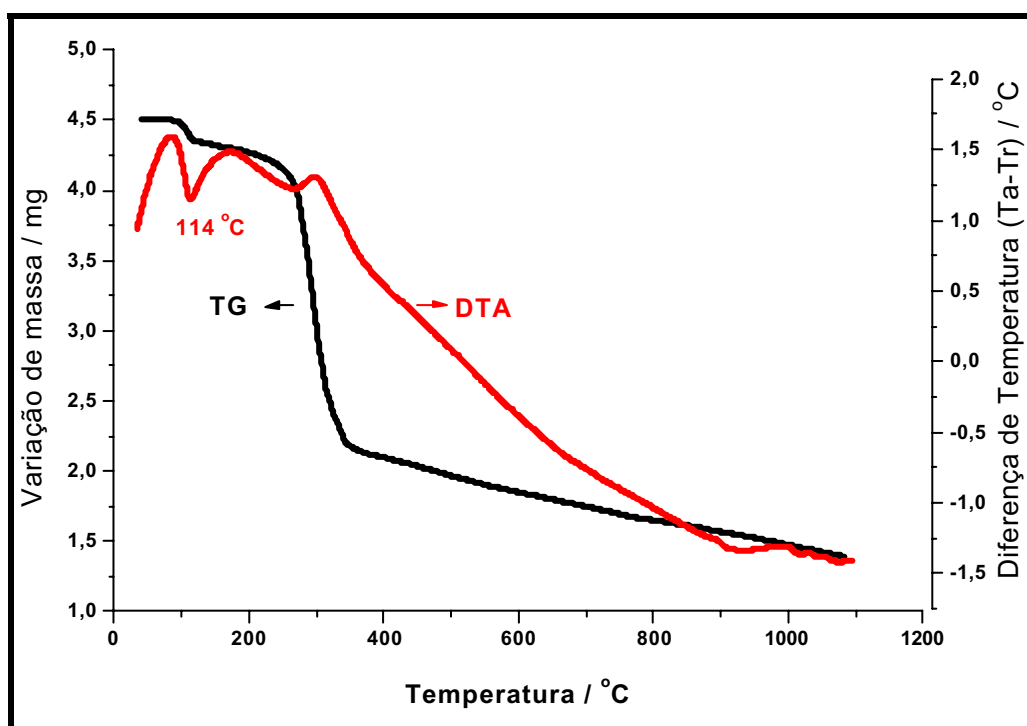


Figura II. 35: Análise termogravimétrica (TG e DTA) do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

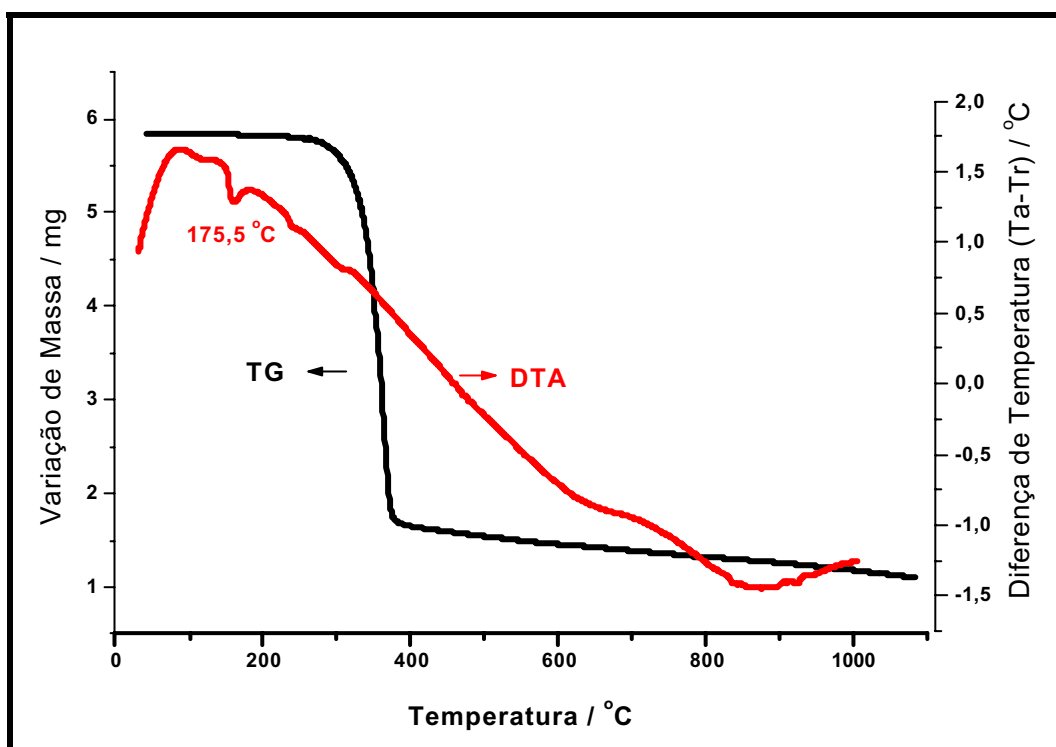


Figura II. 36: Análise termogravimétrica (TG e DTA) do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$.

A formação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ foi também verificada por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figura II.37) e por espectroscopia Raman (Figura II.38). A atribuição das bandas referentes ao ligante tppo (Figura II.37.a) no Raman e no IV foram feitas por BOLSTER, 1972 (Tabela II.7). As atribuições das bandas do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ estão na Tabela II.3. Observa-se a partir do espectro do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ que o estiramento da ligação atribuída a ligação P-O no complexo (1181 cm^{-1}), foi deslocada para menores frequências (1170 cm^{-1}), indicando que a coordenação do íon európio ocorreu pelo átomo de oxigênio ligado ao fósforo (P=O--M).

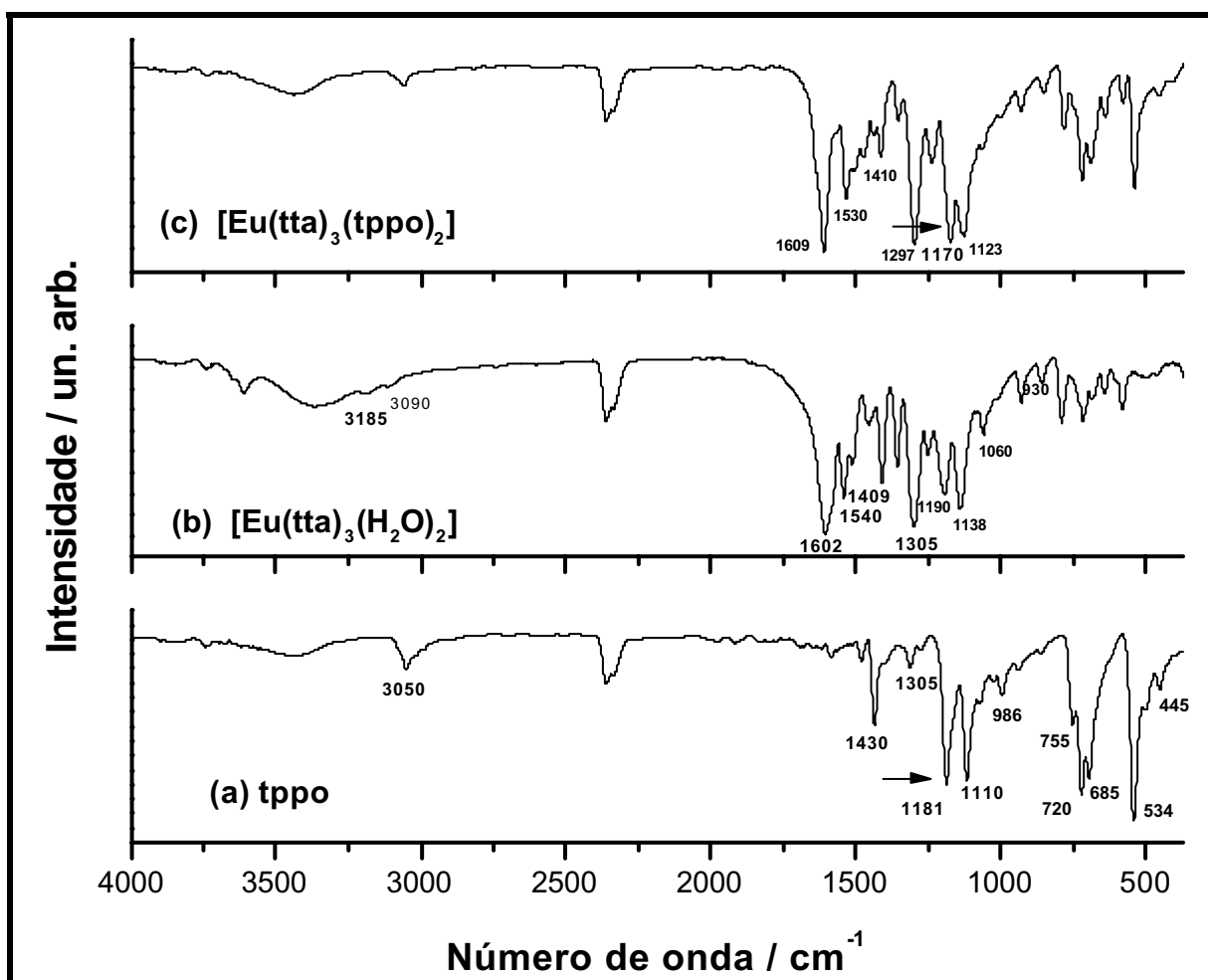


Figura II. 37: Espectros no infravermelho, (a) tppo, (b) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (c) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$

A formação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ foi também caracterizada por espectroscopia Raman (Figura II.38). No espectro do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ (Figura II.38.c) verifica-se a presença de bandas atribuídas ao ligante tppo bem como bandas atribuídas ao grupo tta deslocadas, indicando também a troca de ligante.

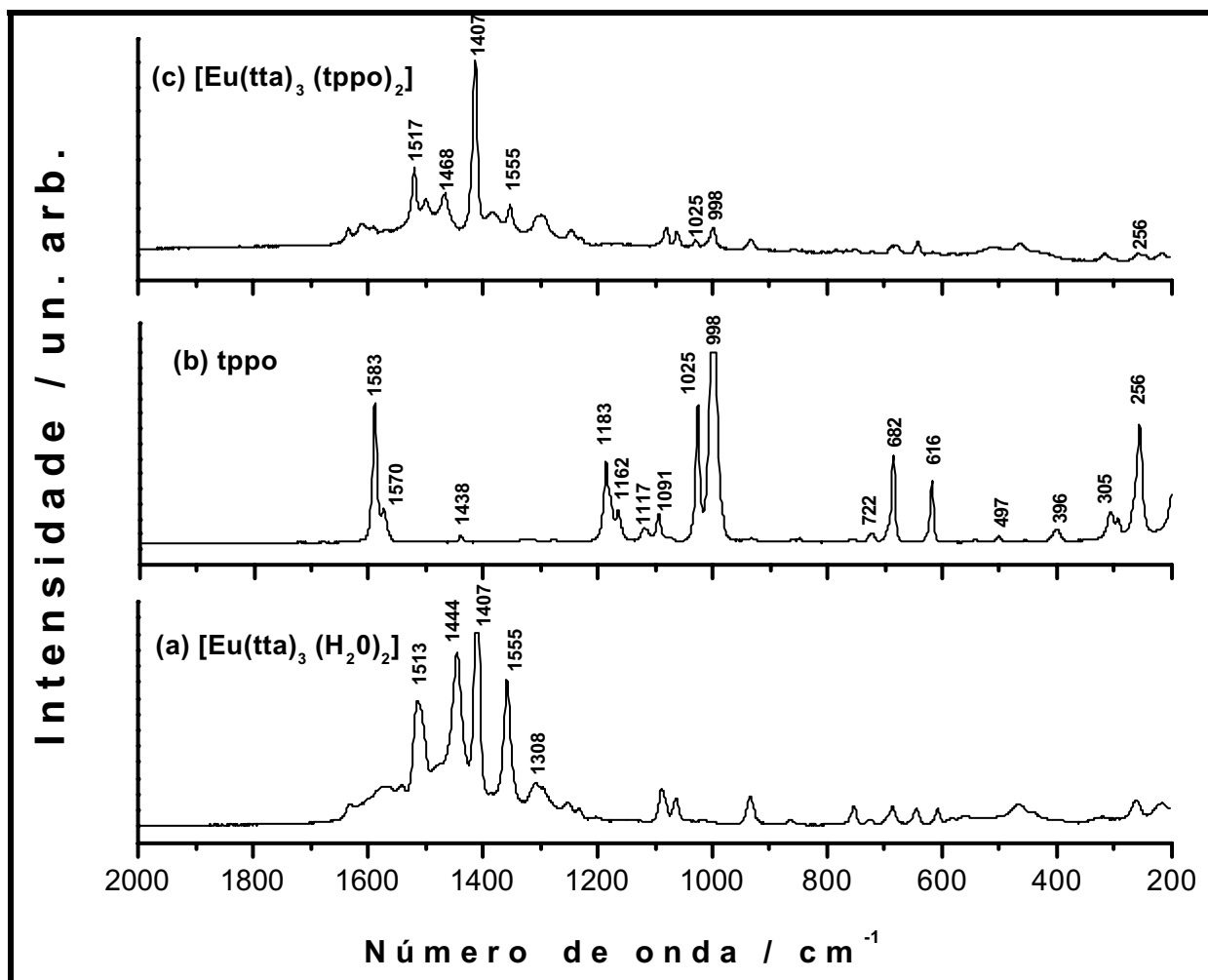


Figura II. 38: Espectros Raman, (a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (b) tppo e (c) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$.

Tabela II. 7: Frequências do ligante tppo atribuídas por BOLSTER, 1972 e verificadas no complexo $[Eu(tta)_3(tppo)_2]$.

Atribuídas por BOLSTER		Verificadas IV	Verificadas Raman
Modo		Número de Onda/ cm^{-1} *	
v C-H		3050	
v C-C	1575		1583
v C-C	1489		1470
v C-C	1441	1430	1438
		1305	
vP-O	1181	1181	1183
δ -C-H plano	1164		1162
δ -C-H plano	1121	1110	1117
δ CCC plano	1098		1091
δ -C-H plano	1030		1025
δ CCC plano	996		998
δ -C-H fora do plano	985	986	
δ -C-H fora do plano	759	755	
δ CCC plano	723	720	722
δ CCC fora do plano	685	685	682
δ CCC fora do plano	637	634	
δ CCC plano	618		616
vC-P	503		497
vC-P	460	445	
δ CCC fora do plano	391		396
δ P-O	302		305
δ -C-P plano	250		256

A estequiometria sugerida do complexo $[Eu(tta)_3(tppo)_2]$ foi confirmada pelos dados de análise elementar e titulação complexiométrica do íon európio. Os resultados mostram boa concordância com as porcentagens teóricas para európio, carbono, hidrogênio e enxofre (Tabela II.8).

Tabela II. 8: Dados de análise.

Titulação		Análise Elementar					
% Európio		% Carbono		% Hidrogênio		% Enxofre	
Teórico	Exper.	Teórico	Exper.	Teórico	Exper.	Teórico	Exper.
11,07	11,25	52,52	52,21	3,08	3,15	7,01	7,46

O complexo $[Eu(tta)_3(tppo)_2]$ apresenta-se cristalino frente a difração de raios X (Figura II.39). O complexo possui estrutura triclinica com grupo espacial $P\bar{1}$ (BRITO, et al., 2000).

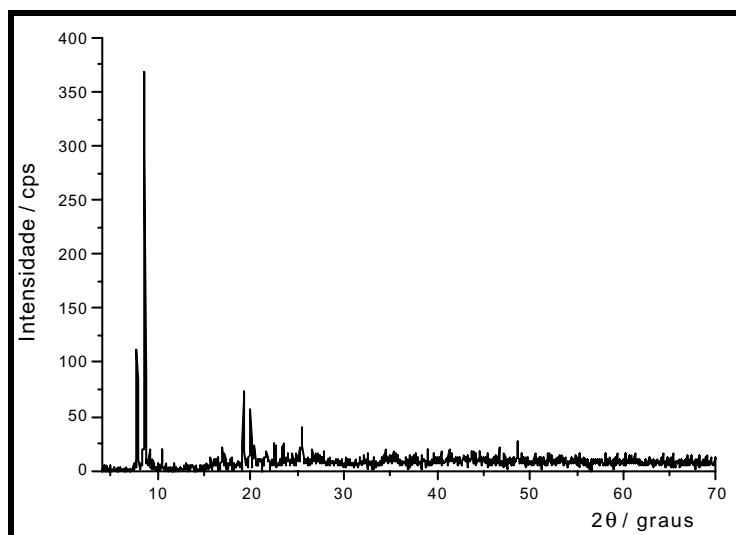


Figura II. 39: Difratograma de raios X do complexo $[Eu(tta)_3(tpo)_2]$

A molécula é octa-coordenada aproximando-se de um atiprisma quadrado na qual as moléculas de tpo estão em faces opostas (BRITO, et al., 2000). As moléculas da beta dicetona se distribuem na forma de hélice e as moléculas de tpo situam ao centro (Figura II.40).

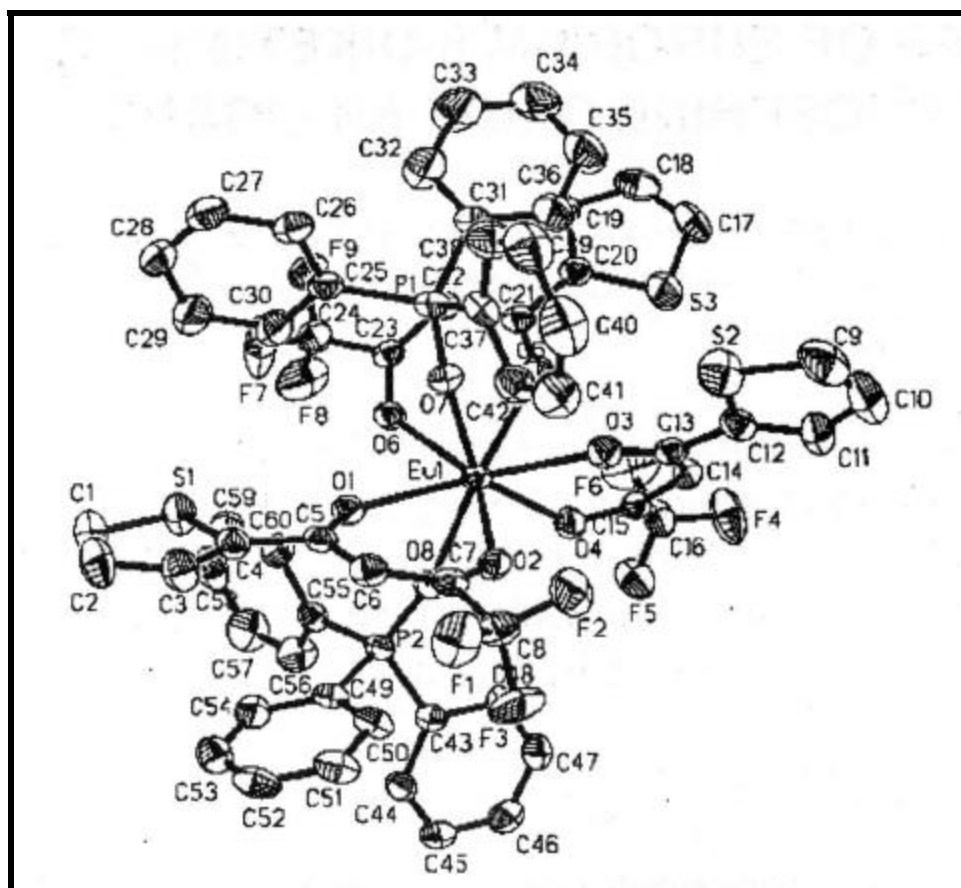


Figura II. 40: Estrutura molecular do complexo $[Eu(tta)_3(tpo)_2]$. Adaptada de BRITO, et al., 2000.

O espectro de excitação do complexo $[Eu(tta)_3(tppo)_2]$ (Figura II.41.a) apresenta uma banda larga atribuída a transição singlete-singlete no ligante tta situada 380 nm (26.315 cm^{-1}) além de um pico em 464 nm atribuído a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ do íon európio(III). No espectro do complexo ancorado a matriz (Figura II.41.b) observa-se um deslocamento para maiores energias da banda situada em 380 nm no complexo, atribuída a transição no ligante, para 350 nm, 28.571 cm^{-1} . Nota-se também uma banda em 275 nm a qual pode ser atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante tppo (DAVOLOS, 1983).

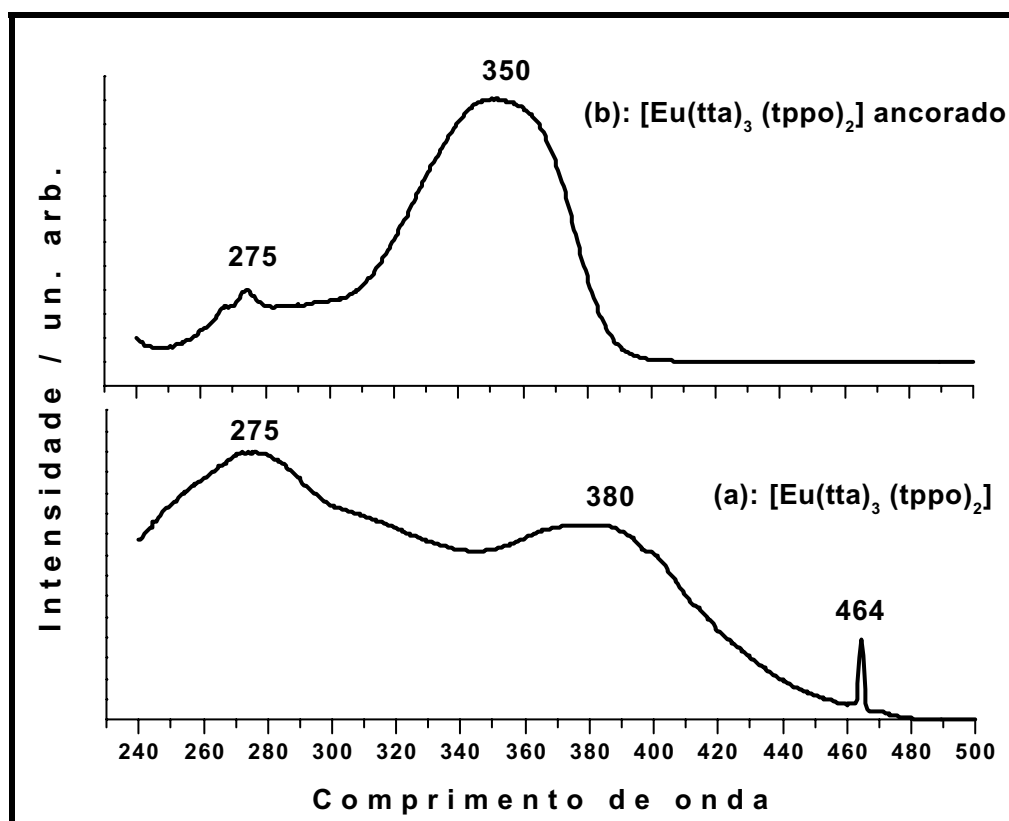


Figura II. 41: Espectros de excitação do complexo $[Eu(tta)_3(tppo)_2]$ com emissão fixada em 614 nm, (a) puro e (b) "ancorado" na matriz.

Os espectros de emissão do complexo $[Eu(tta)_3(tppo)_2]$ e do "ancorado" apresentam as linhas características do íon európio(III). O complexo apresenta emissões desdobradas indicando boa separação dos níveis Stark (Figura II.42.a). A emissão atribuída a transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ apresenta-se muito mais intensa do que a transição permitida por dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ indicando a presença do íon európio em sítio de simetria sem centro de inversão. O espectro de emissão do complexo "ancorado" na matriz apresenta emissões com alargamento não homogêneo, sugerindo ligeiras distorções da simetria do sítio ocupado pelo európio no complexo ancorado

(Figura II.42.b). Tomando-se a intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ como referência, pois não depende do campo ligante, nota-se que a intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é maior para complexo "ancorado", sugerindo maior mistura de J tornando a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ mais permitida. Este fato foi evidenciado pelos cálculos dos parâmetros de intensidade, Ω_2 e, principalmente, pelos valores da razão entre as intensidades das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, R_{02} os quais serão descritos posteriormente.

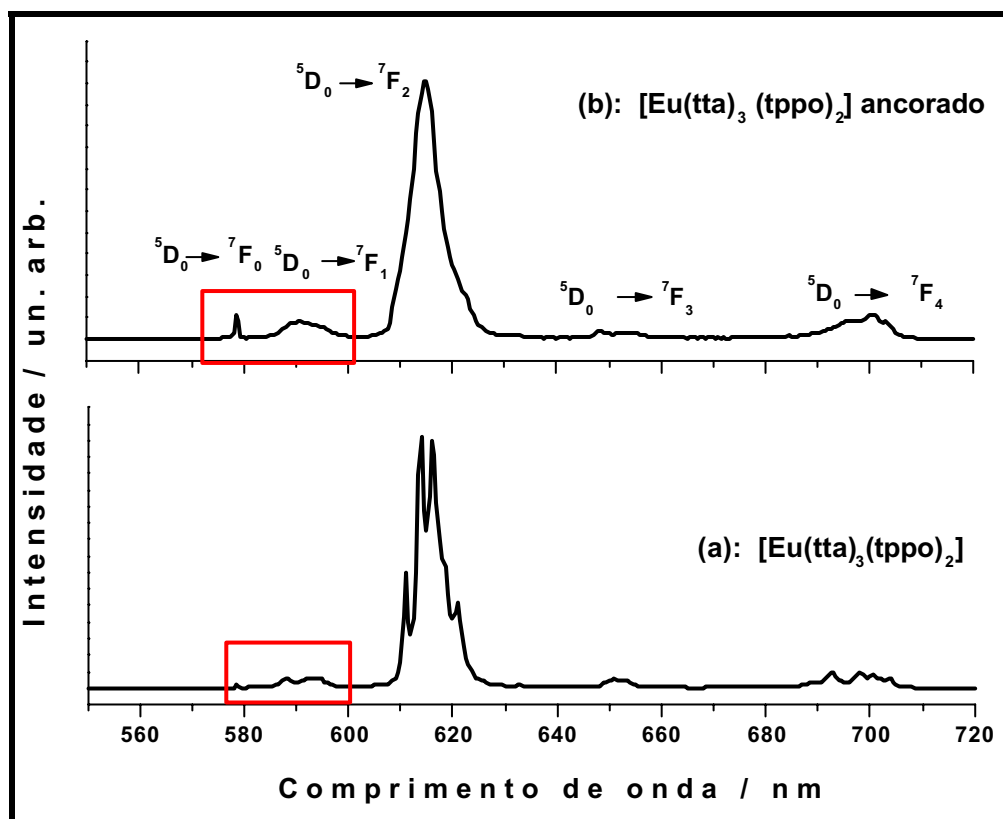


Figura II. 42: Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ com excitação em 360 nm, (a) puro e (b) ancorado na matriz.

A Figura II.43 mostra os espectros de emissão para o complexo ancorado sob diferentes energias de excitação. Observa-se boa concordância entre as intensidades de emissão relacionadas as de excitação, mostrando que há menor contribuição de constantes não radiativas quando a transferência de energia ligante-metal ocorre via excitação do ligante em 360 nm.

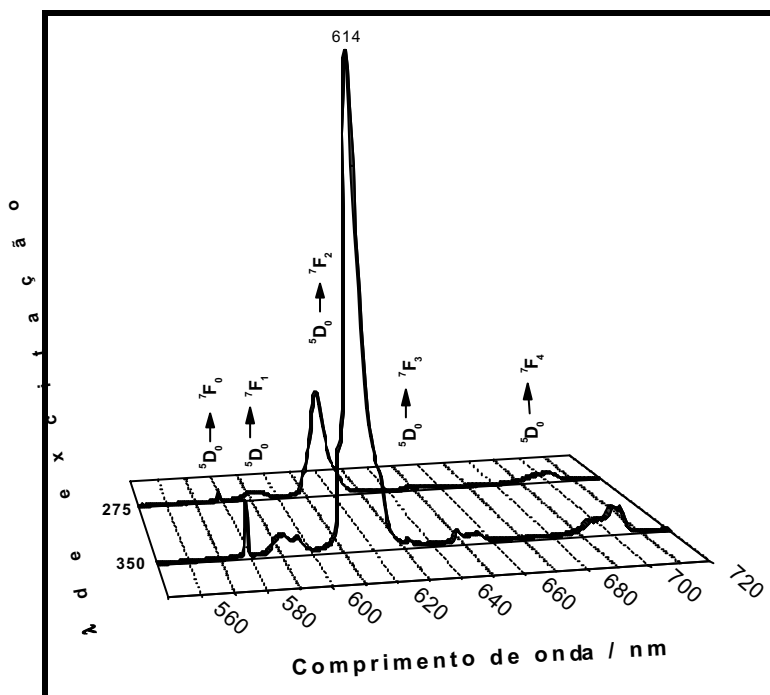


Figura II. 43: Espectros de emissão, obtidos à 298 K, do complexo $[Eu(tta)_3(tppo)_2]$ "ancorado" na matriz em diferentes energias de excitação.

O espectro de emissão do complexo ancorado na matriz (Figura II.44), obtido à temperatura de nitrogênio líquido, mostra que há desdobramento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 611,5 nm, 615 nm e 618 nm indicando uma possível estabilização do sítio de simetria do íon európio(III). A distorção do complexo e, a conseqüente sobreposição de níveis Stark, como dito anteriormente, pode estar correlacionado com a interação dos ligantes tta e tppo com a superfície da sílica diferenciando assim comprimento de ligações covalência e sítios de simetria.

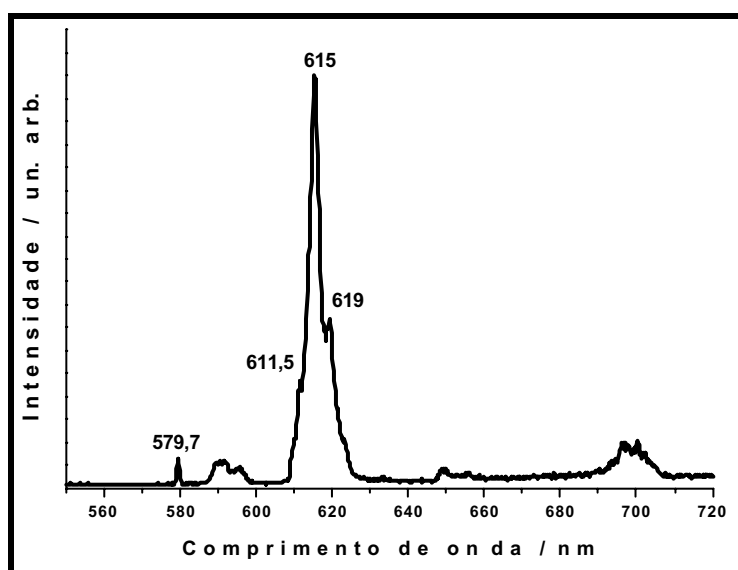


Figura II. 44: Espectro de emissão, obtidos à 77 K, do complexo $[Eu(tta)_3(tppo)_2]$ "ancorado" na matriz com excitação em 360 nm.

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ apresenta-se novamente larga ($\text{FWHM} = 17 \text{ cm}^{-1}$) para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ ancorado. Para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ a largura a meia altura da emissão referente a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é de 7 cm^{-1} (Figura II.45). Este dado indica a existência de uma distribuição de sítios ligeiramente diferentes no caso do complexo ancorado. Entretanto, neste caso, observa-se que a linha de emissão é mais estreita que nos casos para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ adsorvido ou ancorado na matriz, Figura II.33. Este fato indica que o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ é mais inerte frente a interação complexo-matriz, levando a existência de complexos com distâncias médias de ligação mais próximas entre os ligantes e o íon európio.

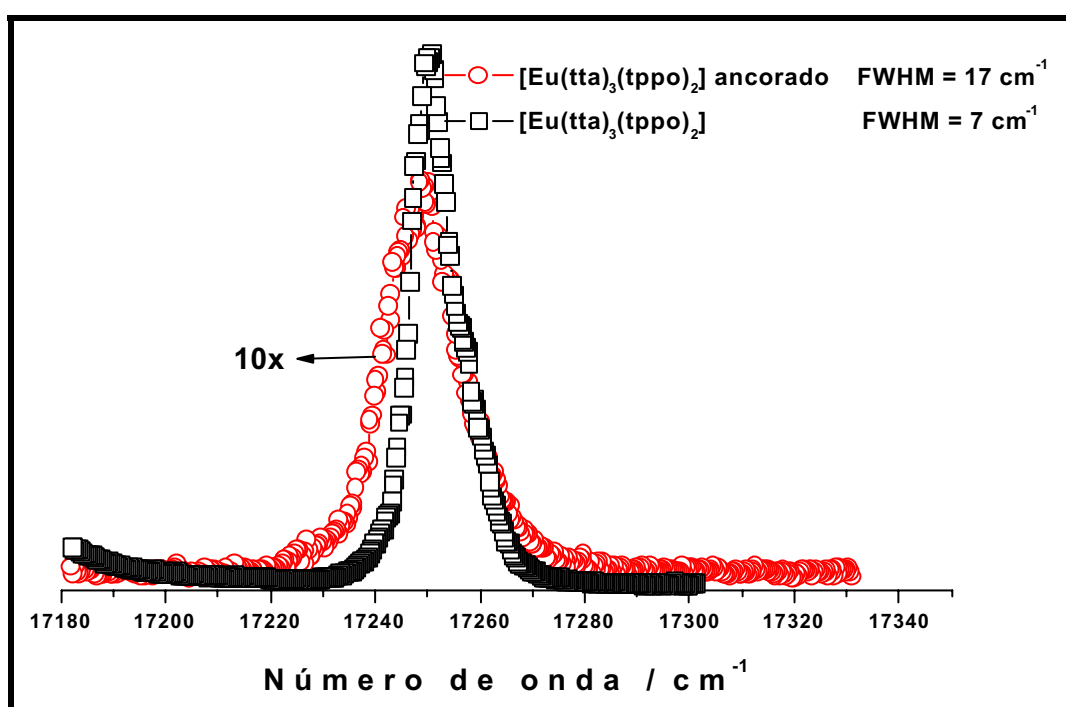


Figura II. 45: Espectros de emissão na região da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ obtidos à temperatura do nitrogênio líquido, evidenciando a presença de uma distribuição de sítios de simetria.

A título de comparação a Figura II.46 mostra os espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ ancorados na matriz. Nota-se que estes complexos apresentam intensidades relativas equivalentes, entretanto, apresentam diferentes máximos para a transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, sugerindo diferentes contribuições do hamiltoniano de campo ligante (H_{CL}).

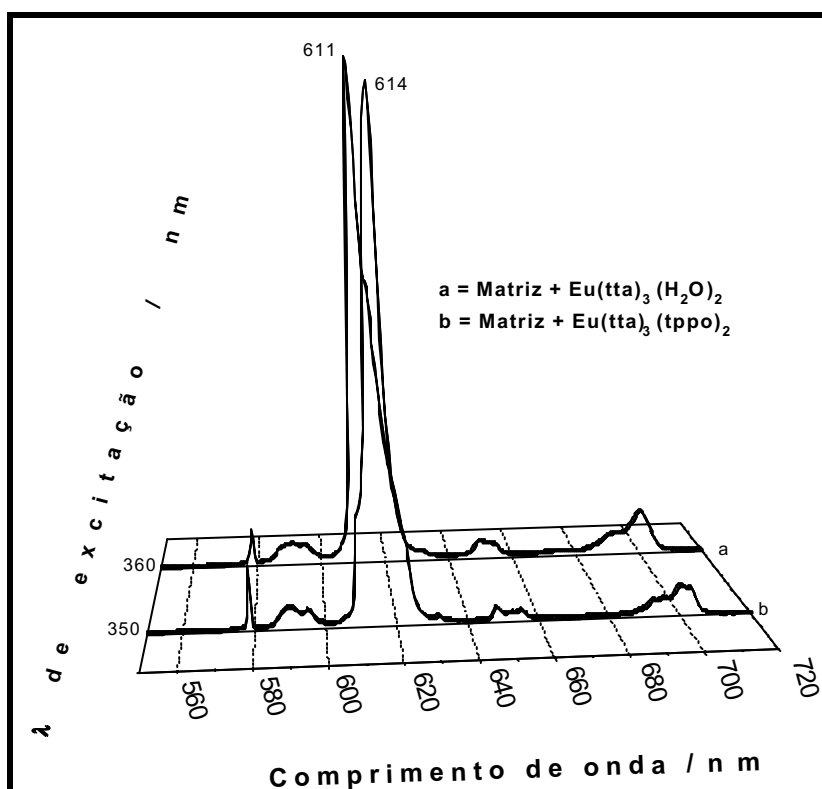


Figura II. 46: Espectros de emissão à temperatura ambiente dos complexos ancorados na matriz, (a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$.

As curvas de decaimento de emissão obtidas à 298 K e 77 K do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ foram ajustadas a decaimentos exponenciais de primeira ordem, tanto para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ como para o "ancorado" na matriz (Figuras 47-49). Este fato, juntamente com o decaimento exponencial de primeira ordem verificado para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ sugere que as curvas de decaimento de emissão ajustadas a exponenciais de segunda ordem para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ adsorvido ou ancorado na matriz, ocorre em virtude de interações das moléculas de água com os grupos silanóis da superfície da matriz. Estas interações, de alguma forma, levam a distribuições de sítios de simetria, gerando sítios com tempos de emissão distintos. A troca das moléculas de água pelo ligante tppo gerou um complexo mais inerte que também possui distribuição de sítios, porém, estes são mais similares, visto que todos contribuem para o mesmo tempo de vida de emissão. Outra hipótese para o decaimento exponencial de primeira ordem verificado no caso do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ é a maior proteção do íon európio(III) a influencia dos grupos hidroxila da superfície da matriz.

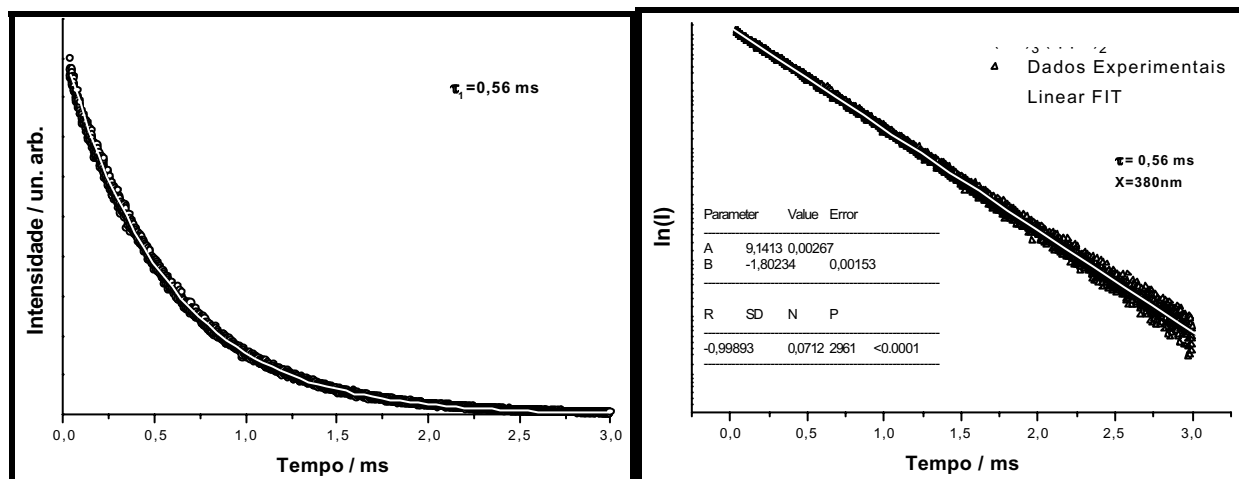


Figura II. 47: Curva de decaimento de emissão, obtida à 298 K, do complexo $[Eu(tta)_3(tppo)_2]$ monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com excitação em 380 nm e emissão em 614 nm.

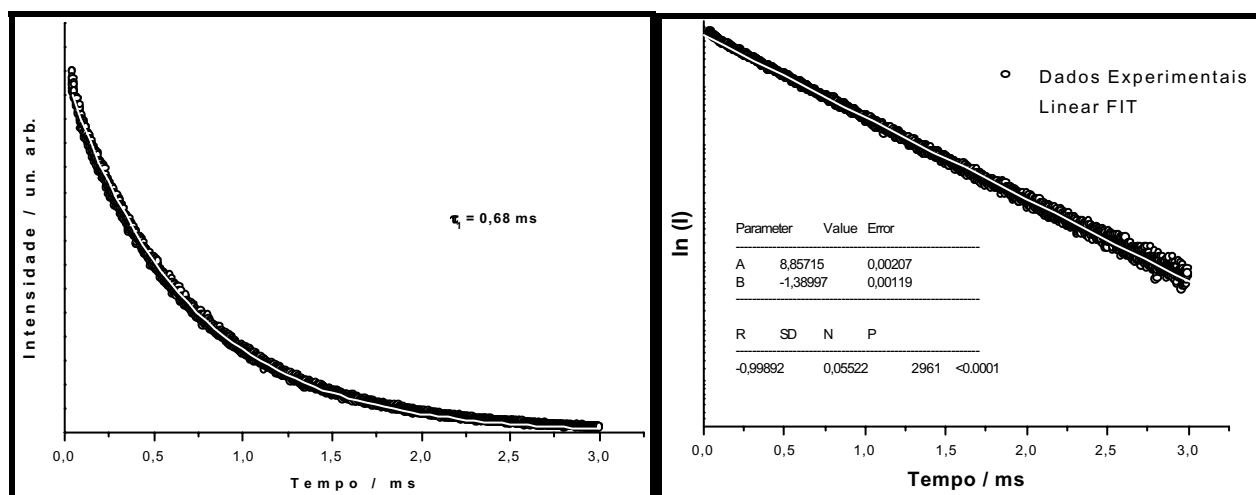


Figura II. 48: Curva de decaimento de emissão, obtida à 298 K, do complexo $[Eu(tta)_3(tppo)_2]$ "ancorado" na matriz monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com excitação em 360 nm e emissão em 614 nm.

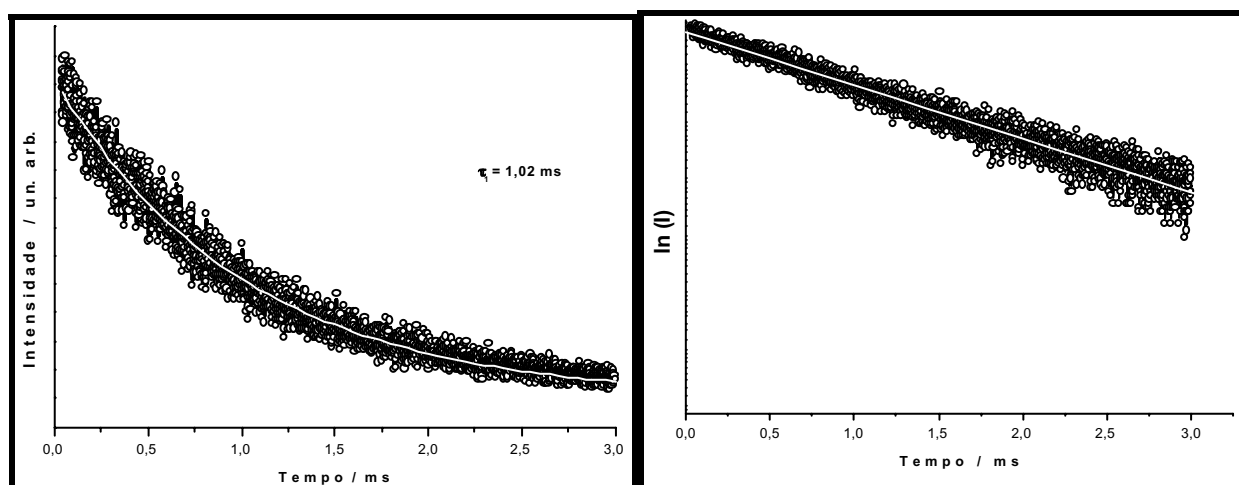


Figura II. 49: Curva de decaimento de emissão, obtida à 77 K do complexo $[Eu(tta)_3(tppo)_2]$ "ancorado" na matriz monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com excitação em 360 nm e emissão em 614 nm.

A troca das moléculas de água pelo ligante tppo diminuiu consideravelmente a constante de decaimento não radiativo, W_{nr} , relativa ao acoplamento entre os estados eletrônicos 4f do íon európio(III) e os modos vibracionais das moléculas de água aumentando significativamente o tempo de vida de emissão do complexo [Eu(tta)₃(tppo)₂] em relação ao complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] (Tabelas II.5, II.6 e II.9). Os tempos de vida de emissão também aumentam quando obtido à baixa temperatura em virtude da relação entre as constantes de decaimentos não-radiativos, W_{nr} e a temperatura (Equação II.38).

$$w_{nr} = Ce^{\alpha|\Delta E|} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{KT}} \right)^{\frac{|\Delta E|}{\hbar\omega_i}} \quad (II.38)$$

onde $\hbar\omega_i$ é a freqüência vibracional, $|\Delta E|$ é a diferença de energia entre os estados inicial e final do íon európio(III), T é a temperatura absoluta e C e α são parâmetros que dependem das características da vizinhança do íon terra-rara (CARNALL, et. al., 1977).

Tabela II. 9: Tempos de vida do complexo [Eu(tta)₃(tppo)₂] e do mesmo ancorado na matriz

Amostra	τ / ms
[Eu(tta) ₃ (tppo) ₂] a 298 K	0,56
[Eu(tta) ₃ (tppo) ₂] ancorado a 298 K	0,68
[Eu(tta) ₃ (tppo) ₂] ancorado a 77 K	1,02

Novamente, observa-se que o tempo de vida do estado ⁵D₀ aumenta quando o complexo [Eu(tta)₃(tppo)₂] é ancorado a matriz de sílica. Este fato decorre do aumento de energia do estado triplete, visto que houve aumento na energia dos estados singletos, diminuindo assim a constante de retro-transferência entre o estado emissor e o estado triplete. A Figura II.50 ilustra os deslocamentos dos estados do ligante. Os valores de energia para os estados singletos do ligante foram obtidos a partir dos espectros de excitação. Os valores dos estados do íon európio foram obtidos da literatura (GONÇALVES e SILVA, 1999) e, as energias do estado triplete foram estimadas

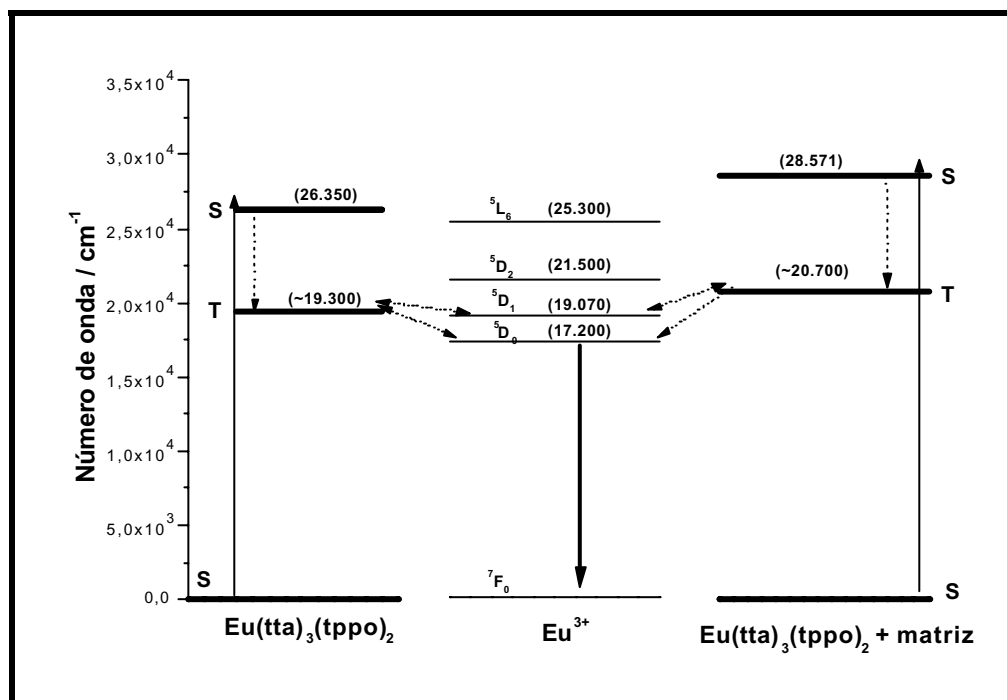


Figura II. 50: Diagrama dos níveis de energia do complexo $[Eu(tta)_3(tppo)_2]$ mostrando simplificada alguns mecanismos para o processo de transferência de energia. As setas pontilhadas indicam transferências de energia não-radiativas sendo que as que contem setas duplas indicam processos de transferência e retro-transferência e a que possui flecha simples indica apenas o processo de transferência de energia.

II.4.5. Impregnação do sol de metil-trimetoxissilano (MTMS) contendo o complexo $[Eu(tta)_3.(H_2O)_2]$ na matriz macroporosa de sílica.

O método sol-gel vem sendo utilizado com sucesso na preparação compostos inorgânicos e híbridos. Esta técnica tem atraído grande interesse em função da possibilidade de preparar vidros óxidos à baixa temperatura, em relação aos métodos convencionais, e da possibilidade de se obter alta homogeneidade em solução à temperatura ambiente. Utilizando-se esse processo, filmes finos são facilmente obtidos pelos diversos métodos

de deposição, entre eles, *spin-coating*, *dip-coating*, *chemical vapor deposition*, *flame hydrolises deposition*, entre outros. Geralmente, filmes com espessura menor que 1 μm podem ser obtidos sem trincas com a utilização de TEOS. Filmes mais espessos, entretanto somente podem ser obtidos com boa qualidade fazendo-se uso dos siloxanos modificados organicamente (ORMOSIL).

O sol obtido pela hidrólise do metiltrimetoxissilano (MTMS) contendo $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ do complexo $[Eu(tta)_3.(H_2O)_2]$ foi adsorvido na matriz como descrito no item II.3.1.5.

O espectro de excitação da amostra (Figura II.51) apresenta as mesmas bandas citadas nos casos anteriores e, portanto as atribuições das bandas estão no item II.4.1.

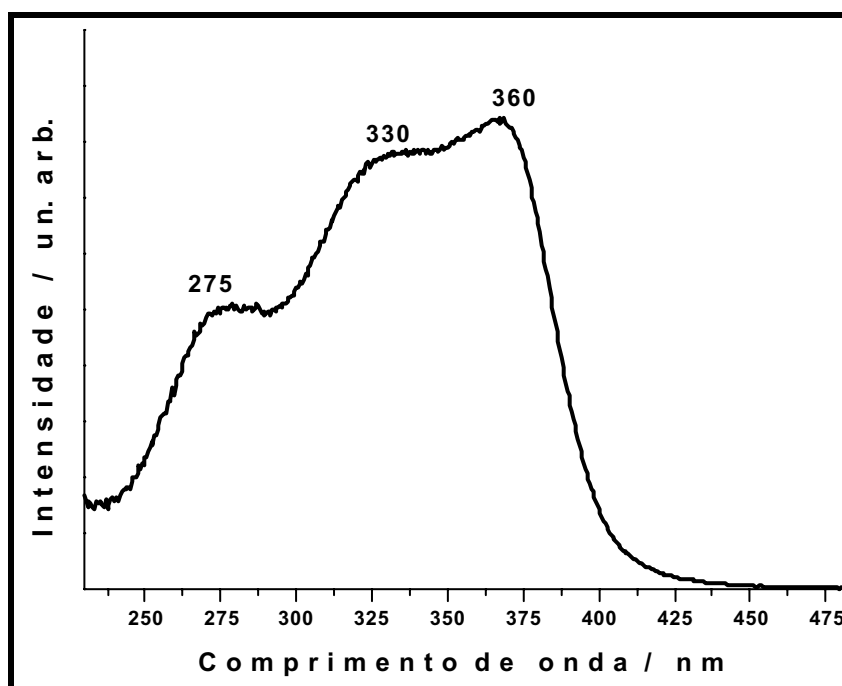


Figura II. 51: Espectro de excitação à temperatura ambiente da matriz contendo o complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ dissolvido no sol de MTMS.

Pelo espectro de emissão da matriz (Figura II.52) obtido a temperatura ambiente nota-se que a transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (dipolo elétrico forçado) apresenta alta intensidade, evidenciando que simetria ocupada pelo íon európio(III) não apresenta centro de inversão. O espectro de emissão obtido a temperatura do N_2 (Figura II.53.a) novamente apresenta o desdobramento das linhas de emissão indicando melhor separação dos níveis Stark em virtude da temperatura. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em 578 nm (17.301 cm^{-1}) apresenta apenas uma linha larga (29 cm^{-1}), indicando a presença do íon európio(III) numa distribuição de sítios de simetria (Figura II.53.b). A intensidade de emissão da amostra quando excitada em 360 nm comprova o processo de transferência de energia ligante-európio. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ apresenta-se bastante intensa indicando um alto valor para R_{02} e portanto mistura de J.

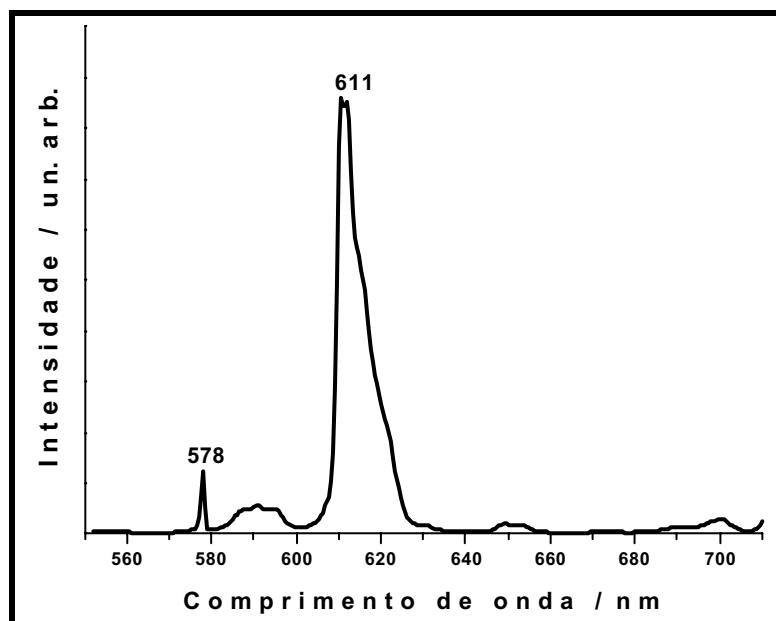


Figura II. 52: Espectro de emissão à temperatura ambiente da matriz contendo o complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ dissolvido no sol de MTMS.

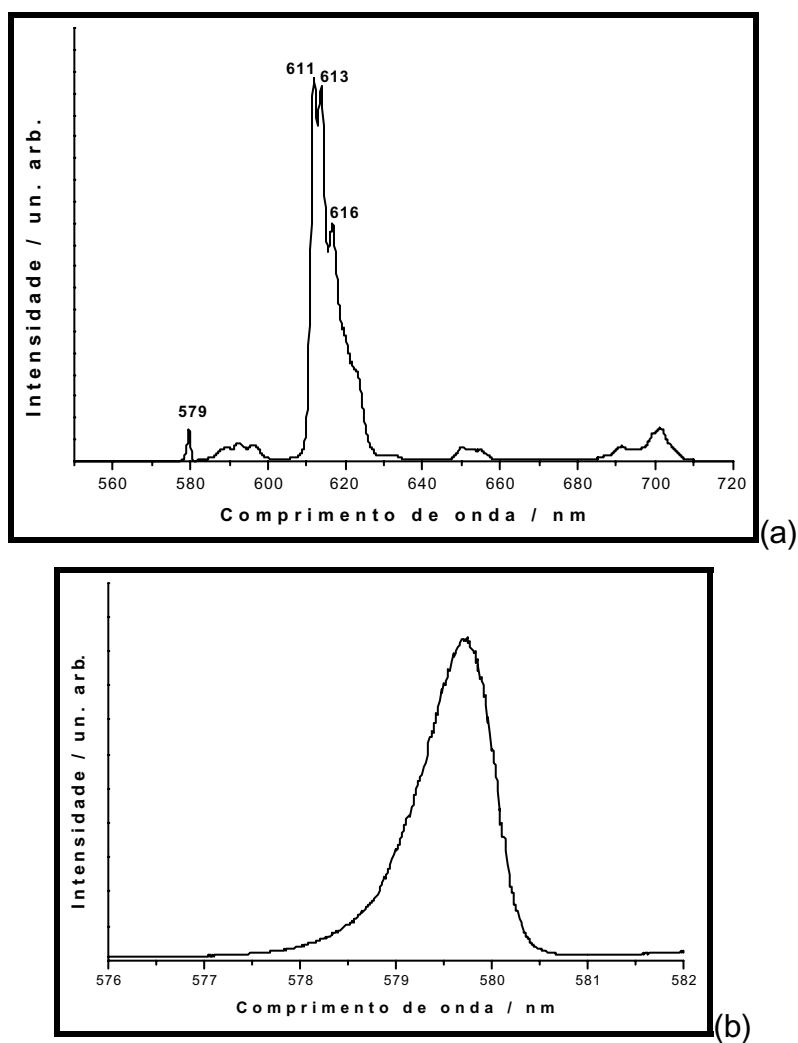


Figura II. 53: (a) espectro de emissão, obtido à 77 K, do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ dissolvido no sol de MTMS com excitação em 360 nm, (b) espectro ampliado na região da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

A curva de decaimento de emissão (Figura II.54) foi ajustada a uma exponencial de segunda ordem comprovando a existência de pelo menos dois sítios de simetria. Os tempos de vida de emissão obtidos foram de 0,29 ms e 0,71ms. O tempo de vida menor pode estar sugerindo a presença do complexo $[Eu(tta)_3.(H_2O)_2]$ disperso na rede e o maior sugere que parte do complexo dissolvido no sol de MTMS teve as moléculas de água coordenadas substituídas por moléculas de MTMS hidrolisadas tornando-se ligadas a rede formada pelo Ormosil.

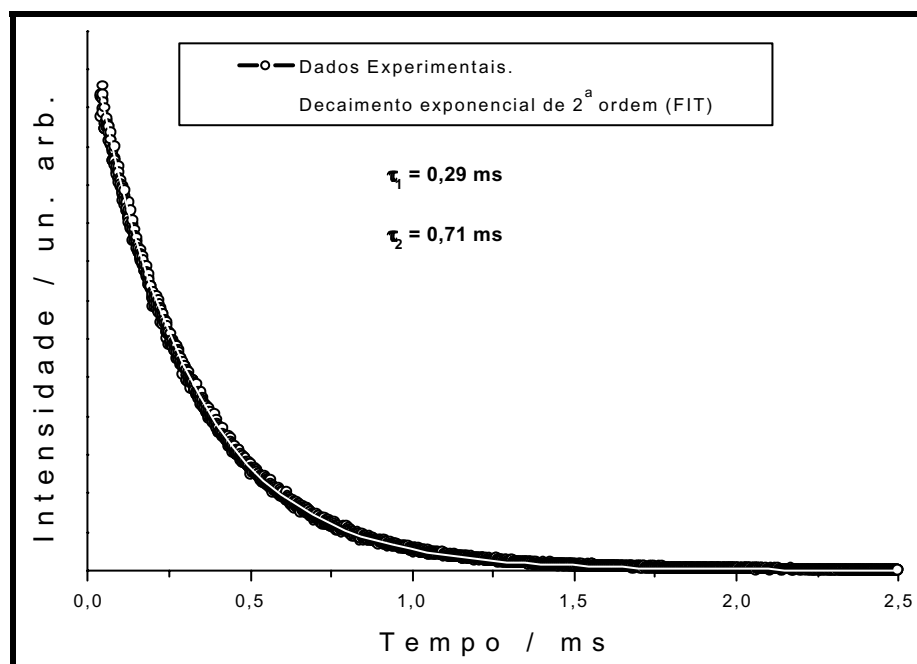


Figura II. 54: Curva de decaimento de emissão do complexo $[Eu(tta)_3.(H_2O)_2]$ dissolvido no sol de MTMS, com excitação em 360 nm e emissão em 611 nm.

Com o objetivo de se verificar a estabilidade do complexo dissolvido na rede formada pelo Ormosil, preparou-se um filme de 8 μm de espessura sobre substrato de vidro utilizando-se a técnica de spin-coating. Verificou-se que a amostra não apresenta boa estabilidade frente a luz ultravioleta visto que a intensidade relativa de emissão diminui sensivelmente após a exposição (Figura II.55).

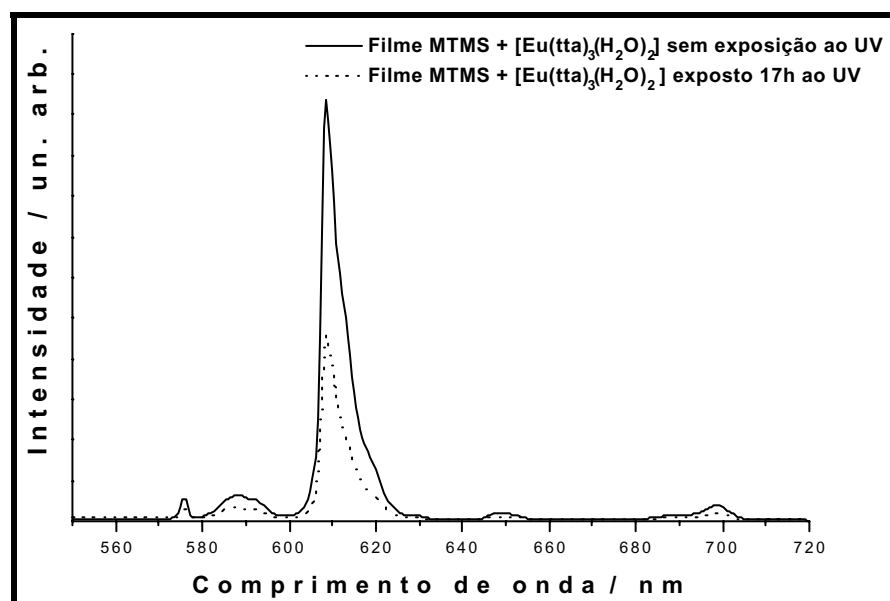
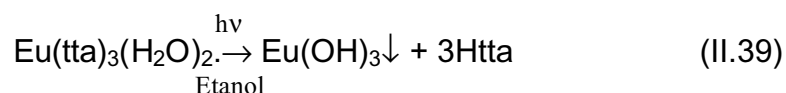


Figura II. 55: Espectros de emissão de filmes contendo o complexo $Eu(tta)_3(H_2O)_2$.

A Figura II.55 mostra a significativa diminuição da intensidade relativa de emissão após o filme ter sido exposto por 17h sob luz ultravioleta utilizando-se lâmpada de mercúrio. A diminuição da intensidade se deve em função da baixa fotoestabilidade deste complexo frente a radiação ultravioleta. Segundo, QIAN, G., et al., 2000, em solução etanólica este complexo sob luz ultravioleta sofre foto-decomposição formando hidróxido de európio e o ácido tenoiltrifluoroacético, como descrito na reação abaixo:



Entretanto, esse mesmo autor verificou que quando o complexo é imobilizado utilizando o processo sol-gel há um aumento na fotoestabilidade frente ao complexo dissolvido em etanol.

Os resultados de foto-decomposição do complexo no presente trabalho podem estar relacionados a possibilidade de descomplexação dos íons európio pela ação dos grupos silanóis ácidos presentes na superfície da matriz e também do sol. Este grupo, sob ação da luz de alta energia, pode estar levando a forma enólica do quelato coordenante ao íons terra-rara. Outra hipótese seria a decomposição dos grupos carbonílicos em virtude da reação com o oxigênio do ar.

II.4.6. Parâmetros de intensidade experimentais.

O fator que mais influencia os valores dos parâmetros de intensidade é a força do termo de ordem ímpar do hamiltoniano de campo ligante ($H_{CL \text{ ímpar}}$) que realiza a mistura de configurações de paridades opostas, relaxando as regras de seleção de Laporte, tornando as transições intraconfiguracionais permitidas por dipolo elétrico forçado. Este termo é afetado principalmente pelos átomos vizinhos mais próximos. RESFIELD, et al., 1983 demonstraram que os parâmetros de Judd e Ofelt possuem significado físico.

O parâmetro Ω_2 pode ser correlacionado com o grau de covalência da ligação entre o íon central e os primeiros vizinhos, indicando o quão esta ligação é polarizável, demonstrando o caráter hipersensível da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Em compostos de baixa simetria obtém-se normalmente valores de Ω_2 maiores do que Ω_4 , pois nestes casos Ω_4 depende do inverso da distância metal ligante, elevado a potências maiores que Ω_2 . O parâmetro Ω_6 pode ser correlacionado fisicamente com a rigidez do meio onde se encontra o íon terra-rara. A Tabela II.10 resume os valores dos parâmetros de intensidade experimentais obtidos como descrito no item II.3.2.4.

Tabela II. 10: Parâmetros de intensidade experimentais

Composto	R_{02}	$\Omega_{2 \text{ exp}}$ (10^{-20} cm^2)	$\Omega_{4 \text{ exp.}}$ (10^{-20} cm^2)	A_{01}	A_{02}	A_{04}
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] (MALTA, 1997)	0,013	33,00	4,6	----	----	----
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,012	33,28	6,08	50,47	1002	90,36
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] adsorvido	0,013	33,00	7,10	50,52	999	105,10
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] ancorado.	0,014	35,32	7,33	50,50	1067	108,53
[Eu(tta) ₃ (tppo) ₂]	0,001	27,50	6,50	50,55	825	96,64
[Eu(tta) ₃ (tppo) ₂] ancorado	0,019	34,81	5,37	50,52	1048	79,15
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] no MTMS	0,012	38,93	7,96	50,98	1170	117

Os valores encontrados para o complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] são concordantes com os da literatura com exceção do parâmetro Ω_4 . Esta discrepância pode estar relacionada com os fatores de correção em relação ao detetor e a lâmpada os quais foram utilizados neste trabalho na obtenção dos espectros de emissão. Nota-se pelos valores de coeficiente de emissão espontânea, A_{ij} , a independência da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e a dependência das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ quanto a influência do ambiente químico ou do campo ligante. Os valores dos parâmetros de intensidade para o complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] adsorvido e “ancorado” na matriz apresentam-se semelhantes. Verifica-se um pequeno

aumento no valor de Ω_4 para o complexo adsorvido na matriz porosa em relação ao complexo , sugerindo influência a longa distância da matriz na força do campo ligante do complexo. Para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ancorado na matriz há um aumento em todos os parâmetros em relação ao complexo adsorvido. Este fato indica que o complexo pode estar ligado quimicamente a matriz, entretanto, sabe-se que nem todas as moléculas do complexo estão ancoradas na superfície, pois a reação de silanização não apresentou um bom rendimento reacional. O pequeno aumento em Ω_2 indica que a ligação európio-ligante tornou-se um pouco mais covalente e, portanto, mais polarizável, aumentando deste modo a intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ o que reflete no aumento do coeficiente de emissão espontânea, possivelmente devido a maior participação do mecanismo de acoplamento dinâmico.

O complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ apresenta valores de Ω_2 e de R_{02} inferiores em relação aos do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ sugerindo menor polarizabilidade das ligações európio-ligantes e uma menor mistura de J, evidenciado pelo pequeno valor encontrado para a relação entre as intensidades das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, R_{02} . Este fato poderia estar correlacionado como o aumento da distância de ligação entre cada átomo de oxigênio do anel quelato da beta-dicetona com o íon európio(III), em virtude da inserção duas moléculas de tppo que são mais volumosas que as moléculas de água. Entretanto, as distâncias médias de ligação Eu-O oriundas do anel quelato são idênticas nos complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2,41 Å) (Tabela II.11). Assim, a provável diminuição da polarizabilidade das ligações Eu-O do quelato deve estar relacionada as mudanças na densidade eletrônica da ligação Eu-O (quelato) em virtude da maior covalência da ligação Eu-O oriundas do trifenilfosfinóxido em relação a ligação Eu-O das moléculas de água.

Tabela II. 11: Distâncias de ligação na primeira esfera de coordenação do íon európio nos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ (Malta et al., 1997 e Brito et al., 2000)

Átomos	$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$
	Distância de Ligação (Å)	
Eu-O (1)	2,378	2,459
Eu-O (2)	2,388	2,375
Eu-O (3)	2,381	2,467
Eu-O (4)	2,490	2,364
Eu-O (5)	2,384	2,453
Eu-O (6)	2,466	2,367
Eu-O (7)	2,545	2,364
Eu-O (8)	2,507	2,385

- As distâncias Eu-O (1 a 6) referem-se aos anéis quelatos
- As distâncias Eu-O (7 e 8) referem-se as moléculas de H_2O e de tppo

Já o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ "ancorado" à matriz apresenta valores de R_{02} e Ω_2 superiores aos do complexo . Nota-se que o valor R_{02} é bem superior para o complexo ancorado, indicando maior mistura de J, tornando a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ menos proibida. O valor de R_{02} para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ ancorado explica os altos valores dos parâmetros de intensidade experimentais e maior intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ em relação a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ verificada para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ ancorado.

O complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ dissolvido no sol de MTMS apresentou os maiores valores dos parâmetros de intensidade experimentais corroborando com a hipótese da troca da moléculas de água de coordenação pelo grupo Si-O^- oriundo da hidrólise do MTMS. Esta hipótese da troca de ligantes também foi sugerida pela observação do aumento do tempo de vida de emissão. Outro fator importante que contribui para este acréscimo de Ω_2 , bem como para o tempo de vida de emissão, em todos os casos em que os complexos foram adsorvidos na matriz macroporosa de sílica, é o aumento da população do estado emissor ${}^5\text{D}_0$ em virtude do deslocamento para maiores energias do estado tripleto diminuindo assim, a constante de retro-transferência entre o estado tripleto e o estado emissor ${}^5\text{D}_0$.

II.5. Considerações finais.

Nesta etapa do trabalho a matriz macroporosa de sílica obtida por tratamento hidrotérmico foram utilizadas como suportes para complexos luminescentes.

O complexo diaquatris(tenoiltrifluoroacetato)europio(III), $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, adsorvido ou ancorado na matriz apresentou emissões com alargamento não-homogêneo indicando que há interações entre o complexo e a superfície da matriz. Estas interações devem estar alterando a microssimetria em torno do íon europio(III). Notou-se pelos valores de coeficiente de emissão espontânea, A_{ij} , a dependência das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ quanto a influência do ambiente químico ou do campo ligante. Verificou-se um pequeno aumento no valor de Ω_4 para o complexo adsorvido na matriz porosa em relação ao complexo , sugerindo influência, a longa distância, da matriz na força do campo ligante. A influência da matriz também se refletiu no coeficiente de emissão espontânea A_{04} . Para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ancorado na matriz há um aumento em todos os parâmetros em relação ao complexo adsorvido. Este fato indica que parte do complexo pode ter sido ligado quimicamente à matriz. O aumento em Ω_2 indica que a ligação europio-ligante tornou-se mais covalente e, portanto, mais polarizável, aumentando deste modo a intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em função do aumento do coeficiente de emissão espontânea.

As curvas de decaimento de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ adsorvido e ancorado à matriz apresentaram-se como decaimentos exponenciais de segunda ordem indicando a existência de pelo menos dois sítios de simetria

O complexo bis(trifenilfosfinóxido)tris(tenoiltrifluoroacetato)europio(III), $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$, ancorado à matriz apresentou emissões com alargamento não-homogêneo indicando interações entre o complexo e a superfície da matriz. Este complexo apresentou valores de Ω_2 e de R_{02} inferiores em relação aos do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ sugerindo menor polarizabilidade das ligações europio-ligantes e uma menor mistura de J, evidenciado pelo pequeno valor encontrado para a relação entre as intensidades das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, R_{02} . Já o complexo ancorado à matriz apresentou valores de R_{02} e Ω_2 superiores aos do complexo . Este aumento pode ter sido causado pelos diferentes tipos de complexos existentes neste caso. As curvas de decaimento de emissão apresentaram se como decaimentos exponenciais de primeira ordem para todos os casos utilizando-se o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$, e a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ obtida à temperatura do nitrogênio líquido indicou a existência de sítios ligeiramente diferentes.

Estes fatos comprovam que o ajuste de decaimentos exponenciais de segunda ordem verificados para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ adsorvido e ancorado à matriz devem estar correlacionados com a "forte" interação entre as moléculas de água, presentes na esfera de coordenação do íon európio, e a superfície da matriz, permitindo conseqüentemente, maior variação de distâncias e ângulos de ligação entre o íon európio e sua primeira esfera de coordenação.

O sinergismo apresentado pelos sistemas complexos-matriz ficou patente pelo deslocamento espectral do estado triplete do ligante favorecendo diversas características luminescentes, entre elas, o aumento do tempo de vida em função da diminuição da constante de retro-transferência e o aumento dos parâmetros de intensidade experimentais.

Há que se ressaltar a importância da espectroscopia de luminescência, que neste caso foi fundamental para o entendimento do comportamento dos complexos adsorvidos ou ancorados a matriz.

II.6.Referências bibliográficas.

ANDRADE, A. V. M.; COSTA Jr, N.; LONGO, R.L.; MALTA, O. L.; SÁ, G. F. *Mol. Eng.*, v.7, p. 293, 1997.

ARAKAKI, L.N.H.; AIROLDI, C. *Quím. Nova*, v. 22, n.2, p.246-253, 1999.

BACHIR, S.; AZUMA, K.; KOSSANYI, J.; VALAT, P. E RONFARD-HARET, J. C. *J. Lum.*, v. 75, n.1, p.35-49, 1997.

BARRER, R.W.; VAUGHN, D.E.W. *Trans. Faraday Soc.*, v. 63, p. 2275,1967.

BAUMANN, M.; BEKER, P.; BILAL, B. A. *J. Solut. Chem.*, v.14, n.1, p. 67-72, 1985.

BELLAMY, L. J.; BRANCH, R. F. *J. Chem. Soc.*, p. 4491-4494,1954.

BOLSTER, M. N. G.; The coordination chemistry of aminophosphine oxide and related compounds, p. 152. Tese (doutorado) University of Leiden, Holanda.

BONGINI, A.; BARBARELLA, G.; ZAMBIANCHI, M.; HERNÁNDEZ, V.; LÓPEZ NAVARRETE, J.T.; *Synth. Met.*, v.108, p. 27-31, 2000.

BRITO, H.F.; SILVA, C.F.B.; MALTA, O.L.; THOMPSON, L.C.; BRENNESED, W.W.; SIGOLI, F.A.; DAVOLOS, M.R. "Spectroscopy properties of europium β -diketonate complex with triphenylphosphine oxide as ligand". In: X Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2000, Florianópolis, Abstracts:203

BROER, L.J.F.; GORTER, C.J.; HOOGSCHAGEN, J. *Physica*, v.11, p. 231-250, 1945.

BÜNZLI, J. C.; Lanthanide probes in life: medical and environmental science, Amsterdam: Elsevier, 1989.

BÜNZLI, J. C.; FROIDEVAUX, P.; PIGUET, C. *New J. Chem.*, v.19, p. 661, 1995.

BUONO-CORE, G.E.; LI, H.; MARCINIACK, B. *Coord. Chem. Rev.*, v. 99, p. 55-87, 1990.

CARNALL, W.T. *Handbook of the physics and chemistry of rare earths*, Amsterdam: North-Holland, 1979. v. 3, p.171.

CARNALL, W.T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M.; *Energy structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃*, Argone National Laboratory, 1977. Report.

CARNALL, W.T.; GOODMAN, G.L.; RAJNAK, K.; RANA, R.S. *J. Chem. Phys.*, v.90, n.7, p.3443-3457, 1989.

CONDON, E.U.; HALIS, O. *Atomic structure*, Cambridge: Cambridge University Press, 1980.

CRANK, J. *Mathematics of diffusion*. London: Oxford University Press, 1975.

CROSBY, G. A. *Mol. Cryst.* v.1,n.1, p. 37, 1966.

- DAVOLOS, M. R.; *Complexos de manganês (II) e fosfinóxidos , absorção e luminescência*. 1983. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Univesidade de São Paulo, São Paulo.
- DOREMUS, R.H. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.49, n.9, p.461,1966.
- ELMER, T. K.; HOLLAND, H. J. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.66, n.8, p. 1265-1269, 1987.
- FERRARO J. R.; HEALY, T. V. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.24, p. 1463-1474, 1962.
- GATEHOUSE, B. M.; LIVINGSTONE, S. E.; NYHOLM, R. S. *J. Chem. Soc.*, p. 3137-3142, 1958.
- GONÇALVES e SILVA, F. G.; *Estudos dos processos de transferência de energia entre ligante e o íon lantanídeo em compostos de coordenação*. 1999. Tese (Doutorado em Química) Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco.
- GORDON, L. *Anal. Chim. Acta*, v. 290, p. 203, 1991.
- GREENWOD, N. N. *Ionic crystals: lattice defects and nonstoichiometry*, London: Butterworths, 1969.
- HAYES, A. V.; DRICKAMER, H. G.; *J. Chem. Phys.*, v.76, n.1, p.114-125, 1982.
- HEMMILÄ, I.A. *Application of fluorescence in immuno-assays*, New York: Wiley, 1991.
- HORROCKS Jr, W. D.; ALBIN, N. *Prog. Inorg. Chem.*, v.31, p.1, 1984.
- HUBER, C. A.; HUBER, T. E. *J. Appl. Phys.*, v.64, n.11, p.6588-6590, 1988.
- HUSSEIN, G. A. M. *J. Phys. Chem-US.*, v.98, N.38, p. 9657-9664, 1994.
- ILER, R. K.; *The chemistry of silica*, New York: John Wiley & Sons, 1979.
- JORGENSON, C. K.; *Prog. Inorg. Chem.*, v.12, p.132, 1970.
- JORGENSEN C.K.; JUDD, B.R. *Mol. Phys.*, v. 8, p.281,1964.
- JUDD, B. R. *Phys. Rev.*, v.127, n.3, p. 750, 1962.
- JUDD, B. R. *Operator techniques in atomic spectroscopy*, New York: McGraw-Hill, 1963.
- JUSTUS, B.L.; TORNUCCI, R. J.; BERRY A. D. *Appl. Phys. Lett.*, v.61, n. 26, p. 3151-3153, 1992.
- KRISHNA, C. J, VIJAI, N. P.; SUSHMA B. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.39, p. 803,1977.
- LEHN J. M. *Struct. Bonding*, v.16, p.1, 1973.
- LEHN J. M. *Pure Appl. Chem.*, v. 50, n. 9-10, p. 871-892, 1978.
- LEHN J. M. *Science*, v.227, p.849-856, 1985.

- LEHN J. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v.27, n.1, p.89-112, 1988.
- LEHN J. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 29, n.11, p. 1304-1319, 1990.
- LEHN J. M.; REGNOUF de VAINS, B. *Tetrahedron Lett.*, v.30, n.17, p.2209-2212, 1989.
- LEHN J. M.; PIETRASZKIEWICZ, M.; KARPIUK, J. *Helv. Chim. Acta*, v.73, n.1, p.106-111, 1990.
- LIMA, S.A. M. *Influência de tratamentos térmicos nas características estruturais e ópticas de óxido de zinco obtido topotaticamente*, 1999. Monografia (Graduação) Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo.
- LUONG, J. C. *Supperlattices Microstruct.*, v.4, n.3, p.385-390, 1988.
- MALTA, O.L. *Chem. Phys. Lett.* v.88, n.3 p. 353-356, 1982.
- MALTA, O.L. *Espectroscopia de íons lantanídeos*, Araraquara: IQ/UNESP, 1999. Apostila de curso.
- MALTA, O.L.; GONÇALVES E SILVA F.R. *Spectrochim. Acta A*, v.54, n.11, p.1593-1599, 1998.
- MALTA, O. L.; BRITO, H.F.; MENEZES, J.F.S.; GONÇALVES E SILVA, F.R.; ALVES JR, S.; FARIAS JR, F.S.; DE ANDRADE A. V. M. *J. Lumin.*, v.75, n.3, p.255-268, 1997.
- MASSABNI, A.C.; TOMA, H.E.; FERREIRA, A.M.C. *Quím. Nova*, v.7, n.1, p.9-15, 1984.
- MATIJEVIC, E.; *Ann. Rev. Mater. Sci.*, v.15, p. 483-516, 1985.
- NAKAMOTO, K., *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, New York: Willey, Intrescience, 1986.
- NAKAYAMA, G.S.; SHACKELFORD, J.F. *J. Non-Cryst. Solids*, v.126, n.3, p.249-254, 1990.
- OFELT, G.S. *J. Chem. Phys.*, v.37, n.3, p.511, 1962.
- PARKER, C.A.; *Photoluminescence of solutions*, Amsterdam: Elsevier, 1968, p.470.
- QIAN, G.; WANG, M. *J. Am. Ceram. Soc.* v.83, n.4, p.702-708, 2000.
- RACAH, G. *Phys. Rev.*, v.76, n.9, p.1352-1365, 1949.
- REISFELD, R. *Struct. Bonding*, v.13, p.53, 1973.
- REISFELD, R.; JORGENSEN, C.K. *Lasers and excited states of rare earths*. Berlin: Springer, 1977.
- REISFELD, R.; JORGENSEN, C.K. *J. Less-Common Metal*, v.93, n.1, p.107-112, 1983.
- RICHARDSON, F.S., *Chem. Rev.*, v.82, p.541-552, 1982.

- RODRIGUEZ-UBIS, J.C.; ALPHA B.; PLANCHEREL D.; LEHN J. M. *Helv. Chim. Acta*, v.67, p.2264-2269, 1984.
- SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J.M. *Coord. Chem. Rev.*, v.123, n.1-2, p.201-228, 1993.
- SERRA, O. A.; NASSAR, E.J.; ZAPPAROLLI, G.; ROSA, I. L. V. *J. Alloys Compd*, v.225, n.1-2, p.63-65, 1995.
- SERRA, O. A.; NASSAR, E.J.; ZAPPAROLLI, G.; ROSA, I. L. V.; *J. Alloys Compd*, v.207, p.454-456, 1994.
- SERRA, O. A.; NASSAR, E.J.; ROSA, I. L. V. *J. Lumin.*, v.72-74, p.263-265, 1997.
- SHACKELFORD, J.F.; MASARYK, J.S. *J. Non-Cryst. Solids*, v.30, n.2, p.127-134, 1978.
- SILVER, B.L. *Irreducible tensor methods: an introduction for chemists*. London: Academic Press, 1976.
- SINHA, S. P. *Europium*. New York: Springer-Verlag, 1967.
- SINHA, S. P. *Spectroscopy in inorganic chemistry*. New York: Academic Press, 1971, v.2.
- SUTRA, P.; FAJULA, F.; BRUNEL, D.; LENTZ, P.; DAELEN, G.; NAGY, B.J. *Colloids Surf. A*, v.158, n.1-2, p.21-27, 1999.
- VRANCKEN, K. C.; POSSEMIERS, K.; VAN DER VOORT, P.; VASAN, E.F. *Colloids Surf. A*, v.98, n.3, p.235-241, 1995.
- WEISSMAN, S. I. *J. Chem. Phys.*, v.10, p.214, 1942.
- WHITE, J.G. *Inorg. Chim. Acta*, v.16, p.159-162, 1976.
- WYBOURNE, B. G.; *Spectroscopy properties of rare earths*. New York: Interscience, 1965.
- YAMASHITA, H.; ICHIHASHI, Y.; HARADA, M.; STEWART, G.; FOX, M. A.; ANPO, M. *J. Catal.*, v.158, n. 1, p.97-101, 1996.
- YARDLEY, J.T. *Introduction to molecular energy transfer*. New York: Academic Press, 1980.

CAPÍTULO III

"UTILIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA MATRIZ MACROPOROSA COMO REAGENTE NA PREPARAÇÃO DE SILICATOS

Resumo:

Neste último capítulo a matriz macroporosa foi inicialmente utilizada como membrana a fim de suportar partículas de hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio trivalente e, em seguida, foi utilizada como reagente para a formação de silicato de gadolínio dopado com európio, através da reação de estado sólido entre a sílica (matriz) e o óxido de gadolínio formado a partir da termodecomposição do hidroxicarbonato de gadolínio suportado. Na introdução aborda-se essencialmente a preparação de óxido de gadolínio e silicatos luminescentes e, destaca-se principalmente, o polimorfismo existente nos silicatos. Sabendo-se que as transições ópticas dos íons terras-raras são influenciadas pela micro-simetria ocupada pelo íon, o conhecimento e a preparação de sistemas cristalinos específicos levam a características luminescentes diferenciadas. Por outro lado, o íon utilizado, o európio(III), atua como sonda estrutural em função da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ não apresentar desdobramento Stark. Portanto, esse íon possui um papel importante na elucidação e diferenciação da emissão segundo as diferentes estruturas cristalinas obtidas. O item resultados e discussão é basicamente composto por discussões referentes a combinação de dados oriundos da espectroscopia de luminescência e da difratometria de raios X na tentativa de diferenciação das características de luminescência de cada fase presente. Por fim, discute-se a obtenção de uma mistura de fases contendo európio(II), a qual pode ser aplicada como dispositivo na conversão de radiação ultravioleta para o azul.

III.1. Introdução.

III.1.1. Óxido de gadolínio.

Óxido de gadolínio tem sido utilizado extensivamente em diferentes aplicações, como aditivos na sinterização de algumas cerâmicas (KOLITSCH, et al., 1997), e como catalisador na reação de compostos orgânicos (HUSSEIN, 1994). Quando dopado com certos íons terras-raras torna-se um fósforo cristalino que apresenta catodoluminescência (DMITRIENKO, et al., 1991), fotoluminescência e ação laser quando dopado com neodímio trivalente (BRENIER, et al., 1999). Este óxido apresenta formas polimórficas podendo cristalizar-se nas estruturas hexagonal, monoclínica e cúbica, denominadas na literatura como fases A, B e C, respectivamente. Na Figura III.1 está representado um diagrama da temperatura *versus* raio do cátion, ilustrando melhor as relações de estabilidade das formas polimórficas e, na Figura III.2, estão representadas as estruturas das formas polimórficas existentes. Na Tabela III.1 resumiu-se as principais informações sobre estrutura dos diferentes óxidos de gadolínio encontrados na literatura.

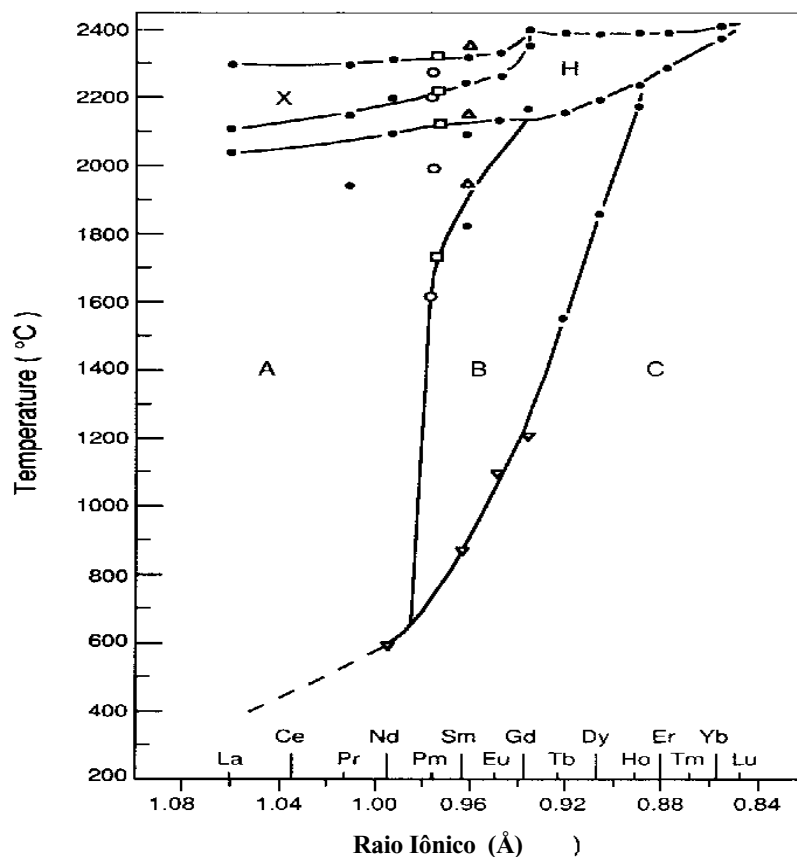


Figura III. 1: Diagrama de fases para sesquióxidos de terras-raras. A: fase hexagonal, B: fase monoclínica, e C: fase cúbica. Adaptado de HAIRE, et al., 1994.

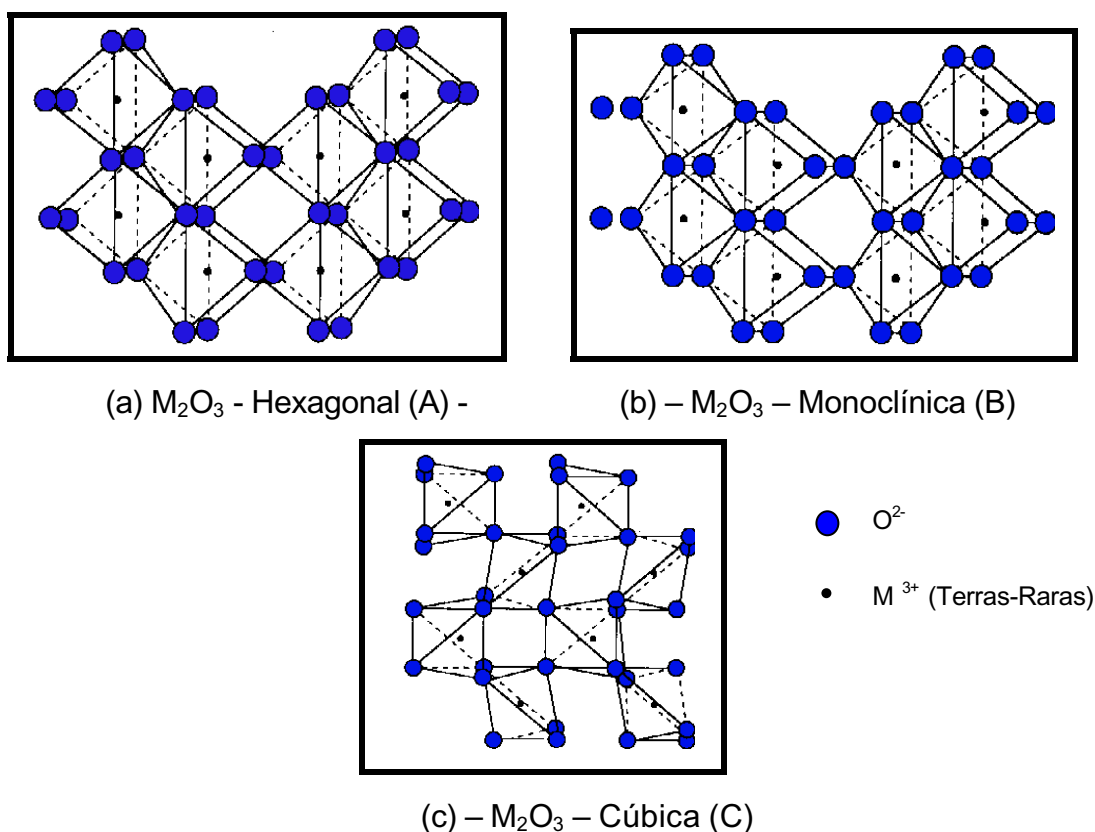


Figura III. 2: Representações das estruturas dos óxidos de terras-raras, (a) hexagonal tipo-A, (b) monoclinica tipo B e (c) cúbica tipo-C. Adaptado de HAIRE, et al., 1994

Tabela III. 1: Informações sobre estruturas do óxido de gadolínio (HAIRE, et al., 1994)

Estrutura Tipo	Grupo Espacial	Óxido	Parâmetros de Cella Unitária			
			a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$
Monoclínica	C2/m.	Gd_2O_3	14,061(13)	3,566(6)	8,760(7)	100,10
Cúbica	$la\bar{3}$	Gd_2O_3	10,8122			

Os óxidos de alguns dos elementos terras-raras, como se sabe, são excelentes matrizes hospedeiras para ativadores trivalentes. A correlação entre a estrutura cristalina e as propriedades luminescentes é fundamental para se obter um material com as características ópticas desejadas.

O óxido de gadolínio tem sido preparado pela decomposição de hidróxidos, nitratos, carbonatos, oxalatos, acetatos, citratos, cloretos e sulfatos sob atmosfera de ar ou oxigênio (HAIRE, et al., 1994). Neste trabalho, o óxido de gadolínio dopado com európio foi obtido via termodecomposição de hidroxicarbonato de gadolínio obtido via precipitação homogênea a

partir da hidrólise da uréia. Este método foi escolhido pela possibilidade de obtenção de partículas esféricas baseando-se no trabalho de doutorado de Ana Maria Pires (2001).

III.1.2. Silicatos de terras-raras.

Compostos luminescentes ou fósforos constituem uma classe de materiais amplamente utilizados para gerar luz. Em particular, no caso de dispositivos visuais de informação, são empregados materiais que emitem radiação na região do espectro eletromagnético detectável pelo olho humano (BLASSE, 1996). O fenômeno responsável pela emissão de luz nestes materiais está relacionado com as propriedades espectroscópicas intrínsecas das micro e macro estruturas. As características ópticas dependem fundamentalmente da composição e da morfologia (forma e tamanho) das partículas do fósforo, que é basicamente constituído por uma matriz hospedeira e um centro ativador (SMETS, 1987).

Dentre as classes de matrizes hospedeiras, os silicatos são de grande interesse devido à estabilidade térmica e transparência óptica na região do visível. Silicatos de metais alcalino terrosos dopados com íons terras raras ou com íons da primeira série de transição formam um importante grupo de compostos inorgânicos potencialmente aplicáveis na tecnologia de estado sólido como materiais luminescentes, lasers e semicondutores. Silicatos puros ou dopados podem ser obtidos via reação de estado sólido utilizando-se como precursores sílica e óxidos de terras raras ou de íons da primeira série de transição.

Segundo J. FELSCHE, 1973, silicatos de terras raras formam um importante grupo de compostos inorgânicos que podem ser aplicados em dispositivos de microondas, semicondutores, materiais ferromagnéticos, lasers e luminóforos. As propriedades únicas deste grupo de compostos, o qual inclui também, os óxidos de terras-raras e sílica vítrea contendo terras-raras, provém das características oriundas dos estados eletrônicos $4f^N$ e a proteção desses orbitais pelos orbitais de mais alta energia.

Em consequência da variação do raio iônico dos íons terras-raras (1,28 a 0,85 Å) as estruturas cristalinas desses silicatos consistem de ânions poliatômicos isolados tais como: SiO_4^{-4} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{-6}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{-8}$. Os cátions de terras-raras apresentam coordenação de 6 a 10 em relação aos átomos de oxigênio (FELSHE, 1973)

Os sistemas binários TR-SiO₂ possuem composição 1:1, 7:9, 1:2. Os compostos 1TR₂O₃:1SiO₂ apresentam dois tipos de estruturas para TR₂(SiO₄)O que serão abordadas adiante. Compostos do tipo 7TR₂O₃:9SiO₂ foram obtidos para todos os elementos terras-

raras. Os cristais apresentam deficiência catiônica similar a estrutura da apatita, a qual é melhor descrita pela fórmula $(\text{TR}_{3,33} \square_{0,67})\text{TR}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Os compostos do tipo $1\text{TR}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ apresentam grande polimorfismo possuindo sete diferentes tipos de estruturas. As temperaturas de transição para todas as estruturas estão na faixa de 1300 a 1500°C. Compostos ternários do tipo $\text{MTR}(\text{SiO}_4)$ onde M refere-se aos metais alcalinos, apresentam três diferentes estruturas estritamente relacionadas aos silicatos de metais alcalinos terrosos. Outros compostos ortossilicatos do tipo $\text{TR}_9\text{M}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ e $\text{TR}_8\text{M}'(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ onde "M" refere-se aos metais alcalinos e M' aos metais alcalinos terrosos e possuem estrutura do tipo apatita.

III.1.2.1. Estruturas contendo SiO_4 isolados.

Ainda segundo FELSCHE, 1973, os silicatos de terras raras contendo grupos SiO_4 foram divididos em duas classes:

(i) Oxi-ortossilicatos: $\text{TR}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$, os quais contém dois diferentes tipos de ânions, os íons poliatômicos SiO_4^{-4} e os íons O^{2-} ligados diretamente aos íons terras raras. Todos os compostos binários de composição $1\text{TR}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$ pertencem a este grupo o qual apresenta dois tipos de estruturas. Uma delas é estável com grandes terras-raras (La até Tb), e a outra apresenta estabilidade com terras-raras menores (Dy-Lu). Compostos binários de composição $7\text{TR}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ podem também ser chamados de oxi-ortossilicatos. Estes compostos cristalizam-se com a estrutura do tipo apatita apresentando deficiência catiônica e, um átomo de oxigênio, ligado diretamente ao íon TR, substitui os íons F^- e OH^- da estrutura da apatita.

(ii) ortossilicatos: os quais contém apenas grupos tetraédricos SiO_4 isolados. Os ortossilicatos, por razões estequiométricas, existem apenas com íons terras-raras divalentes.

III.1.2.2. Compostos do tipo $1\text{TR}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$.

Para os oxi-ortossilicatos de terras-raras, duas diferentes estruturas monoclinicas foram estabelecidas. A primeira (La...Tb) com grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$, contém cátions com coordenação 7 e 9. A segunda (Dy...Lu) com grupo espacial $\text{B2}/\text{b}$, também possui cátions em diferentes sítios cristalográficos com números de coordenação 6 e 7. Nas Figuras III.3 e III.4. estão ilustradas as estruturas, as distâncias inter-atômicas, e os ângulos de ligação para os compostos do **Tipo A** ($\text{Gd}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$) e do **Tipo B** ($\text{Yb}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$), respectivamente.

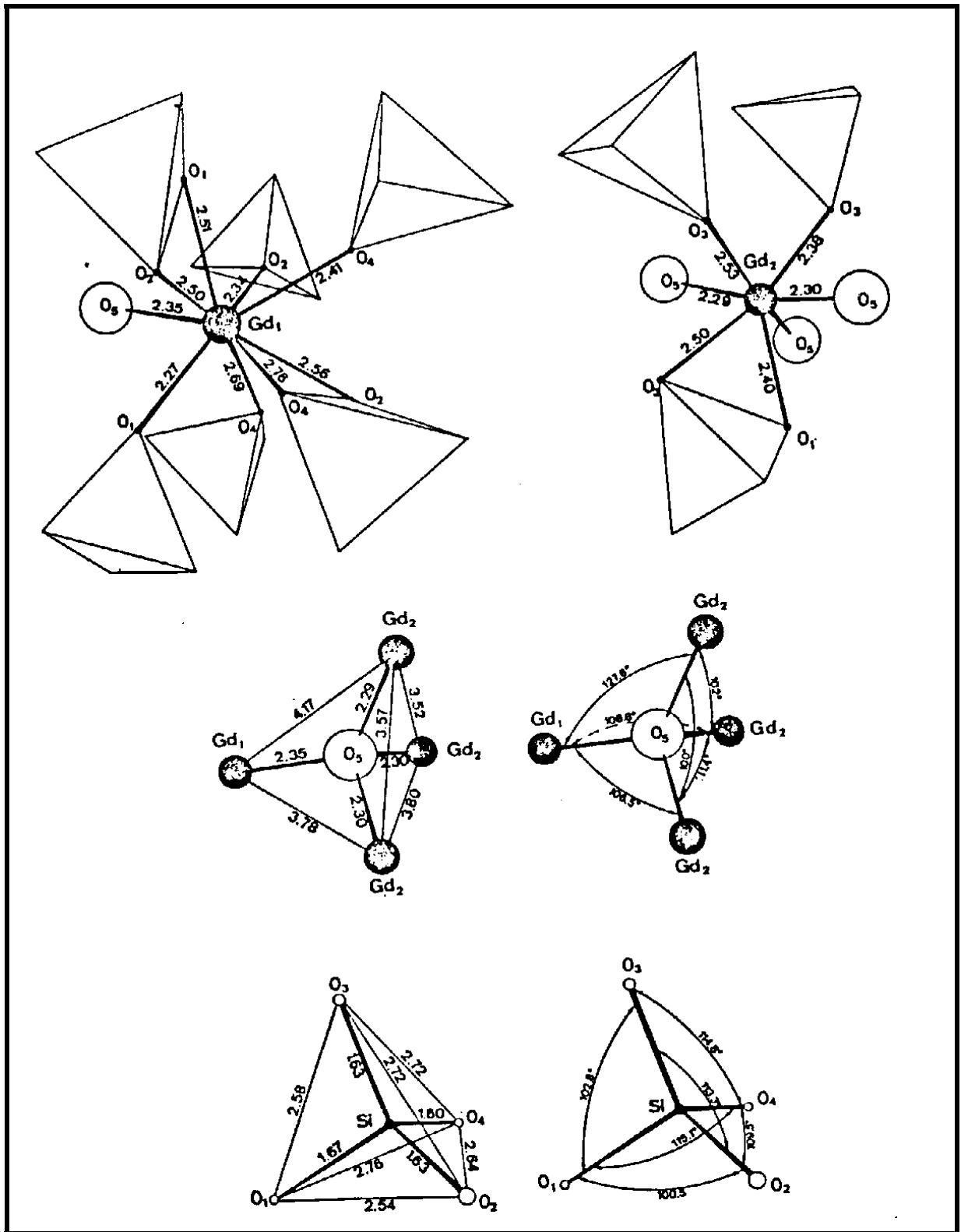


Figura III. 3: Distâncias inter-atômicas e ângulos no $Gd_2(SiO_4)O$ Tipo A. Adaptado de FELSCHE, 1973.

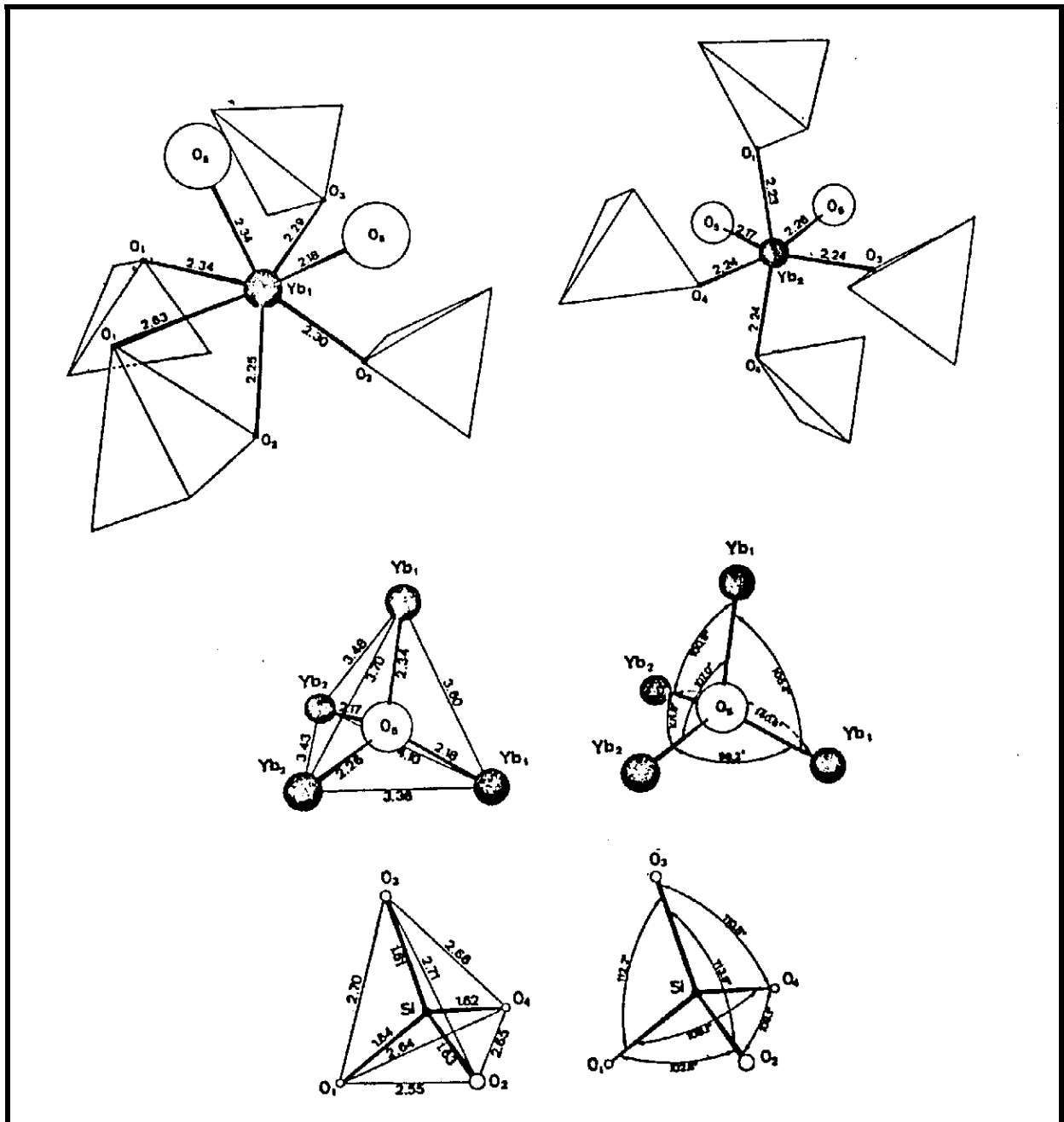


Figura III. 4: Distâncias inter-atômicas e ângulos no $Yb_2(SiO_4)O$ Tipo B. Adaptado de FELSCHE, 1973.

A estrutura do Tipo A possui $Z=4$ e os parâmetros de cela unitária são; $a=9,131 \text{ \AA}$; $b=7,045 \text{ \AA}$; $c=6,749 \text{ \AA}$ e $\beta=107,52^\circ$ e, consiste basicamente de grupos tetraédricos isolados SiO_4 , oxigênios não ligados ao silício e de dois átomos terras-raras situados em diferentes sítios cristalográficos. Os oxigênios não ligados ao silício estão localizados no centro do tetraedro formado por cátions TR^{3+} . Esses tetraedros ($O-TR_4$) formam uma rede paralela ao plano (100), como ilustrado na Figura III.5. O átomo de gadolínio(1) está coordenado a oito oxigênios que pertencem a grupos SiO_4 e um oxigênio do grupo oxi. A

média das distâncias de ligação Gd-O é 2,49 Å. Já o átomo de gadolínio (2) apresenta número de coordenação igual a sete, onde o gadolínio se encontra ligado a três oxigênios do grupo oxi e a quatro oxigênios pertencente ao grupo SiO_4 . A média das distâncias de ligação, neste caso, é de 2,39 Å.

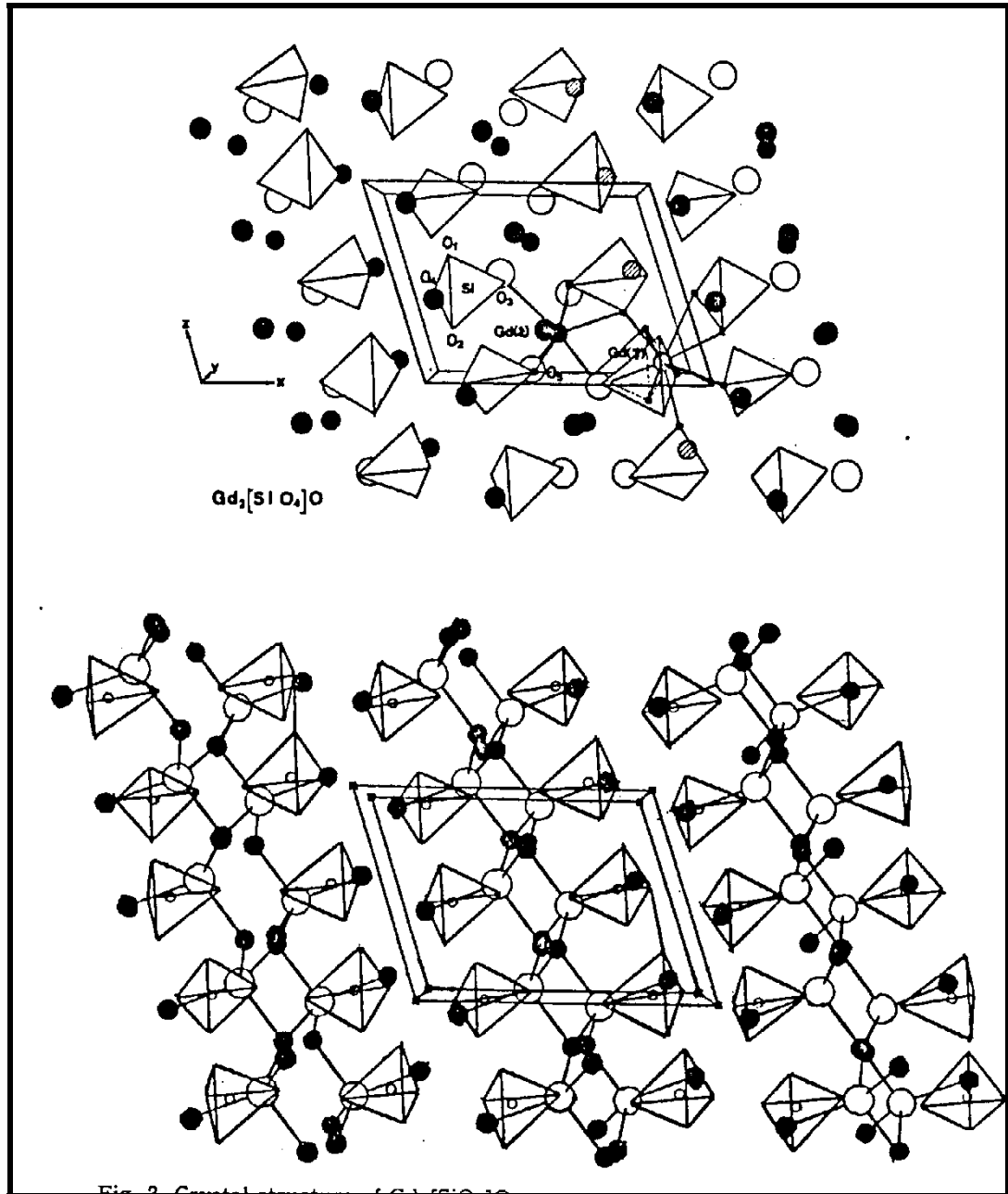


Figura III. 5: Estrutura cristalina do $\text{Gd}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ Tipo A. Adaptado de FELSCHE, 1973.

A estrutura cristalina dos $\text{TR}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ do tipo B possui $Z=8$ e os parâmetros de cela unitária são; $a=14,28 \text{ \AA}$; $b=10,28 \text{ \AA}$; $c=6,653 \text{ \AA}$ e $\beta=122,2^\circ$, contém duas vezes mais fórmulas unitárias na cela monoclinica em comparação com a estrutura do tipo A. Como

ilustrado na Figura III.6 existem também dois tipos de ânions como no caso anterior. Os oxigênios do grupo oxi, estão ligados a quatro íons TR na forma de um tetraedro levemente distorcido (Figura III.4). A distância média de ligação Yb-O para o Yb(1) com coordenação sete é de 2,33 Å, enquanto que para o Yb(2) com coordenação 6 é de 2,23 Å.

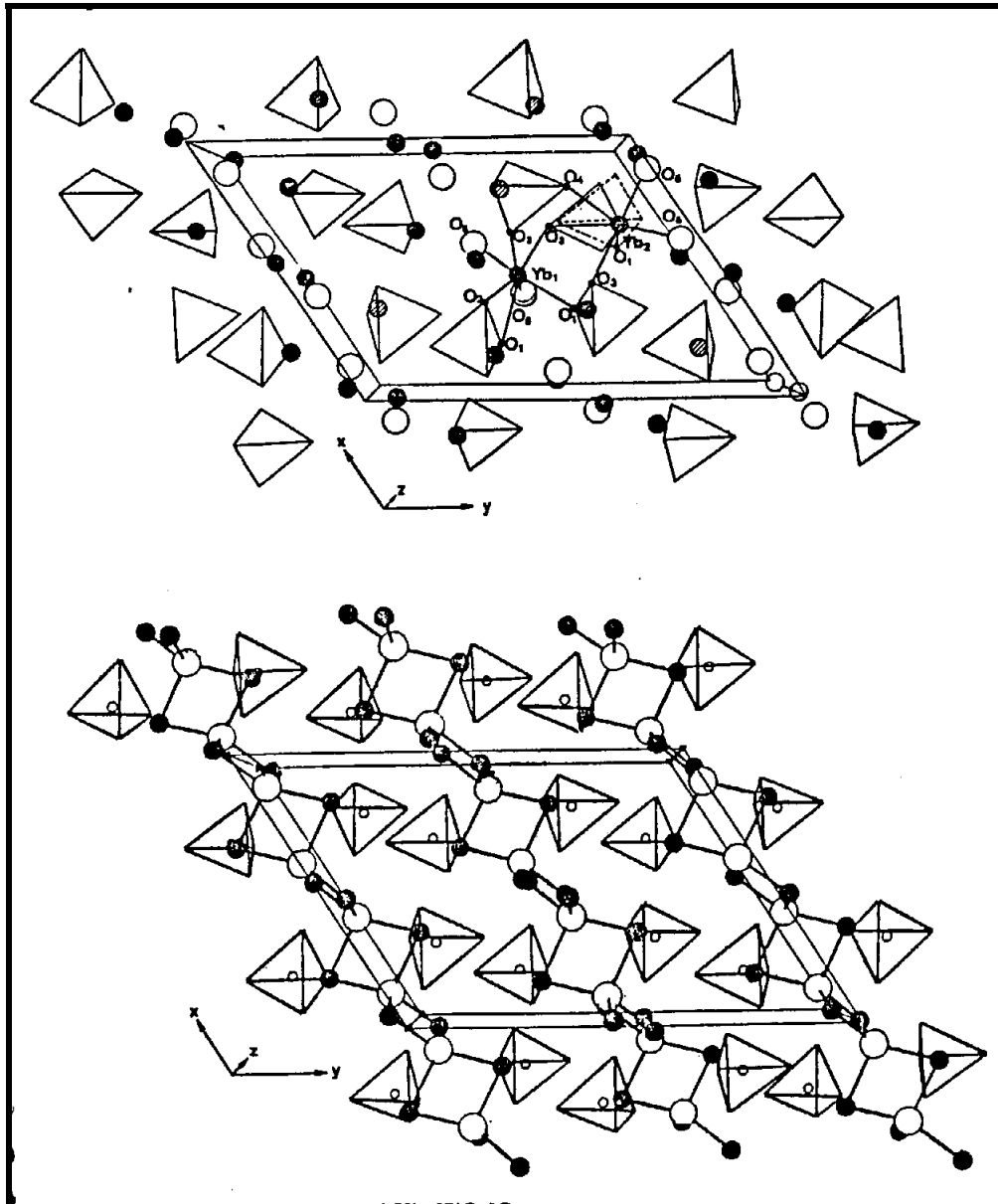


Figura III. 6: Estrutura cristalina do $\text{Yb}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ Tipo B. Adaptada de FELSCHE, 1973.

III.1.2.3. Compostos do tipo oxi-ortossilicatos $7\text{TR}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$.

A série completa de compostos do tipo $(\text{TR}_{3,33} \square_{0,67}) \text{TR}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ e $\text{MTR}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ isoestruturais a apatita é bem conhecida, com os íons terras-raras variando do La ao Lu. Outras apatitas com mistura de cátions do tipo $\text{M}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (M = Ba, Sr, Ca, Mg, Pb,

Cd, Mn) foram obtidas para alguns elementos terras-raras e dependem fundamentalmente do tamanho do cátion divalente "M" substituído.

As apatitas apresentam um tipo de estrutura que está sujeita a ambas substituições; catiônica e aniônica. Portanto, se por um lado, este tipo de estrutura apresenta larga possibilidade de modificações iônicas e a preparação de diferentes compostos, por outro lado, torna-se difícil trabalhar com esses compostos por apresentarem estequiometria bastante complicada. Os compostos binários do tipo $7\text{TR}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ cristalizam-se com estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$, isoestrutural a apatita. Considerando as posições dos átomos na cela unitária, a natureza dessa estrutura pode ser melhor descrita pela fórmula: $(\text{TR}_{3,33} \square_{0,67})\text{TR}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Existem dois diferentes sítios ocupados pelos íons TR com diferentes números de coordenação, IX : $(\text{TR}_{3,33} \square_{0,67})$ e VII (TR_6) respectivamente. As principais características estruturais podem ser melhor visualizadas na Figura III.7 e Figura III.8, as quais foram baseadas em dados para o gadolínio. A estrutura refinada apresentou dados residuais, "R", igual a 6,5% e as dimensões de cela, $a=9,431 \text{ \AA}$ e $c=6,873 \text{ \AA}$.

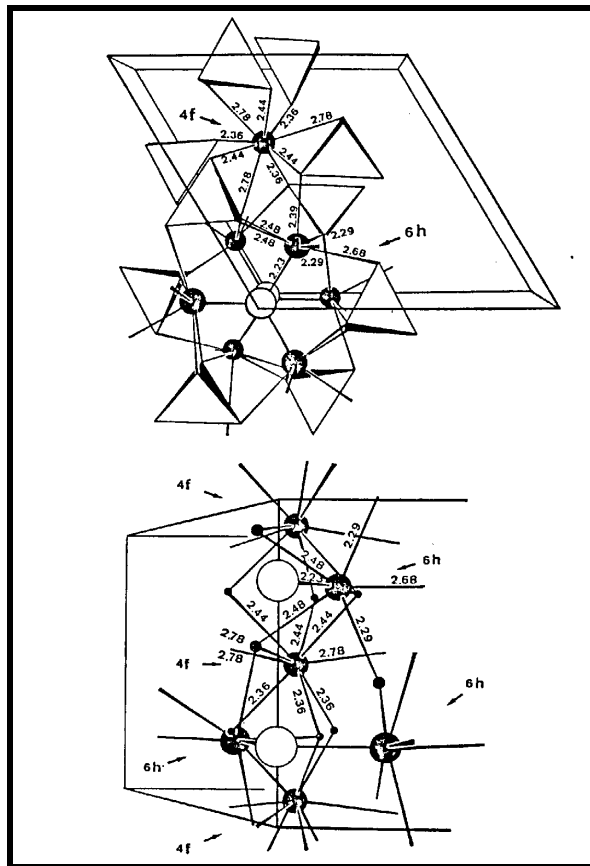


Figura III. 7: Perspectiva da estrutura de silicatos de terras-raras do tipo oxapatita $(\text{TR}_{3,33} \square_{0,67})\text{TR}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ na direção [001] e [100] respectivamente. As bolas pretas representam íons de terras-raras em posições especiais 4f e 6h, as bolas brancas representam os átomos de oxigênios do grupo oxi. Adaptado de FELSCHE, 1973.

Os átomos de Gd(2) ocupam 1/3 das posições 4f, portanto 2/3 dos espaços catiônicos por cela unitária, e podem ser considerados estatisticamente distribuídos nos sítios 4f. Esta posição especial é circundada por nove oxigênios, ligados ao silício, com distância média de ligação Gd(2)-O de 2,53 Å. O átomos de Gadolínio(1), situados na posição 6h, apresentam número de coordenação sete, e a distância média de ligação Gd(1)-O é de 2,41 Å.

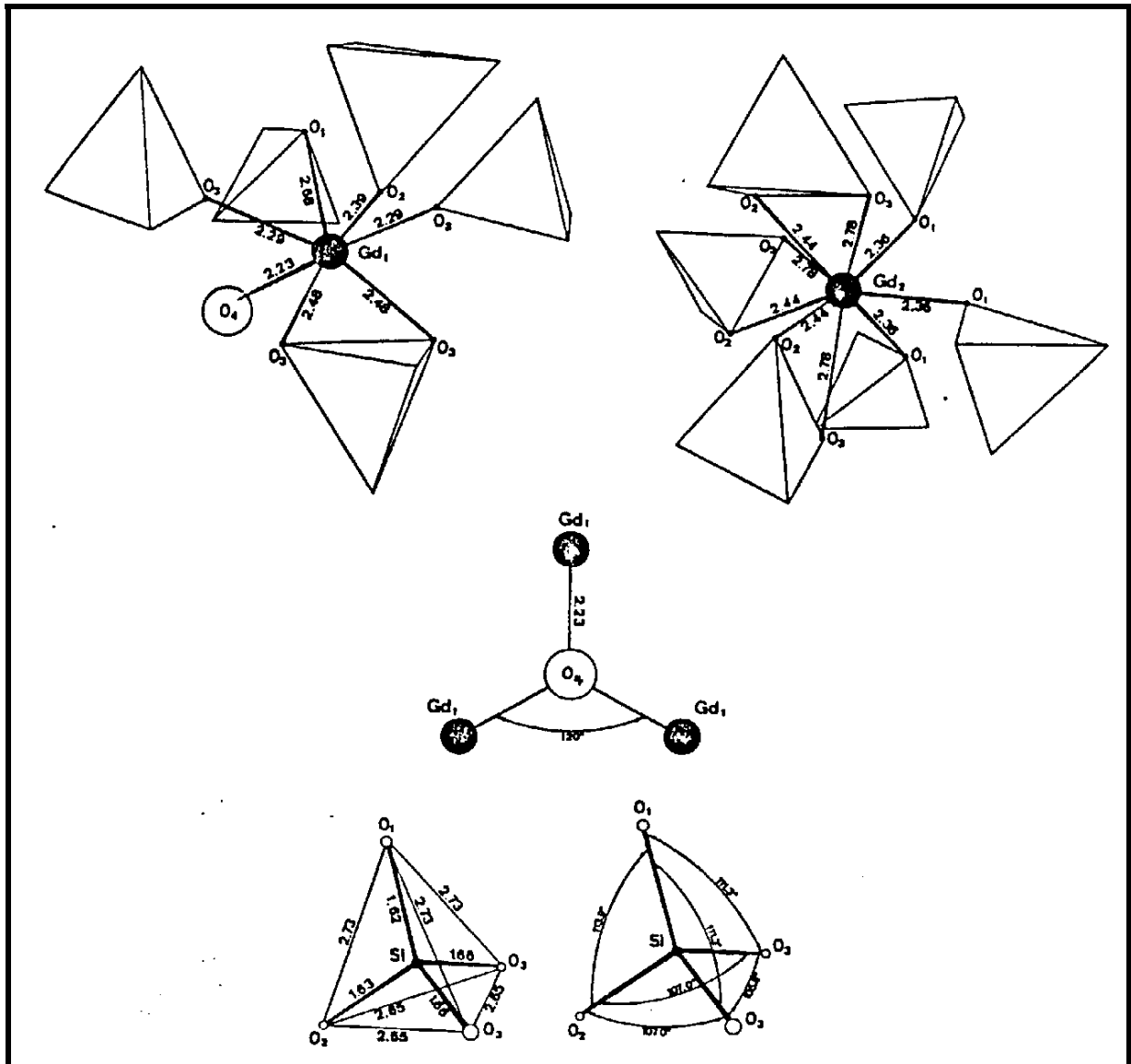


Figura III. 8: Coordenação oxigênio-cátion no silicato tipo oxiapatita $(\text{TR}_{3,33}\square_{0,67})\text{TR}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Adaptado de FELSCHE, 1973.

III.1.2.4. Estruturas contendo grupos Si_2O_7 isolados.

Esses compostos apresentam grande polimorfismo com transições de fase entre 1300°C a 1500°C . Sete formas polimórficas foram observadas e, todas elas, com exceção do $\text{TR}_4(\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{Si}_2\text{O}_7)$ que ocorre com os íons TR de tamanho médio, são do tipo $\text{TR}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$.

O polimorfismo dos dissilicatos binários e dados cristalinos para uma série de formas polimórficas englobando os sete tipos de estruturas já observadas, estão esquematicamente mostradas nas Figuras III.9 e os dados cristalinos para 30 compostos polimórficos investigados estão na Tabela III.2.

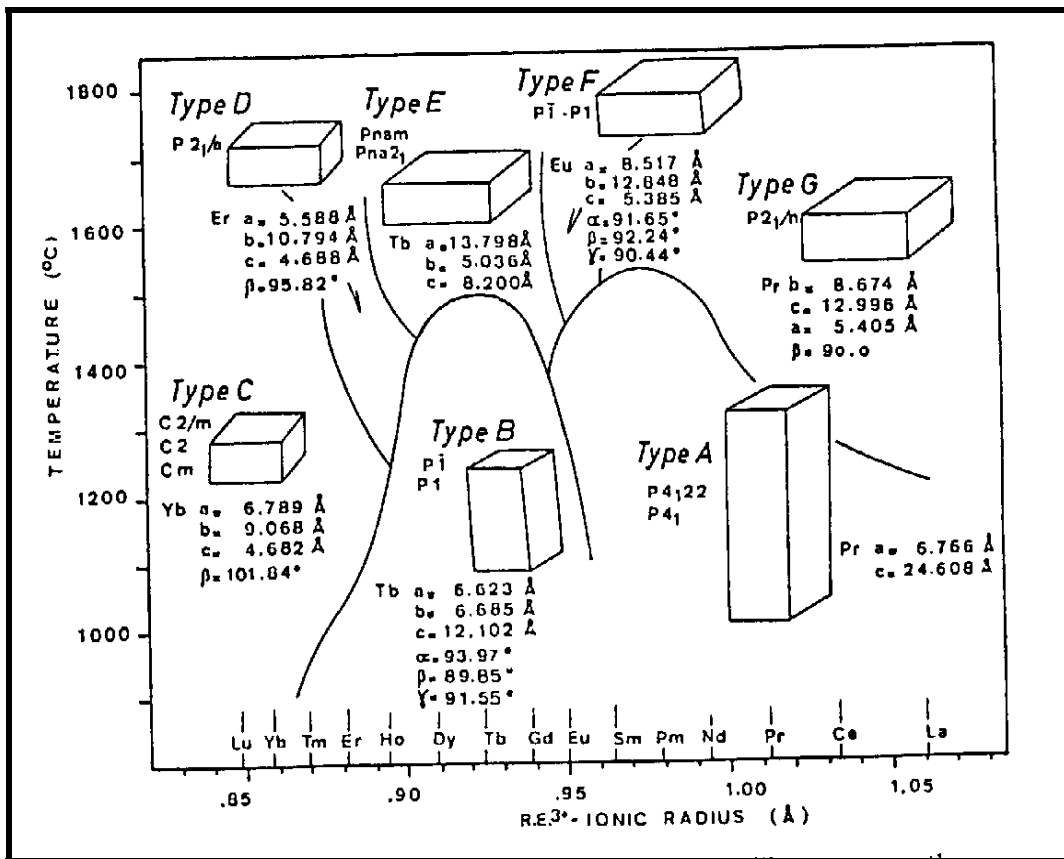


Figura III. 9: Dados cristalinos das estruturas dos tipos A a G dos compostos dissilicatos de terras-raras (FELSCHÉ, 1973).

Seguindo a nomenclatura das formas polimórficas dos sesquióxidos de terras raras, os diferentes tipos de estrutura dos dissilicatos foram designados por letras maiúsculas: A,B,C,D,F,G. Sua correlação pode ser feita utilizando-se a Tabela III.2.

Tabela III. 2: Dimensões de cela e densidade das formas polimórficas dos dissilicatos de terras-raras (FELSCHE, 1973).

Tipo A - Sistema Tetragonal - $P4_122 - P4_1$					
	$La_2Si_2O_7$	$Pr_2Si_2O_7$	$Nd_2Si_2O_7$	$Sm_2Si_2O_7$	$Eu_2Si_2O_7$
a (Å)	6,7945	6,7657	6,7405	6,6933	6,6727
b(Å)	24,871	24,608	24,524	24,384	24,383
V(Å ³)	1148,1	1126,4	1114,3	1092,4	1083,6
Z	8	8	8	8	8
Tipo B - Sistema Triclínico - $\bar{P}1, P1$					
	$Eu_2Si_2O_7$	$Gd_2Si_2O_7$	$Tb_2Si_2O_7$	$Dy_2Si_2O_7$	$Er_2Si_2O_7$
a (Å)	6,716	6,624	6,623	6,639	6,583
b(Å)	6,762	6,679	6,684	6,691	6,609
c(Å)	12,321	12,132	12,101	12,152	12,000
V	557,7	535,2	534,4	538,2	520,3
Z	4	4	4	4	4
Tipo C - Sistema Monoclínico - $C2/m, C2, Cm$					
	$Ho_2Si_2O_7$	$Er_2Si_2O_7$	$Tm_2Si_2O_7$	$Yb_2Si_2O_7$	$Lu_2Si_2O_7$
a (Å)	6,875	6,841	6,818	6,789	6,760
b(Å)	9,184	9,135	9,104	9,067	9,051
c(Å)	4,697	4,694	4,679	4,681	4,685
V(Å ³)	290,5	287,3	284,4	282,1	280,6
Z	2	2	2	2	2
Tipo D- Sistema Monoclínico - $P2_1/a$			Tipo F- Sistema Triclínico- $\bar{P}1, P1$		
	$Ho_2Si_2O_7$	$Er_2Si_2O_7$	$Sm_2Si_2O_7$	$Eu_2Si_2O_7$	
a (Å)	5,957	5,88	8,513	8,517	
b(Å)	10,842	10,793	12,867	12,848	
c(Å)	4,696	4,689	5,374	5,85	
V(Å ³)	283,6	281,4	588,2	588,56	
Z	2	2	4	4	
Tipo E- Sistema ortorrômbico - $Pnam, Pna2_1$					
	$Eu_2Si_2O_7$	$Gd_2Si_2O_7$	$Tb_2Si_2O_7$	$Dy_2Si_2O_7$	$Ho_2Si_2O_7$
a (Å)	13,9142	13,8665	13,797	13,727	13,7934
b(Å)	5,0553	5,0532	5,036	5,0303	5,0371
c(Å)	8,3486	8,3008	8,200	8,2050	8,2524
V(Å ³)	587,25	581,64	573,35	566,58	573,36
Z	4	4	4	4	4
Tipo G - Sistema Pseudo-ortorrômbico- $P2_1/n$					
	$La_2Si_2O_7$	$Ce_2Si_2O_7$	$Pr_2Si_2O_7$	$Nd_2Si_2O_7$	$Sm_2Si_2O_7$
a (Å)	8,794	8,722	8,674	8,630	8,564
b(Å)	13,201	13,056	12,996	12,945	12,855
c(Å)	5,409	5,401	5,405	5,391	5,383
V(Å ³)	627,95	615,09	609,40	602,37	592,61
Z	4	4	4	4	4

III.1.2.5. Métodos de Preparação

Diversos métodos são empregados na preparação de silicatos de terras-raras os quais são utilizados em diferentes tipos de dispositivos em função de sua aplicação. Observa-se que os sistemas particulados geralmente são preparados por reações no estado sólido. Para a obtenção de filmes finos utiliza-se as técnicas de decomposição metalorgânica (MOD) e deposição por "sputtering" (LIU, et al., 2000, e OUYANG, et al., 1996). A preparação de compactos é feita por tratamentos térmicos (CAMARGO, et al., 2000) e monocristais são obtidos pelo método Czochralski (BRANDLE, et al., 1986 e, SHOUDU, et al., 1999). A Figura III.10 apresenta um resumo dos diferentes tipos de dispositivos.

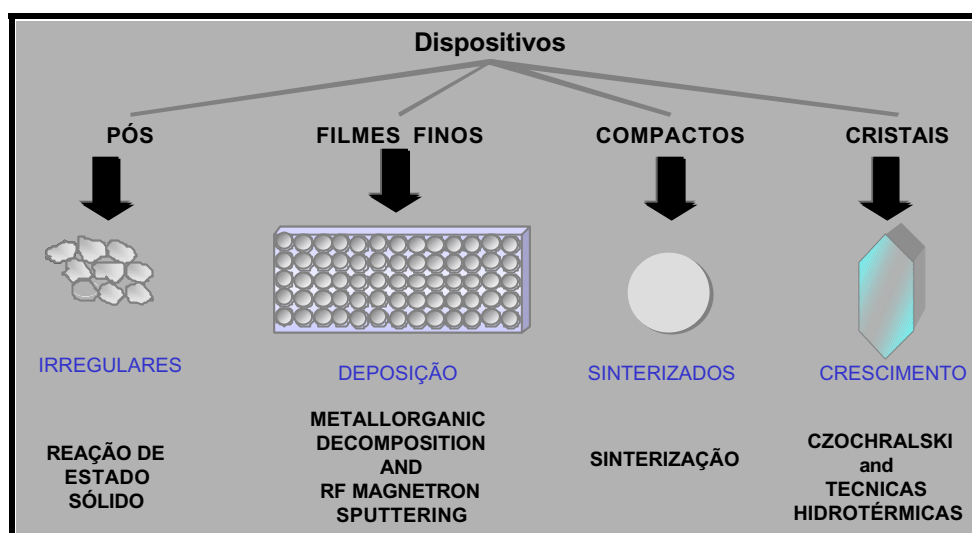


Figura III. 10: Diferentes sistemas de silicatos de terras-raras usados na preparação de dispositivos específicos.

O grupo de Materiais Luminescentes do Instituto de Química vem estudando a obtenção destes silicatos e, também, de seus precursores (SIMONETI, 1992; SIMONETI, 1996; CAMARGO, 2000 e FERRACIN, 1991). Óxido de gadolínio dopado com európio com partículas esféricas é preparado por precipitação homogênea (PIRES, 2001) e o óxido de silício vem sendo preparado utilizando-se silicato de sódio, vidro líquido, através de precipitação convencional (MARTINES, 1993; MARTINES, 1996 E PECORARO, 1995) e, também, por microemulsão inversa obtendo-se partículas na forma esférica e oca (JAFELICCI, et al., 1999). Compactos vem sendo preparados na forma de pastilha através

do processo de sinterização (FLOR, 2001). Neste trabalho, utilizou-se a matriz macroporosa de sílica como suporte e como reagente na obtenção de silicatos de gadolínio na forma de compactos por reação de estado sólido.

III.2. Objetivos.

III.2.1. Preparar silicatos de gadolínio dopados com európio(III) e (II) na superfície da matriz porosa a partir de tratamentos térmicos com atmosferas controladas.

III.2.2. Caracterizar os materiais integrados obtidos principalmente por espectroscopia de luminescência, por difratometria de raios X e, por microscopia eletrônica.

III.3. Parte experimental.

III.3.1. Precipitação do hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio a 5%.

Hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio(III) foi preparado via precipitação homogênea à 80°C utilizando-se soluções de uréia (1 mol.L⁻¹) cloreto de gadolínio (0,0112 mol.L⁻¹) e cloreto de európio (0,00515 mol.L⁻¹). O precipitado obtido foi filtrado à pressão reduzida em funil de Buchner com membranas de 0,2 µm de poro, lavados com água desionizada para a eliminação do excesso de cloreto (teste analítico com nitrato de prata) e, em seguida, foram armazenados em dessecadores com sílica gel.

III.3.2. Preparação de silicatos de gadolínio dopados com európio na superfície da matriz porosa.

Inicialmente preparou-se uma suspensão aquosa contendo 0,03 g de hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio (5%). Partículas deste precursor foram impregnadas na superfície da matriz por filtração à pressão reduzida. Nesta impregnação a matriz atuou como membrana retendo as partículas de hidroxicarbonato de gadolínio nos poros. A massa do precursor impregnado foi controlada pela pesagem da matriz antes e após a impregnação e secagem. Após a impregnação duas amostras da matriz contendo o precursor foram tratadas termicamente em cadinho de platina sob fluxo de nitrogênio seco a 750°C por 4 horas para a formação do óxido de gadolínio dopado com európio. Subseqüentemente, as matrizes contendo agora o óxido de gadolínio dopado com európio foram tratadas termicamente a 1450°C por 45 horas sob fluxo de nitrogênio seco. Estas reações ocorreram utilizando cadinho de platina e cadinho de grafite, respectivamente. A

utilização do cadinho de grafite foi realizada para a formação de CO *in situ* promovendo-se assim uma atmosfera redutora, para a redução de európio(III) a európio(II).

III.3.3. Caracterização.

III.3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A matriz contendo óxido de gadolínio foi cortada em forma de discos e verificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL-JSM-T330A. A amostra foi fixada em suportes de alumínio e recoberta por ouro, depositado por “*sputtering*”, através de um metalizador (BAL-TEC-SCD 050).

III.3.3.2. Difractometria de raios X (DRX).

As matrizes contendo óxido de gadolínio na superfície foram caracterizadas por difratometria de raios X (difratômetro SIEMENS D5000), utilizando-se radiação do cobre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) com monocromador curvo de grafite e velocidade de varredura de $0,020^\circ/3$ segundos em 2θ .

III.3.3.3. Espectroscopia de luminescência.

Os espectros de excitação das amostras foram obtidos com correções para a lâmpada e para os monocromadores de excitação, utilizando-se o modo S/R (sinal da amostra "S" dividido pelo sinal da referência "R"). Os espectros de emissão das amostras foram obtidos utilizando o modo S/R e corrigidos segundo o detetor pelo Mcorrect. Os espectros foram obtidos utilizando-se o espectrofluorímetro Spex F212L (DM3000F) com lâmpada de xenônio contínua de 450 W e fotomultiplicadora Hamamatsu R928. As fendas de emissão e excitação foram ajustadas de acordo com o espectro a ser obtido.

As curvas de decaimento foram obtidas utilizando-se o Fosforímetro 1934 acoplado ao espectrofluorímetro, equipado com lâmpada pulsada de xenônio EG&GFX-265 (componente principal do pulso da lâmpada de $3 \mu\text{s}$). Os decaimentos foram obtidos para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do európio(III) com atraso de 0,04 ms após o flash, janela de 0,5 ms, incremento de 0,001 ms, tempo entre flashes de 0,04 s e número de flashes igual a 30. As curvas obtidas foram ajustadas segundo equações de decaimento exponencial utilizando-se o programa Origin 5.0.

III.4. Resultados e discussão.

III.4.1. Sistema matriz - Hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio(III).

O hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio(III) foi caracterizado inicialmente por difratometria de raios X apresentado-se não cristalino. A espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figura III.11) revelou bandas atribuídas principalmente ao grupo carbonato com simetria C_{2v} . A Tabela III.3 apresenta as atribuições para as bandas baseadas nos trabalhos de NAKAMOTO, 1986; GATEHOUSE, 1958; LUTZ, et. al., 1988.

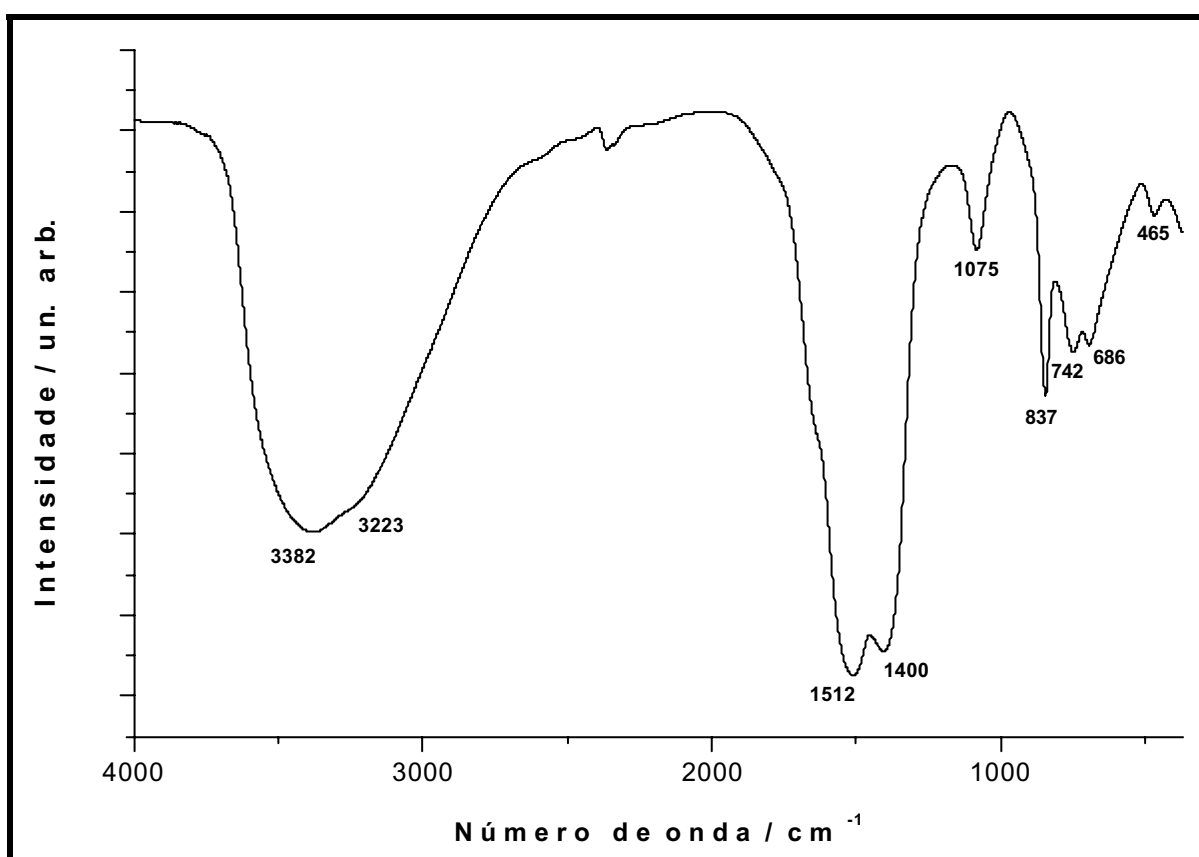
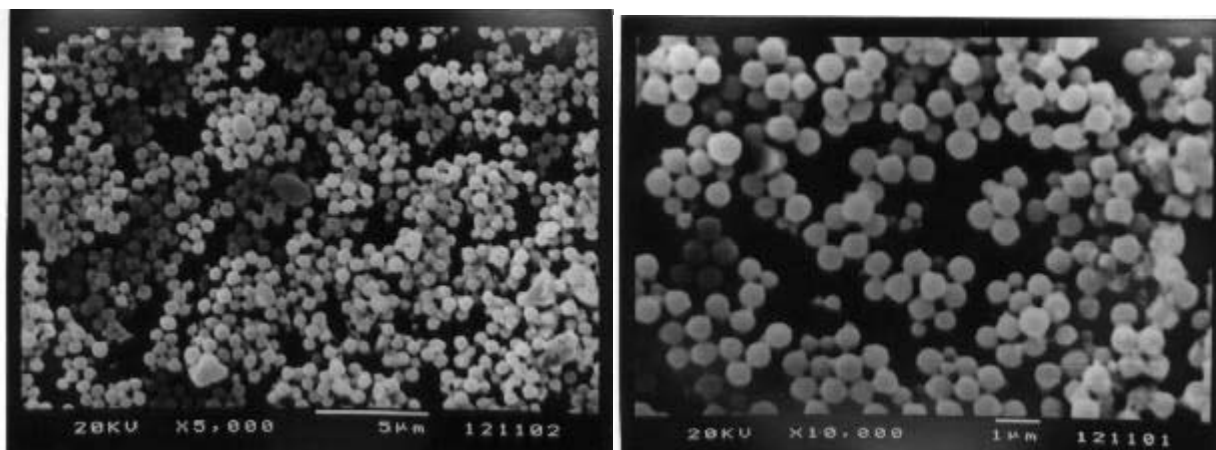


Figura III. 11: Espectro de infravermelho do hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio(III).

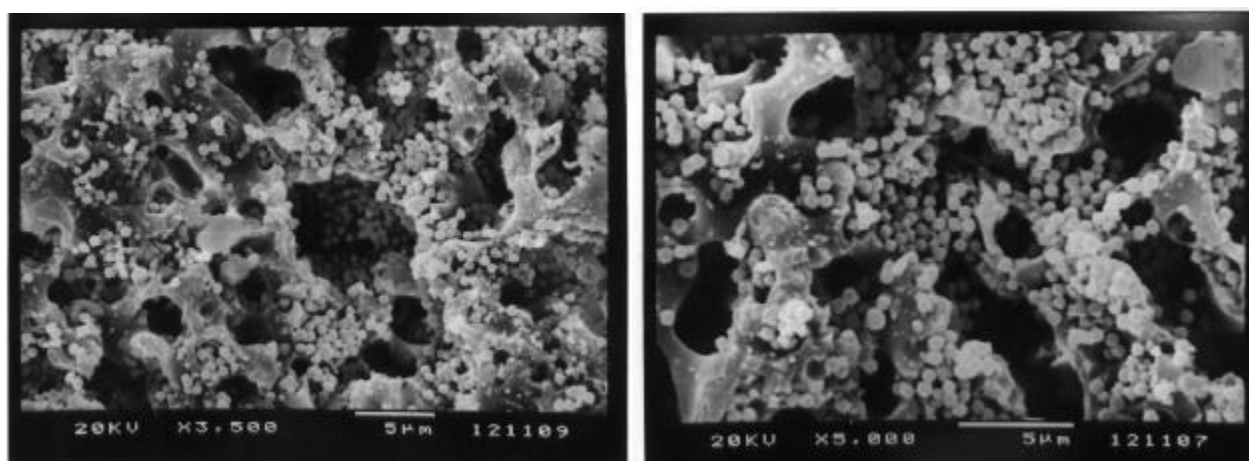
Tabela III. 3: Atribuições das bandas observadas no IV do hidroxicarbonato de gadolínio

Atribuição	Número de onda / cm^{-1}
v OH	3382
v HOH	3223
ν_{as} (OCO)	1512
ν_s (OCO)	1400
v (CO)	1075
Rock não planar (OCO)	837
δ (OCO)	742

As partículas de hidroxicarbonato precipitadas e inseridas na matriz (Figura III.12) possuem forma esférica com estreita distribuição de tamanho.



(a)



(b)

Figura III. 12: Hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio(III), (a) partículas e, (b) inseridas na matriz via filtração à pressão reduzida.

As partículas inseridas nos poros da matriz foram caracterizadas por difratometria de raios X. A matriz contendo partículas de hidroxicarbonato apresentou um difratograma padrão para amostras não-cristalinas, concordando com a difração das partículas de hidroxicarbonato de gadolínio precipitadas fora da matriz.

O espectro de excitação da matriz contendo o hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio (Figura III.13) apresentou linhas atribuídas as transições internas f-f do gadolínio em 275 nm e, também, em 308, 313 e 320 nm correspondente as transições $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ e $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$, respectivamente. As transições atribuídas ao gadolínio ocorrem devido a

transferência de energia do gadolínio para o európio, já que para a obtenção dos espectros de excitação o comprimento de onda de emissão foi fixado na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon európio. Verifica-se também linhas de excitação atribuídas as transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ respectivamente ao európio(III). Observa-se ainda que a transição situada em 275 nm, atribuída ao gadolínio, esta sobre uma banda relativamente larga, que por sua vez pode ser atribuída a transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$.

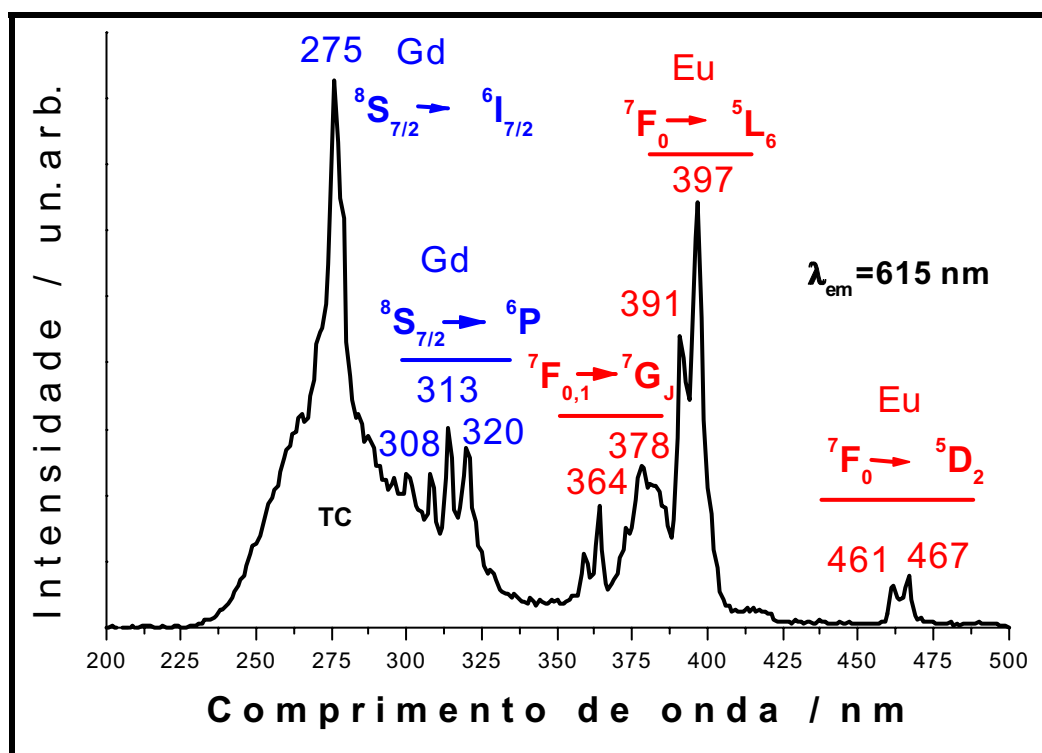


Figura III. 13: Espectro de excitação da matriz contendo hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio(III), com comprimento de onda de emissão fixado em 615 nm.

Verifica-se maior intensidade no espectro obtido com excitação em 275 nm, comprovando a transferência de energia entre os íons gadolínio e európio e também a transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$. Esta maior intensidade ocorre em função da banda de transferência de carga na excitação se tratar de uma transição permitida com transferência ao íon ativador e, ainda, devido a alta quantidade de íons gadolínio no composto. Portanto, há maior "absorção" em 275 nm de que em 397 nm levando assim à maior intensidade de emissão.

O espectro de emissão da matriz contendo o hidroxicarbonato (Figura III.14) apresenta linhas características do íon európio com maior intensidade para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ indicando que o íon európio situa-se em um sítio de simetria sem centro de inversão.

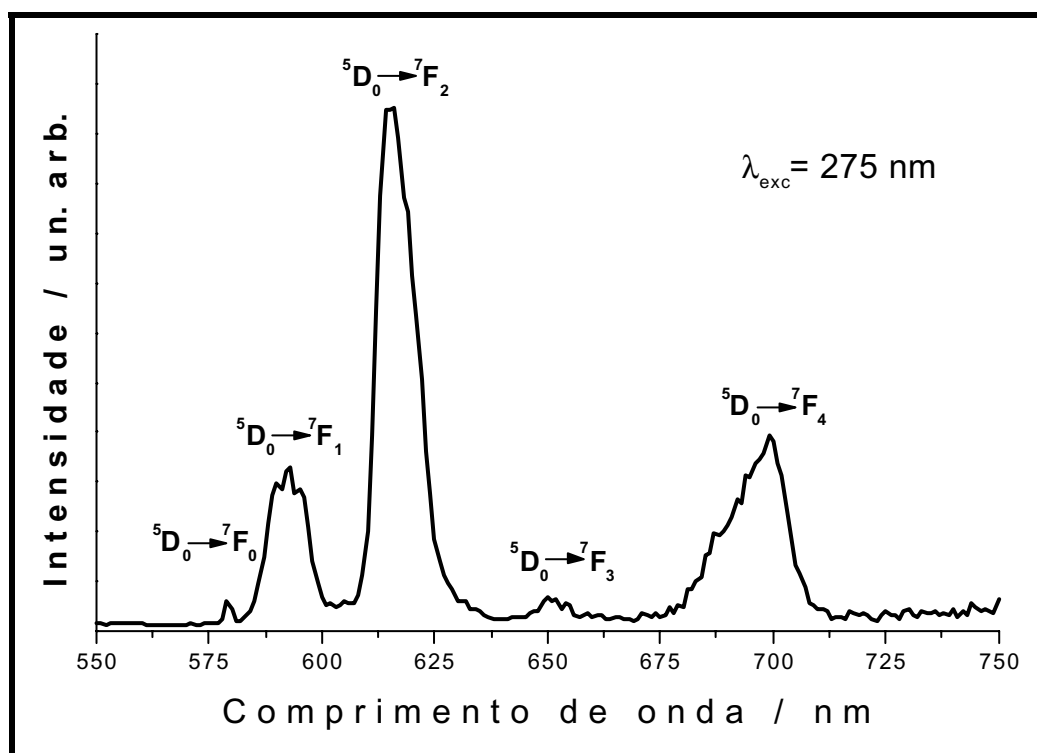


Figura III. 14: Espectro de emissão da matriz contendo hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio(III) com excitação em 275 nm.

A curva de decaimento de emissão obtida à temperatura ambiente (Figura III.15) foi ajustada com uma função de decaimento exponencial de primeira ordem indicando a que apenas um sítio de simetria contribui para a medida do tempo de vida de emissão do estado 5D_0 . O tempo de vida de emissão obtido é de 0,47 ms.

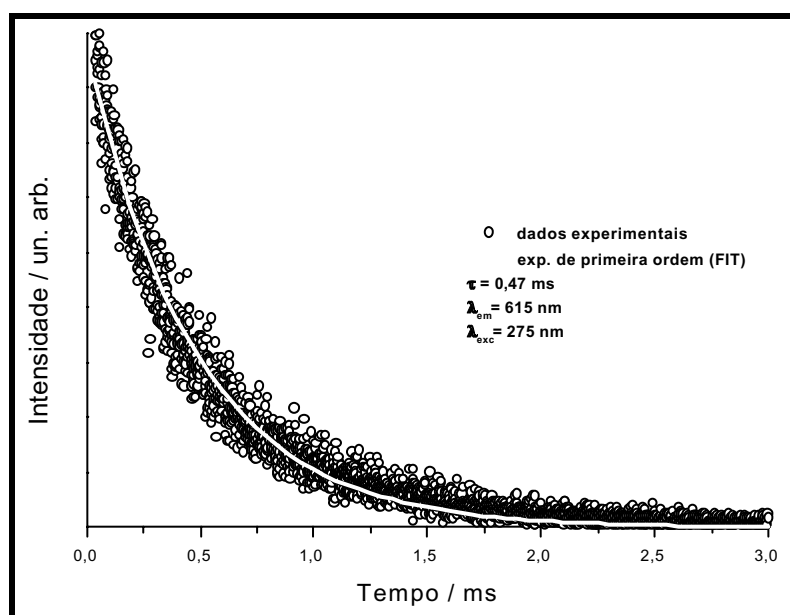


Figura III. 15: Curva de decaimento de emissão da matriz contendo hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio(III).

III.4.2. Sistema matriz - óxido de gadolínio dopado com európio(III).

Após a impregnação e a termodecomposição a 750°C/4 horas do hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio(III) a superfície da matriz apresentou a formação do óxido de gadolínio, com sistema cristalino cúbico, pertencente ao grupo espacial Ia3 com $a=10,813 \text{ \AA}$ (Figura III.16). As partículas de óxido de gadolínio obtidas após a termodecomposição do precursor mantiveram a forma esférica evidenciando a transformação topotática (Figura III.17). Considerando-se que em reações de estado sólido a sílica apresenta baixa mobilidade (ROPP, 1991), espera-se que o óxido de gadolínio se difunda na superfície da matriz reagindo com a sílica formando assim o oxi-ortossilicato de gadolínio dopado com európio(III).

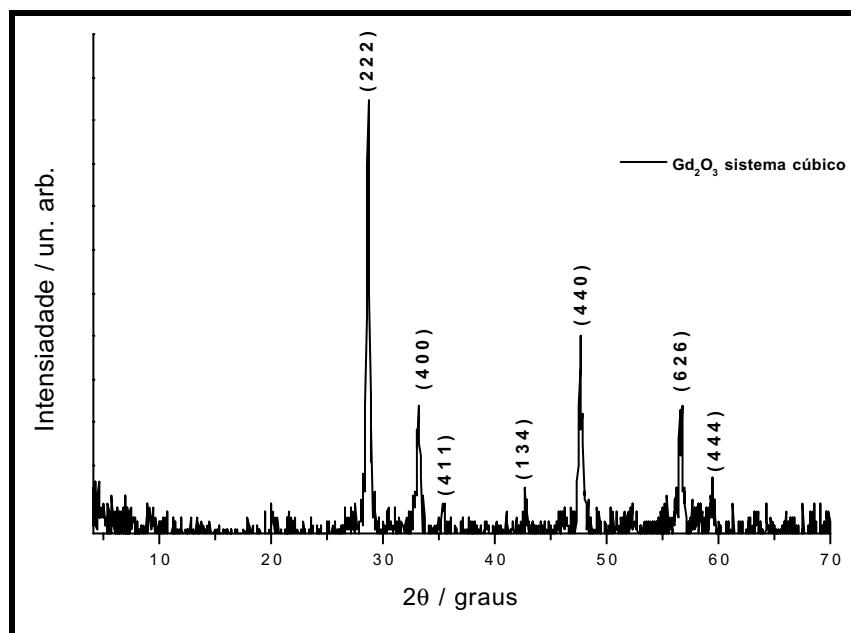


Figura III. 16: Difratoograma de raios X da matriz contendo partículas de $Gd_2O_3:Eu$ sistema cúbico PDF: 43-1014.

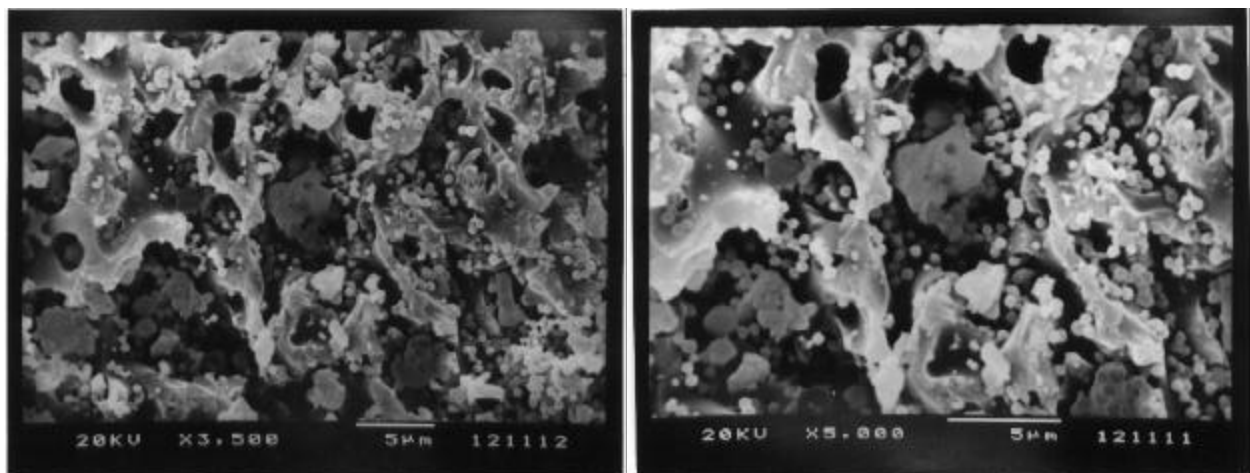


Figura III. 17: Partículas de óxido de gadolínio dopado com európio(III) inseridas na matriz porosa de sílica.

O espectro de excitação da matriz contendo óxido de gadolínio dopado com európio(III) (Figura III.18) apresentou uma banda larga em 270 nm característica de transferência de carga oxigênio-európio, O-Eu, linhas atribuídas as transições internas f-f do gadolínio em 275 e 279 nm e, também, em 306 e 313 nm correspondente as transições $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{7/2}$, $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$, respectivamente, as quais ocorrem devido a transferência de energia do íon gadolínio para o íon európio e as transições $^7F \rightarrow ^5L_6$, $^7F \rightarrow ^5D_3$ e $^7F \rightarrow ^5D_2$ atribuídas ao európio(III). Este espectro não foi corrigido segundo a intensidade da lâmpada e, por isso, observa-se a baixa intensidade da banda de transferência de carga situada em 270 nm. Quando corrigido a banda de transferencia de carga apresenta-se muito mais intensa que as linhas de excitação do íon európio(III).

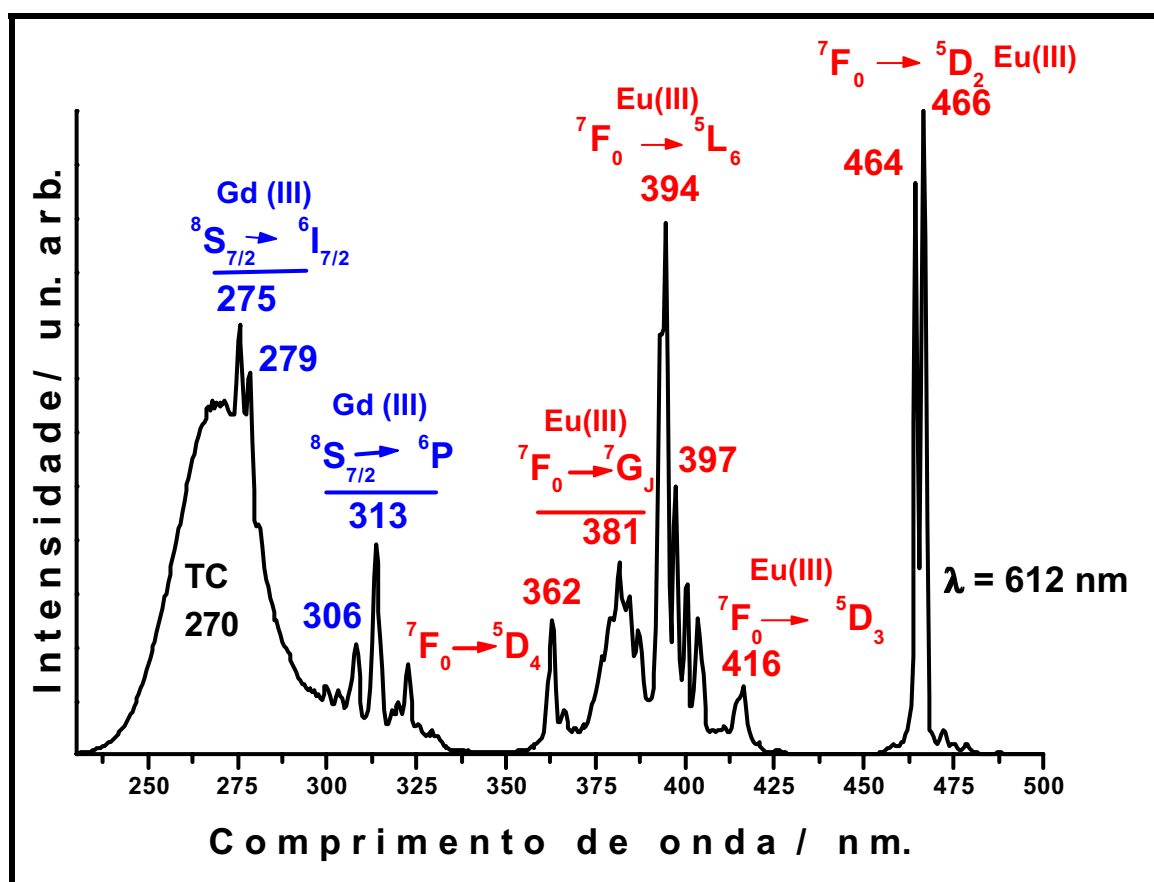


Figura III. 18: Espectro de excitação à temperatura ambiente da matriz contendo óxido de gadolínio dopado com 5% de európio(III) com emissão fixada em 614 nm. Não corrigido segundo a lâmpada.

O espectro de emissão da matriz contendo o óxido de gadolínio (Figura III.19) apresentou linhas finas atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,3,4}$.

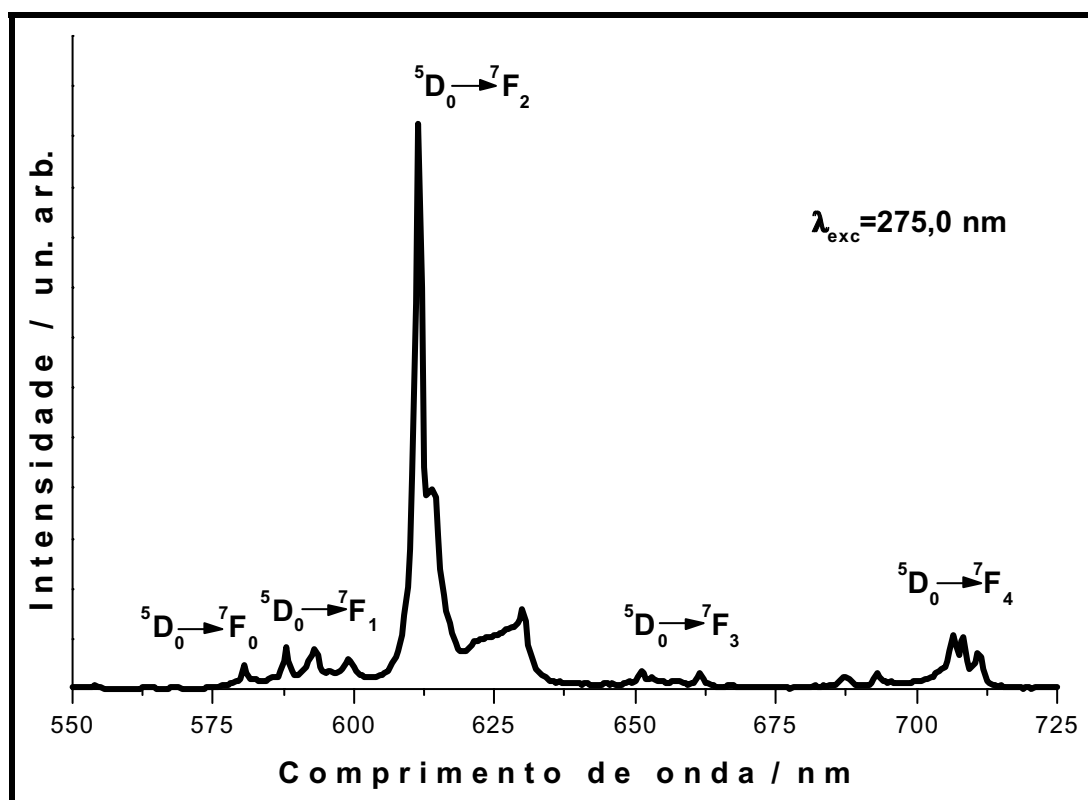


Figura III. 19: Espectro de emissão da matriz contendo óxido de gadolínio dopado com 5% de európio(III) com excitação em 275 nm.

O óxido de gadolínio cúbico apresenta dois sítios cristalográficos que podem ser ocupados pelo íon európio, S_6 (C_{3i}) e C_2 . Vários estudos indicam que a substituição do íon terra-rara pelo íon európio neste sistema se dá de forma aleatória (FOREST, et al., 1971). As distâncias de ligação Eu-O no sítio S_6 são iguais. O sítio C_2 pode ser dividido em três grupos com as mesmas distâncias de ligação Eu-O, sendo que, os dois sítios possuem a mesma a distância média de ligação Eu-O (FOREST, et al., 1971). O espectro de emissão apresenta alta intensidade para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ característico da presença do íon európio(III) em um sítio sem centro de inversão. A possibilidade de transferência de energia entre os íons Eu^{3+} que ocupam o sítio com centro de inversão (S_6) para aqueles que ocupam o sítio sem centro de inversão (C_2) (BLASSE, et al.; 1987) e a existência da maior quantidade de sítios de simetria C_2 ($3C_2:1S_6$), contribuem para as características do espectro observado.

A curva de decaimento de emissão (Figura III.20) foi ajustada a um decaimento exponencial de segunda ordem com tempos de vida de emissão de 1,25 ms e 0,45 ms. No trabalho de Pires, 2001, o tempo de vida do estado 5D_0 , medido na mesmas condições experimentais, para o íon európio(III) a 5% no óxido de gadolínio cúbico foi de 2,2 ms. O

ajuste da curva de decaimento a uma exponencial de segunda ordem e tempos de vida menores indicam que o óxido de gadolínio deve estar interagindo com os grupos silanóis da superfície da matriz porosa, originando diferentes ambientes químicos. A diminuição do tempo de vida deve estar relacionado com o aumento de decaimentos não radiativos oriundo da interação entre este óxido e os grupos silanóis.

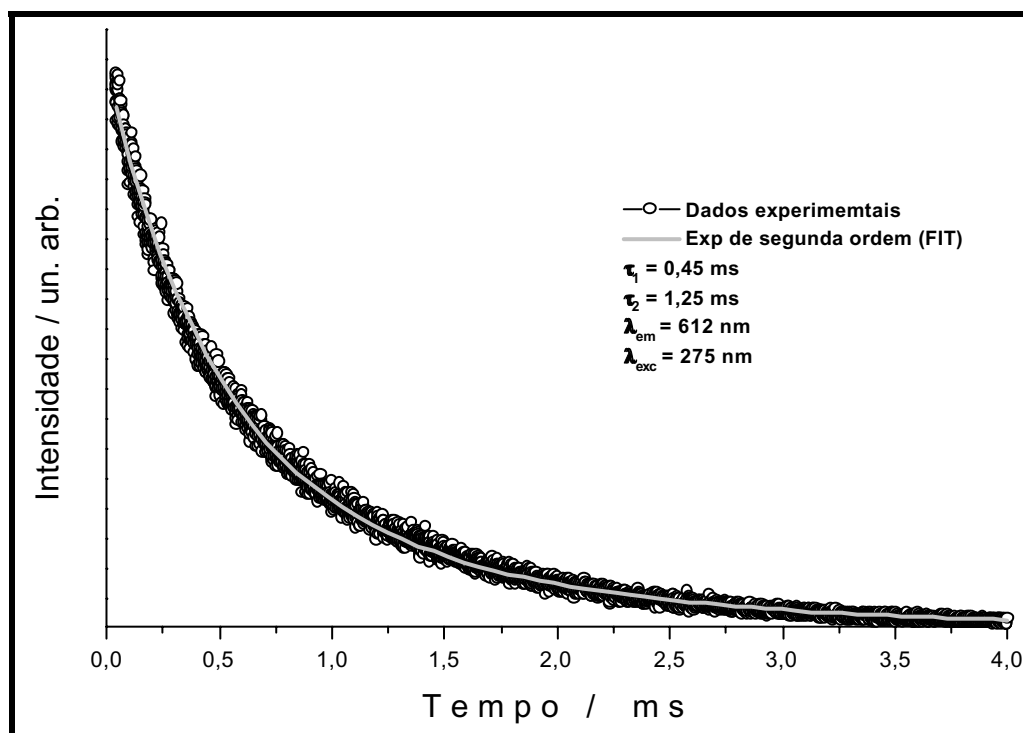


Figura III. 20: Curva de decaimento de emissão da matriz contendo óxido de gadolínio dopado com 5% de európio(III) monitorando-se a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com excitação em 275 nm.

III.4.3. Silicato de gadolínio dopado com európio(III)

Após a formação do óxido de gadolínio dopado, a matriz foi tratada termicamente à 1450°C por 45 horas sob fluxo de argônio seco a fim de se obter o oxi-ortossilicato de gadolínio. A amostra apresentou-se compacta após a reação, indicando a ocorrência da reação e de sinterização (Figura III. 21). Nota-se a ausência de partículas de óxido de gadolínio e dos poros da matriz.

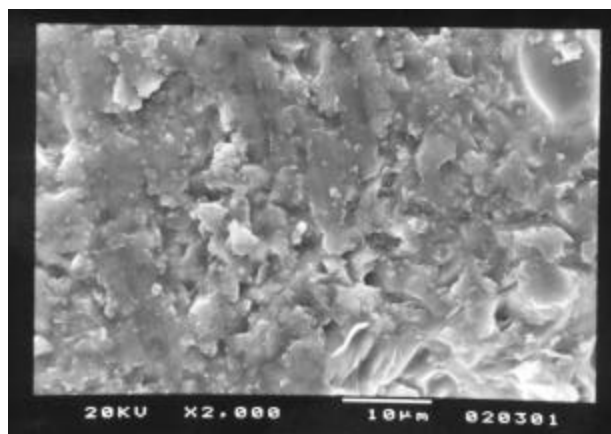


Figura III. 21: Micrografia do silicato de gadolínio dopado com európio(III).

Como verificado pela difratometria de raios X (Figura III.22) obteve-se uma mistura de fases, composta pelo oxi-ortossilicato de gadolínio, isomorfo à apatita, $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ e o dissilicato de gadolínio $Gd_2Si_2O_7$.

O oxi-ortossilicato $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ apresenta sistema cristalino hexagonal, grupo espacial $P6_3/m$ com $a = 9,4264\text{Å}$ e $c = 6,8444\text{Å}$. Considerando-se as posições dos átomos na cela unitária, a natureza dessa estrutura pode ser melhor descrita pela fórmula: $(TR_{3,33}\square_{0,67})TR_6(SiO_4)_6O_2$, na qual os íons $TR_{3,33}$ apresentam número de coordenação nove e os íons TR_6 apresentam-se heptacordenados (FELSCHE, 1973). Como a fórmula indica, existem dois diferentes sítios ocupados pelos íons terras-raras com diferentes números de coordenação, IX e VII, respectivamente e com distâncias médias de ligação TR-O de 2,53 Å e 2,41 Å, respectivamente.

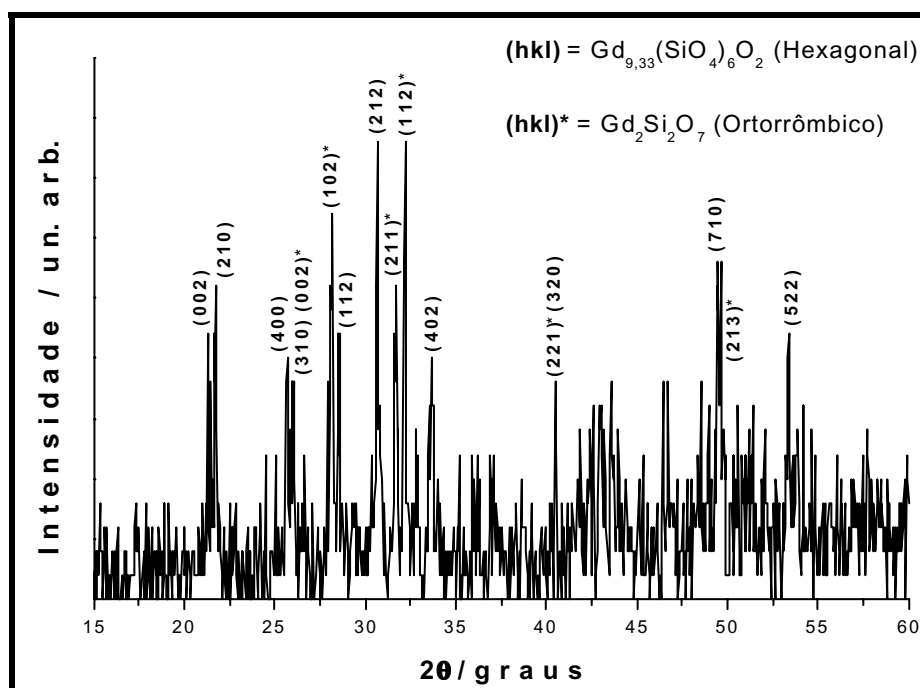


Figura III. 22: Difratoograma de raios X das fases de silicato de gadolínio dopados com európio formadas na superfície da matriz; fase ortorrômica, $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ JCPDS: 24-0065; fase hexagonal $\text{Gd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ JCPDS: 38-0283.

O dissilicato de gadolínio apresenta sistema cristalino ortorrômico, grupo espacial $\text{Pna}2_1$ com $a = 13,87 \text{ \AA}$; $b = 5,073 \text{ \AA}$; $c = 8,33 \text{ \AA}$ (Estrutura do Tipo E, Tabela III.2). Os íons terras-raras apresentam número de coordenação igual a sete e a distância média de ligação TR-O neste composto é de $2,40 \text{ \AA}$.

Os espectros de excitação da matriz (Figura III.23) contendo ambas as fases de silicato de gadolínio dopado com európio(III) foram obtidos fixando-se o comprimento de onda de emissão na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ detectada para cada fase nos espectros de emissão (Figura III.25). Observa-se pelos espectros, bandas largas em torno de 250 nm característica de transferência de carga oxigênio-európio, O-Eu. Para a fase de ortossilicato (hexagonal), a banda de transferência de carga esta deslocada para energias menores em relação ao dissilicato de gadolínio com estrutura ortorrômica. Nota-se neste espectro que as linhas atribuídas às transições internas f-f do gadolínio em 274 nm e 279 nm , atribuídas a transição $^8\text{S} \rightarrow ^6\text{I}_J$ e as linhas em 306 nm e 313 nm correspondente as transições $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$, estão inseridas dentro da banda de transferência de carga. A linha característica do európio atribuída a transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ em 393 nm também apresenta-se um pouco deslocada em relação a mesma linha na fase ortorrômica. O deslocamento da banda de transferência de carga para o visível (efeito nefelauxético) indica que na média a ligação Eu-O é mais covalente no oxi-ortossilicato, permitindo assim o deslocamento desta

banda para menores energias. A maior covalência esta correlacionada a presença do íon oxi na estrutura hexagonal com número de coordenação sete (Figura III.8). Neste caso, a distância de ligação O-Eu é de aproximadamente 2,23 Å, ou seja, bem menor que as distancias médias de ligação dos demais ligantes da primeira esfera de coordenação. As distâncias médias de ligação para os dois sítios cristalográficos do oxi-ortossilicato de gadolínio com sistema cristalino hexagonal são de 2,53 Å para o sítio de número de coordenação nove e de 2,40 Å para o sítio de número de coordenação sete (Figuras III.7 e III.8). Já o dissilicato de gadolínio com estrutura ortorrômbica apresenta dois sítios cristalográficos distintos com número de coordenação idênticos e igual a sete, sendo a distância média de ligação de 2,40 Å para os dois sítios (Figura III.24) (FELSCHE, 1973). Portanto, a presença do íon oxi deve-ser o responsável pelo efeito nefelauxético observado nos espectros de excitação quando comparado ao espectro do dissilicato de gadolínio.

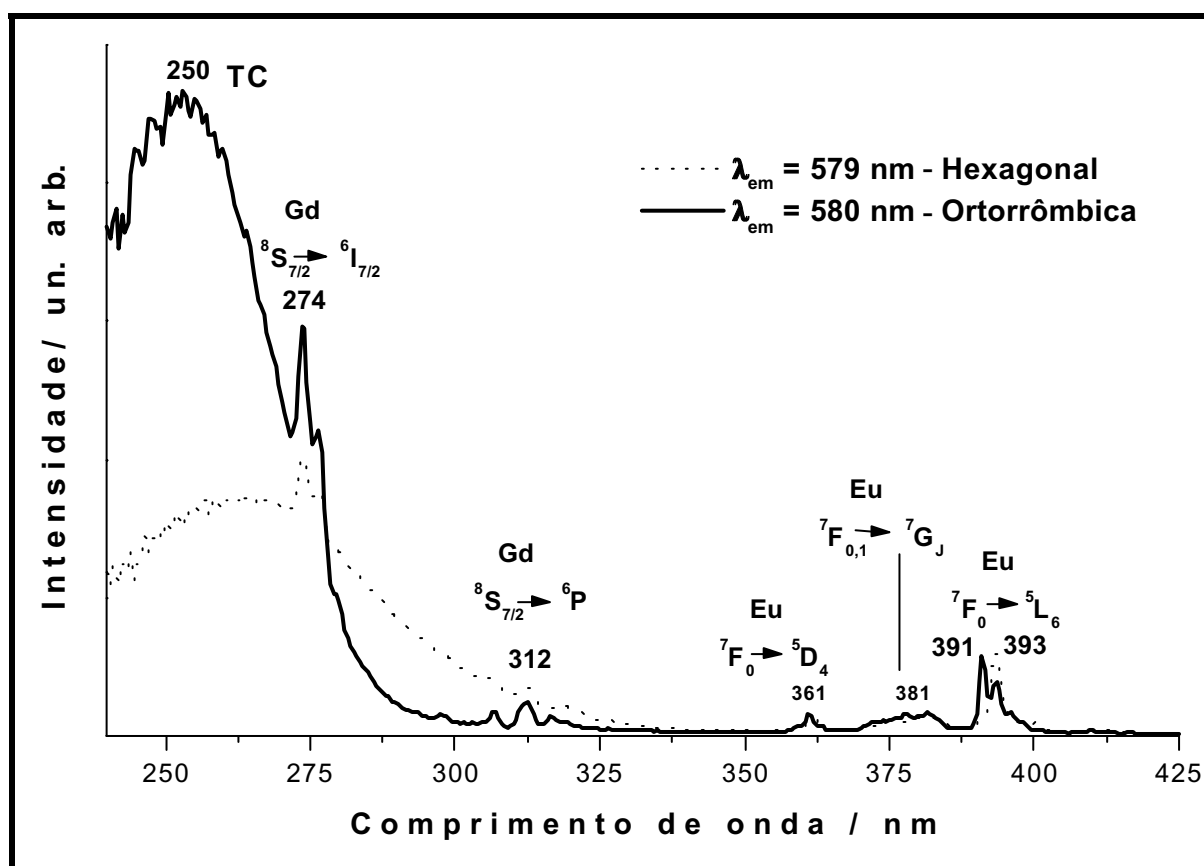


Figura III. 23: Espectros de excitação do silicato de gadolínio dopado com 5% de európio(III) formado na superfície da matriz com emissão fixada na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em 579 nm e 580 nm. Fendas de excitação e de emissão iguais a 0,5 mm e 0,2 mm, respectivamente.

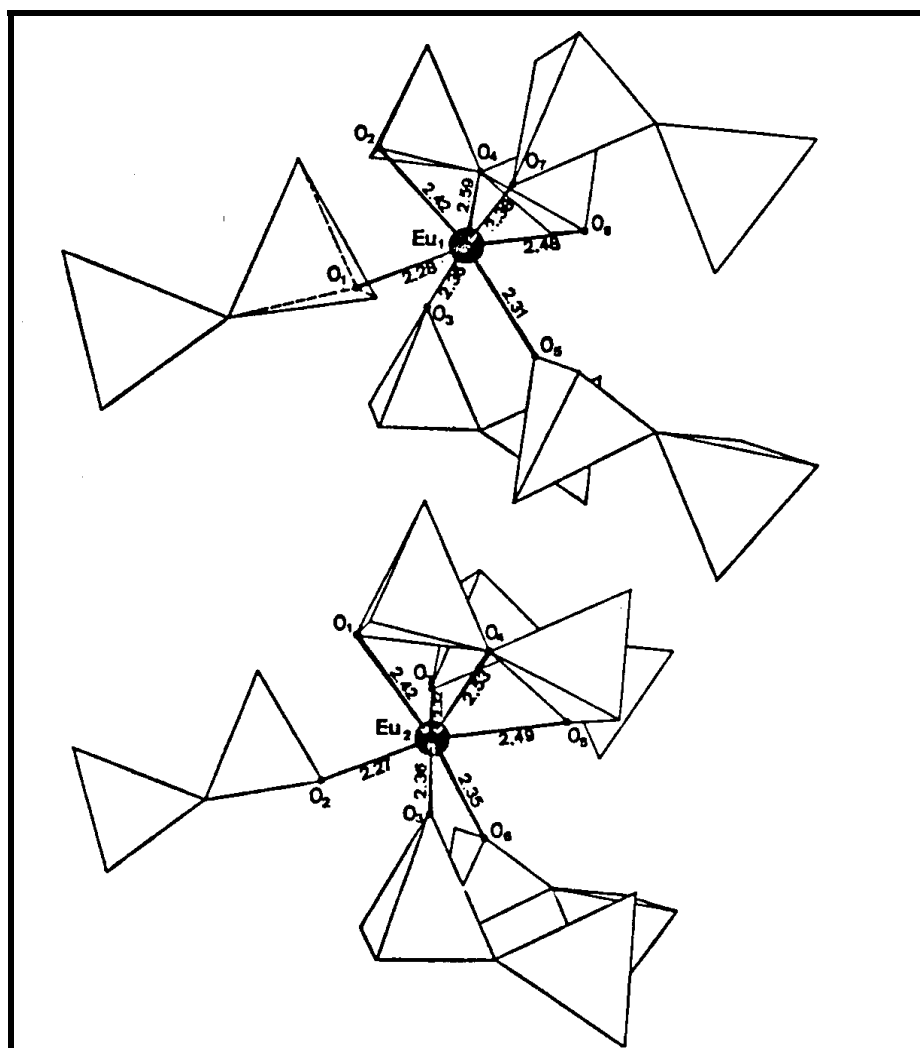


Figura III. 24: Sítios cristalográficos do dissilicato de gadolínio ortorrômbico. Adaptada de FELSCHE, 1973

Os espectros de emissão desta matriz (Figura III.25) contendo a mistura de fases, foram obtidos com energias de excitação "seletivas"; na banda de transferência de carga em 250 nm, na transição atribuída ao gadolínio $^8S \rightarrow ^6I_1$ em 274 nm e na transição atribuída ao európio $^7F \rightarrow ^5L_6$ em 391 nm e em 393 nm. Quando o sistema é excitado na banda de transferência de carga em 250 nm e na transição $^7F \rightarrow ^5L_6$ do európio em 391 nm observa-se a emissão predominante deste íon presente no dissilicato de gadolínio com estrutura ortorrômbica. Já, quando excitado em 274 nm e em 393 nm observa-se a emissão predominante do íon európio localizado no oxi-ortossilicato de gadolínio com fase hexagonal. Estes espectros possuem contribuições em maior ou menor percentagem das duas fases visto que não foi possível encontrar uma energia de excitação exclusiva para um ou para outro sistema e, também, em função das condições experimentais utilizadas no monocromador de excitação, as quais propiciaram uma resolução espectral de

aproximadamente 0,9 nm. A contribuição de cada fase fica evidente pela presença de duas linhas de emissão distintas atribuídas a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

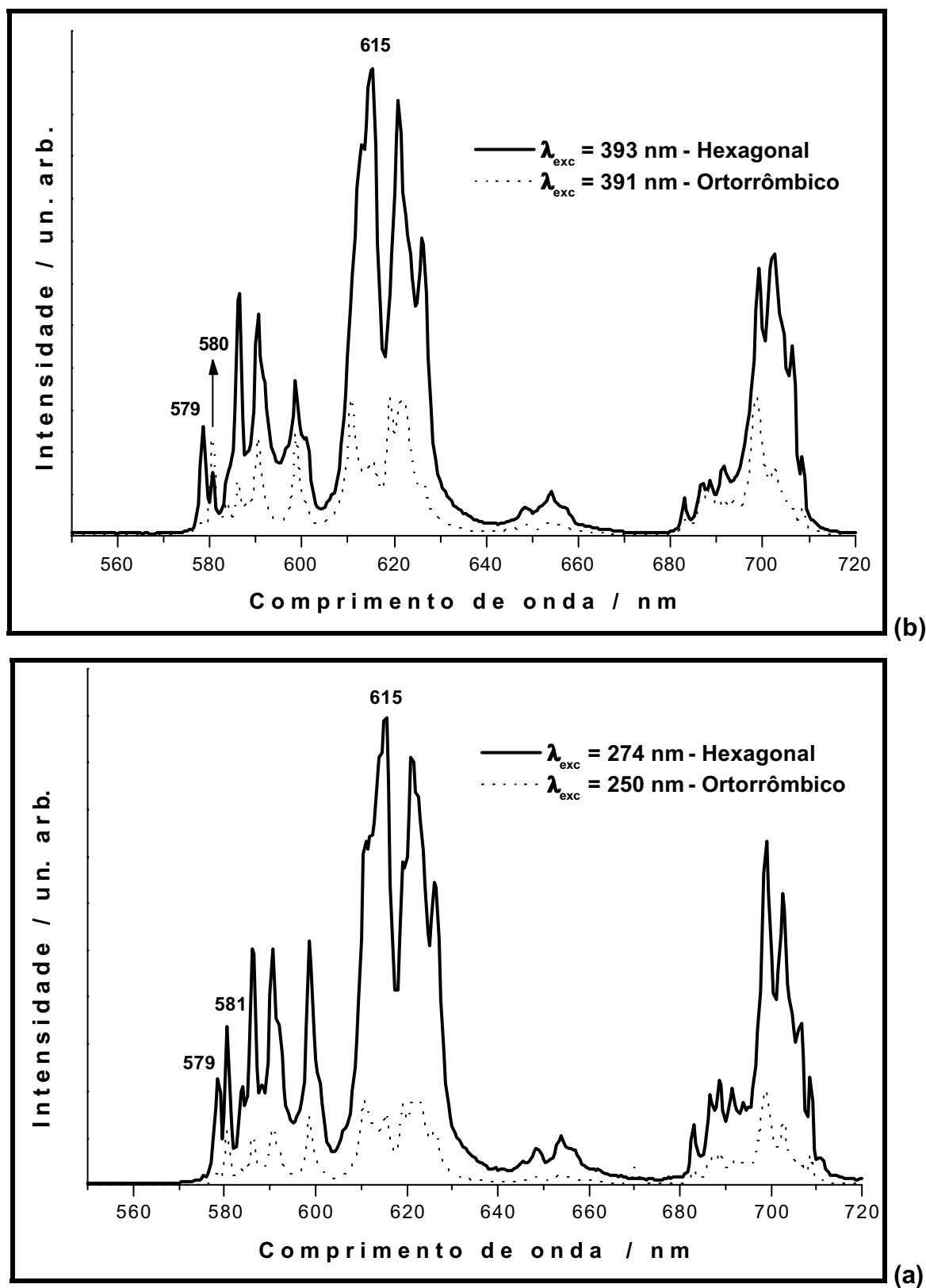


Figura III. 25: Espectros de emissão do silicato de gadolínio dopado com 5% de európio(III) formado na superfície da matriz com excitação "seletiva", (a) 250 nm e 274 nm e (b) 391 nm e 393 nm. Fendas de excitação e de emissão iguais a 0,5 mm e 0,1 mm, respectivamente.

A linhas de emissão do íon európio presente no oxi-ortossilicato de gadolínio com sistema cristalino hexagonal são, em geral, mais alargadas do que aquelas verificadas para o dissilicato de gadolínio com sistema cristalino ortorrômbico. Esse fato ocorre devido à existência de vacâncias no oxi-ortossilicato as quais podem ser ocupadas pelo íon európio, possibilitando assim, a presença do íon európio em diferentes ambientes químicos.

Espectros de emissão com maior resolução foram obtidos à temperatura do nitrogênio líquido. Embora obtidos à baixa temperatura observa-se que as linhas emissão do oxi-ortossilicato ainda apresentam-se largas em virtude da presença de vacâncias e, também, em função da contribuição do dissilicato, o qual não foi possível separar espectralmente.

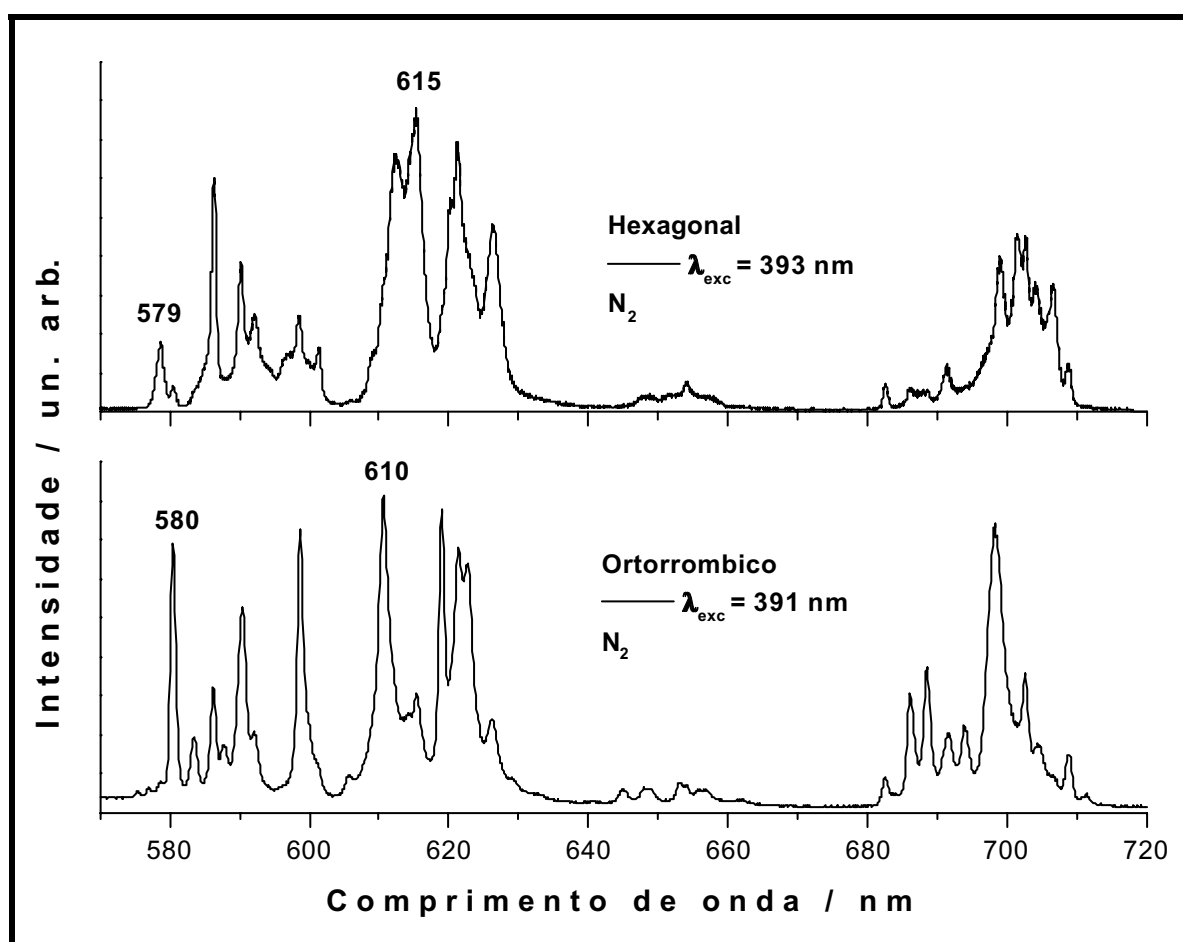


Figura III. 26: Espectros de emissão do silicato de gadolínio dopado com 5% de európio(III) formado na superfície da matriz obtidos a temperatura do nitrogênio líquido com excitação em 391 nm e 393 nm.

Infelizmente, não foi possível obter o desdobramento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ o qual indicaria presença de diferentes sítios ocupados pelo íon európio nas fases de silicato de gadolínio. Entretanto, nota-se que estas transições apresentam-se bastante alargadas

indicando a presença do centro emissor em mais de um centro de simetria o que é corroborado pela presença de pelo menos cinco linhas de emissão na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, cujo desdobramento máximo $(2J+1)$ é igual a 3.

As curvas de decaimento de emissão (Figura III.27) foram obtidas com excitação em 391 nm e 393 nm tentando-se obter tempos de vida específicos do íon presente em cada fase. O tempo de vida obtido com excitação em 391 nm e emissão em 610 nm (Figura III.27.a) pode ser aproximadamente correlacionado ao íon európio(III) no dissilicato de gadolínio. O tempo de vida obtido com excitação em 393 nm e emissão em 615 nm (Figura III.27.b) pode ser atribuído a fase hexagonal. O estado 5D_0 do íon európio(III) presente na fase hexagonal possui tempo de vida de emissão menor (0,88 ms) em relação a fase do dissilicato (1,20 ms) em virtude do íon oxigênio ligado diretamente aos íons terras-raras promovendo maior covalência a ligação TR-O. A maior interação entre os orbitais atômicos leva a maior mistura de configuração, tornando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ mais permitida diminuindo assim o tempo de vida de emissão.

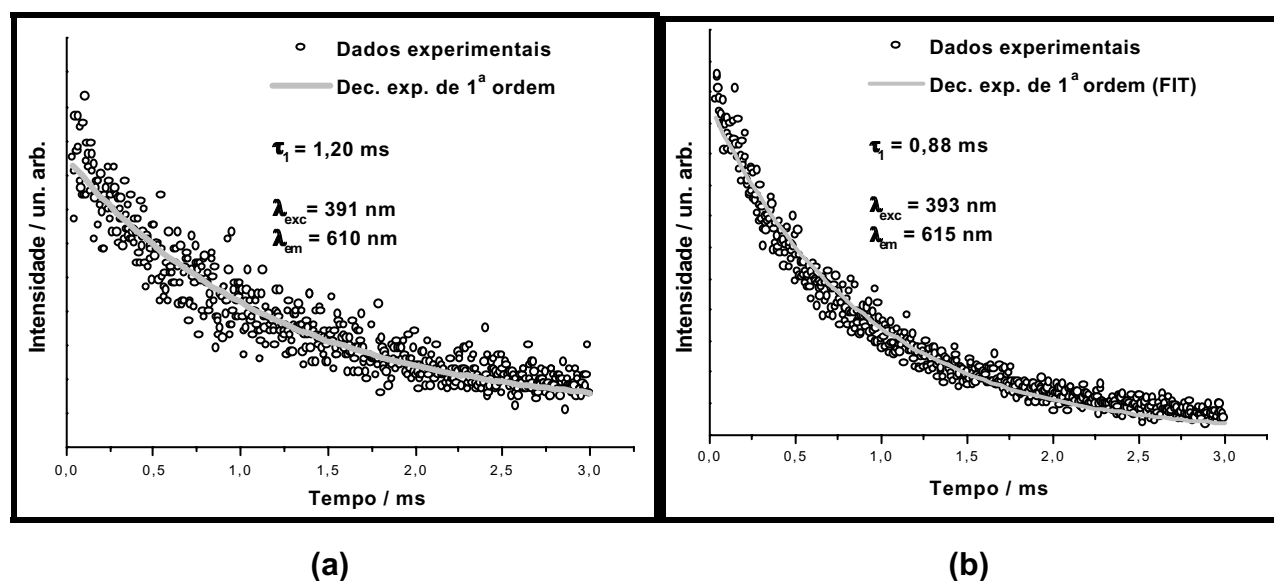


Figura III. 27: Curvas de decaimento de emissão do silicato de gadolínio dopado com 5% de európio(III) formado na superfície da matriz monitorando-se a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, (a) excitação em 391 nm e emissão em 610 nm e, (b) excitação em 393 nm e emissão em 615 nm.

III.4.4. Silicato de Gadolínio dopado com európio(II)

As mesmas condições de síntese anteriormente descritas na preparação do silicato de gadolínio dopado com európio(III) foram utilizadas na tentativa de preparação do silicato dopado com európio divalente. A única diferença foi a utilização de uma barquinha de grafite para gerar uma atmosfera redutora de CO. Após a reação investigou-se o produto obtido por espectroscopia de luminescência e por difratometria de raios X.

As fases formadas foram caracterizadas como cristobalita e oxi-ortossilicato $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ com sistema cristalino hexagonal (Figura III.28).

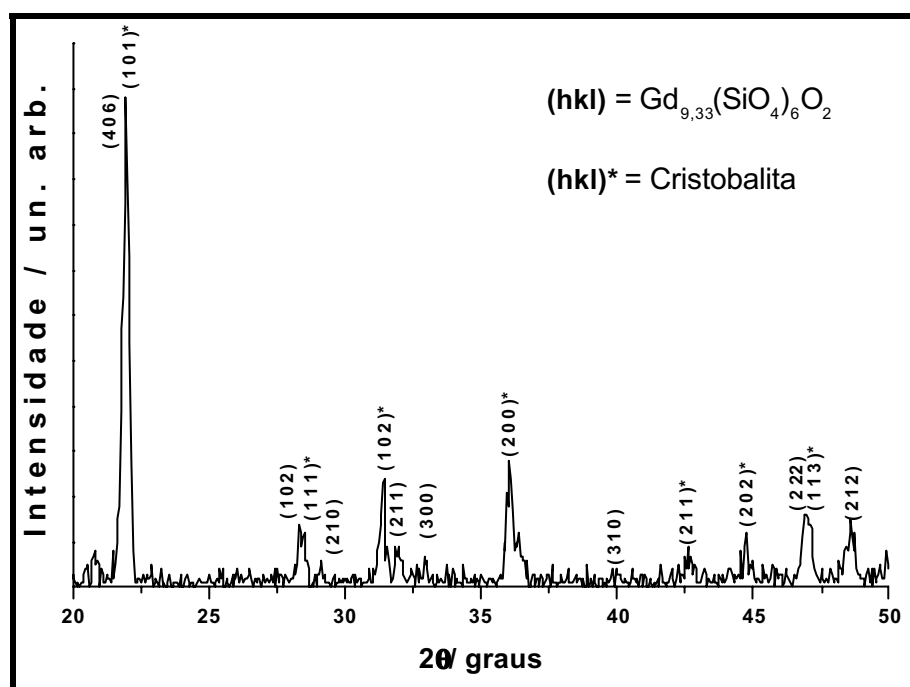


Figura III. 28: Difratograma de raios X indicando as fases de silicato de gadolínio dopado com európio(II) formadas na superfície da matriz; cristobalita JCPDS: 39-1425; silicato de gadolínio com fase hexagonal $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ JCPDS: 38-0283.

As transições ópticas no íon európio divalente ocorrem o estado fundamental $^8S_{7/2}$ ($4f^7$) para os estados excitados $4f^65d^1$. Sabe-se que o campo ligante quebra a degenerescência dos orbitais d, fato este típico em metais de transição. O íon európio(II) na mistura de fases obtida deve apresentar simetria mais baixa do que a octaédrica ou a tetraédrica. Portanto, o estado 5d do Eu(II) deve perder sua degenerescência formando pelo menos três níveis energéticos. A separação energética entre as bandas de absorção ou excitação fornece um valor aproximado da força do campo ligante. O espectro de excitação desta amostra contendo európio(II) (Figura III.29) apresenta diversas bandas. Escolhendo-se duas bandas largas situadas em maior energia a 280 nm ($3,57 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) e em menor

energia a 350 nm ($2,86 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$), pôde-se, conseqüentemente, estimar um valor do campo igual a $7,14 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Para o íon európio(II) em NaCl, situado em uma simetria octaédrica, o valor de $10Dq$ é de 12848 cm^{-1} (GARCIA, et al., 1998). Portanto, neste caso, o íon európio(II) deve estar sob a ação de um campo cristalino relativamente mais fraco.

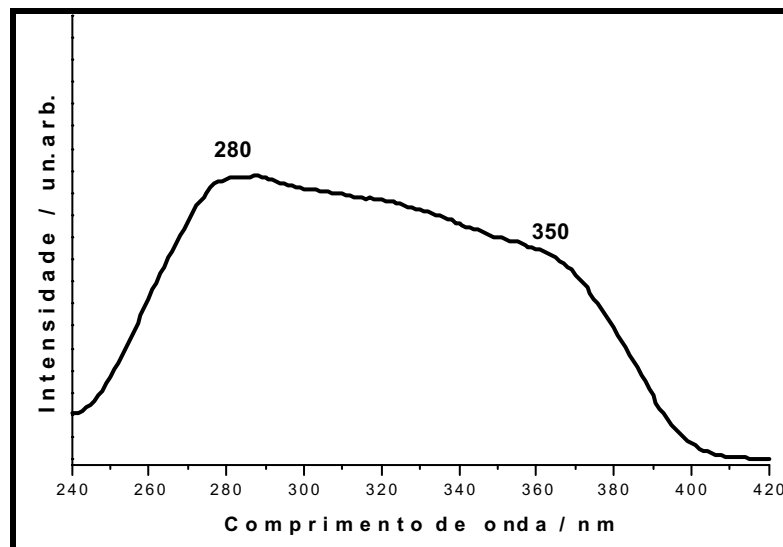


Figura III. 29: Espectro de excitação obtido à temperatura ambiente do silicato de gadolínio dopado com európio(II), $\lambda_{em} = 440 \text{ nm}$.

O espectro de emissão (Figura III.30) apresenta banda na região do azul, 440 nm, típica do íon európio divalente. Este resultado indica que esta amostra possui potencial aplicação em dispositivos conversores de energia, no caso do ultravioleta para o visível.

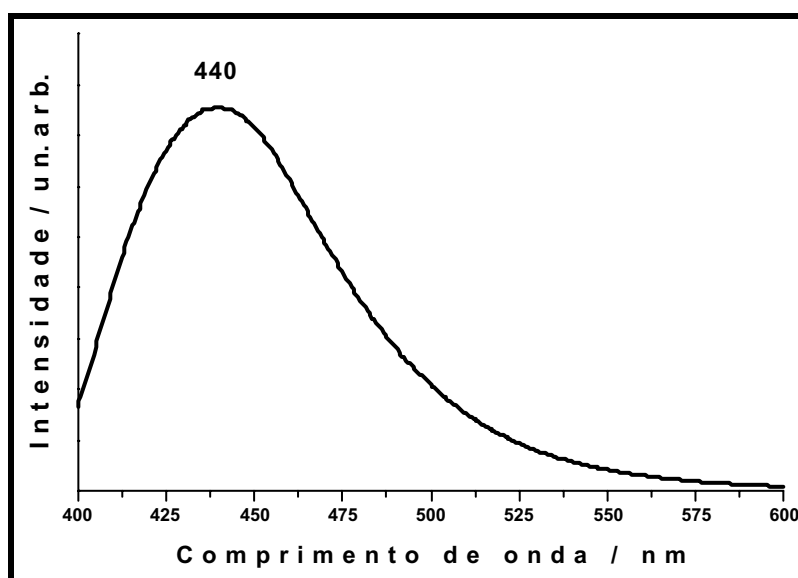


Figura III. 30: Espectro de emissão obtido à temperatura ambiente do silicato de gadolínio dopado com Eu(II) formado na superfície da matriz com excitação em 350 nm.

III.5. Considerações finais.

A matriz apresentou-se como um suporte adequado para os óxidos luminescentes apresentando partículas dispersas em sua microestrutura porosa e emissões características do precursor hidroxicarbonato de gadolínio dopado com Eu(III) e do óxido de gadolínio dopado com európio(III). A partir destes precursores com o tratamento térmico obteve-se a mistura de dissilicato $Gd_2Si_2O_7$ com fase ortorrômbica e o oxi-ortossilicato com fase hexagonal $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ isoestrutural a apatita. Pelos espectros de excitação da matriz contendo esta mistura de fases, notou-se que a banda de transferência de carga O-Eu apresentou efeito nefelauxético o qual pode estar associado ao maior grau de covalência da ligação Eu-O na fase hexagonal em virtude da menor distância de ligação (2,23Å) devido a presença do íon óxido. Em complementação, utilizando-se atmosfera redutora de CO obteve-se na matriz a mistura cristobalita e $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ dopado com európio(II). Observou-se a estabilização deste íon nesta matriz, provavelmente devido a presença de alumínio. Este sistema apresenta potencial aplicação em detetores de radiação X e de ultravioleta, visto que o gadolínio é um bom absorvedor nesta faixa de energia.

III.6. Referências bibliográficas.

- BLASSE, G.; BUIJS, M.; MEYERINK, A. *J. Lumin.* v.37, p.9-20, 1987.
- BRANDLE, C.D.; VALENTINO, A.J.; BERKSTRESSER, G.W.J. *Crystal Growth*, v.79, n.1-3, p.308-315, 1986.
- BRENIER, A.; BOULON, G. *J. Lumin.* v.82, n.4, p.285-289, 1999.
- CAMARGO, A.S.S.; SIMONETI, J.A.; DAVOLOS, M.R.; BELL, M.J.V.; NUNES, L.A.O. *Quím. Nova*, v.23, n.6, p.742-748, 2000.
- DMITRIENKO, A.O.; AKMAEVA, I.A.; RUDNEVA, N.V.; BOL'SHAKOV, A.F. *Neorg. Mat.*, v.27, p.988, 1999.
- FELSCHE, J. *Struct Bonding*, v.13, p.99-197, 1973.
- FOREST, H.; BAN, G.J. *Eletrochem. Soc.*, v.118, n.12, p.1999, 1971.
- FERRACIN, L.C. *Orto-silicato de bário dopado com manganês. Síntese a partir de diferentes precursores e caracterização*. 1991. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- FLOR, J. *Estudo dos sistemas sílica esférica de microemulsão inversa e do material luminescente $Gd_2SiO_5:Ce$ de precursores esféricos*. 2001. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- GARCÍA, J.; MONDRAGÓN, M.A.; MAYA, O.; CAMPERO, A. *J. Alloys Compd*, v.275-277, p. 273-275, 1998.
- GATEHOUSE, B.M.; LIVINGSTONE, S.E.; NYHOLM, R.,S. *J. Chem. Soc.*, p.3137-3142, 1958.
- HAIRE, R.G.; EYRING, L. *Comparisons of the binary oxides*. In: HANDBOOK on the physics and chemistry of rare earths, 1994. v.18, p.413.
- HUSSEIN, G.A.M. *J. Phys. Chem.*, v.98, n.38, p.9657-9664, 1994.
- KOLITSCH, U.; SEIFERT, H. J.; ALDINGER F. *J. Alloys Compd*, v.257, n.1-2, p.104-114, 1997.
- JAFELICCI, Jr.M.; DAVOLOS M.R.; DOS SANTOS, F.J.; DE ANDRADE, S.J. *J. Non-Cryst. Solids*, v.247, p.98-102, 1999.
- LIU, Y.; XU, C-N.; MATSUI, H.; IAMAMURA, T.; WATANABE, T. *J. Lumin.*, v.87-89, p.1297-1299, 2000.
- LUTZ, D. H.; *Struct. Bonding*, v.69, p.97, 1988.
- LUY, L.J.; HAMILTON, D.S. *J. Lumin.*, v.48-49, p.251-254, 1991.

- MALASHKEVICH, G.E.; PODDENEZHNY, E.N.; MELNICHENKO, I.M.; BOIKO, A.A. *J. Non-Cryst. Solids*, v.188, p.107-117, 1995.
- MALASHKEVICH, G.E.; PODDENEZHNY, E.N.; MELNICHENKO, I.M.; BOIKO, A.A. *J. Non-Cryst. Solids*, v.260, p.141-146, 1999.
- MARTINES, M.A.U. *Obteção de sílica. Efeito de crômio, de temperatura e de ultra-som*. 1993. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- MARTINES, M A.U. *Propriedades espectroscópicas de sílica contendo crômio*. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química de Araraquara-UNESP, 1997. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- MUNEKURI, S.; YAMANAKA, T.; SHIMOGAICHI, Y. *J. Appl. Phys.* v.68, n.3, p.1212-1217. 1990.
- NAKAMOTO, K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, New York: Willey Intrescience, 1986.
- OUYANG, X.; KITAI, A.H.; XIAO, T. *J. Appl. Phys.*, v.79, n.6, p.3229, 1996.
- PATRA, A.; KUNDU, D.; GANGULI, D. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, v.9, p.65-69, 1997.
- PECORARO, E. Estudo de alguns parâmetros que influenciam na morfologia de partículas de sílica obtidas de silicato de sódio solúvel, 1995. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- PIRES, A.M. *Hidroxicarbonatos de terras raras como precursores de óxido sulfetos e sulfetos silicatos luminescentes*. 2001. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- RABINOVICH, E.M. *Science of ceramic chemical processing*, New York: Wiley, 1986, cap 22.
- REISFELD, R.; PATRA, PANCZER, A, G., GAFT, M. *Opt. Mater.*, v.13, p.81-88, 1999.
- ROPP, R.C. *Luminescence and the solid state*. Amsterdam: Elsevier, 1991. 453p. (Studies in inorganic chemistry, v.12).
- SHOUDU, Z.; SITING, W.; XINGDA, S.; HAOBING, W.; HEYU, Z.; SHUNXING, Z.; JUN, X. *J. Crystal Growth*, v.197, n.4, p.901-904, 1999.
- SIGOLI, F. A. *Evolução morfológica de óxido e de hidroxicarbonato de zinco*. 1997 Dissertação (Mestrado em química) Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- SIMONETI, J.A. *Obtenção e caracterização de oxi-orto-silicatos de gadolínio puros e dopados com térbio(III), precursor de silicatos luminescentes contendo enxofre*. 1992. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

SIMONETI, J.A. *Estudos espectroscópicos de oxi-orto-silicatos de gadolínio dopado com Ce^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} com ou sem enxofre*. 1996. Tese (Doutorado em Química Inorgânica). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

ZINK, J.; DUNN, B. J. *J. Ceram. Soc. Jpn*, v.99, p.878, 1991.

CAPÍTULO IV

"CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS"

A motivação deste trabalho surgiu após a verificação feita por Sérgio Feliciano em seu trabalho de mestrado intitulado "*Tratamento solvotérmico do óxido de ítrio e da mistura dos óxidos de ítrio e de európio(III)*" de que a água no estado supercrítico promovia um ataque na superfície de vidros do tipo Pyrex[®]. O mesmo não ocorria quando as ampolas utilizadas por ele, nas sínteses hidrotérmicas, eram feitas de quartzo ou vidro Vycor[®]. Destas observações surgiu um trabalho intitulado "*Obtenção de vidro Vycor[®] poroso por processo hidrotérmico*", o qual foi apresentado na XVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química em 1995. Naquela época, emergia a idéia da preparação de membranas assimétricas visto que o ataque não ocorria de forma homogênea e os poros da parte interna do tubo poroso obtido apresentavam-se ligeiramente menores que os das partes externas do tubo. Naquela momento, também denominou-se equivocadamente o tubo poroso obtido como "Vidro Vycor[®]" e, hoje, após este trabalho de doutorado concluiu-se que o material poroso obtido não se trata de um vidro e sim de uma matriz não cristalina contendo alto teor de sílica. O vidro Vycor[®], como mencionado na introdução do Capítulo I, é preparado a partir da consolidação do Vycor[®] Poroso obtido por separação e lixiviação de fases. Neste trabalho de doutorado também investigou-se o mecanismo de formação desta matriz porosa. Concluiu-se que para sua formação, a hidratação do vidro utilizado, inicializada a partir da reação de troca iônica de íons alcalinos presente no vidro de partida com os íons hidroxônios provenientes da água no estado supercrítico, é primordial para o decorrer do processo. Este ataque não ocorre sobre o quartzo ou sobre o vidro Vycor[®] justamente por estes não possuírem os íons alcalinos que promovem a inicialização do processo de formação do material poroso. Acredita-se que sejam dois os mecanismos de formação da matriz porosa: (i) o processo de reação da rede vítrea com a água no estado supercrítico e (ii) o processo de separação e lixiviação de fases. O primeiro processo deve ser muito mais drástico e,

portanto, deve contribuir em maior percentagem para a formação da matriz porosa. O processo de separação e lixiviação de fases deve ocorrer na interface e deve contribuir para a formação dos poros menores. Na investigação deste processo destaca-se a importância da utilização da espectroscopia Raman com resolução espacial, a qual sugere que a fase segregada seja composta por borato de sódio. Esta fase foi verificada pelas microscopias de varredura e transmissão. Entretanto, a microanálise não pode ser efetuada, tendo em vista o grande *spot* no caso da MEV e a instabilidade da amostra no caso da MET.

A matriz porosa obtida foi classificada como macroporosa, apesar de apresentar micro e mesoporos. A matriz apresenta alta porcentagem de sílica em sua composição, que na fase não cristalina, justifica a presença de grupos silanóis na superfície da mesma. Os ambientes químicos dos átomos de silício e alumínio foram investigados por ressonância magnética nuclear de sólidos. Nesta análise, destaca-se a utilização da técnica de polarização cruzada com diferentes tempos de contato que permitiu inferir a presença dos átomos de silício ligados a grupos hidroxila. Verificou-se também a presença dos átomos de alumínio em ambientes tetraédricos ligados a átomo de oxigênio seguidos por silício (Al-O-Si). Tal estrutura confere à matriz propriedades ácidas, as quais foram verificadas quando o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ era adsorvido na matriz. A existência de um ácido de Brønsted-Lowry, foi detectada pela perda da propriedade luminescente do complexo. O íon hidroxônio leva a descomplexação do íon európio através do deslocamento da forma enólica da beta-dicetona para forma ceto, tautomerismo ceto enólica. Esta característica ácida foi eliminada através do tratamento prévio da matriz com cloreto de amônio, o qual promove a troca dos íons hidroxônios por íons amônio, eliminando o ácido de Brønsted-Lowry.

Desta primeira parte do trabalho algumas questões ainda permanecem. Pode a matriz macroporosa obtida ser utilizada como filtros em microfiltração ou ainda como suporte na preparação de filtros para ultra-filtração utilizando-se o processo sol-gel na preparação de uma camada micro ou mesoporosa? Pode a matriz ser utilizada como catalisador ou como suporte ácido para partículas metálicas catalisadoras? Espera-se que a primeira questão seja respondida em breve, pois a mesma constitui a motivação para o trabalho de mestrado do aluno Marcelo Henrique Armoa orientado do professor Miguel Jafelicci Júnior. A segunda questão talvez seja respondida pela área superficial da amostra que é extremamente baixa para a utilização como catalisadores em reações de catálise heterogênea.

Na segunda etapa deste trabalho, os grupos silanóis, presentes na superfície, foram usados como grupos reacionais para a modificação da superfície através da reação com cloropropilmetoxissilano. A modificação não foi bem sucedida em função da permanência de grupos silanóis detectados por RMN de ^{29}Si CPMAS.

As interações entre os complexos adsorvidos ou ancorados na matriz foi ilustrada principalmente pela espectroscopia de luminescência. O alargamento da transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ sugeriu tais interações e a largura a meia altura da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ comprovou que as interações complexo-matriz levam a modificações no ambiente químico do íon európio ocasionando, em alguns casos, alterações nas curvas de decaimento de emissão, as quais nos casos do complexo adsorvido, ancorado e dissolvido no sol de MTMS, foram ajustadas a decaimentos exponenciais de segunda ordem levando a tempos de vida de emissão distintos. A interação complexo-matriz é intensificada no caso do complexo contendo moléculas de água na coordenação do íon európio, sugerindo portanto, interações por ligação de hidrogênio entre as citadas moléculas de água e grupos silanóis presentes na superfície da matriz. Esta conclusão, surge a partir das curvas de decaimento de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ a qual foi ajustada a um decaimento de primeira ordem, sugerindo assim, que a presença de moléculas de água promovem maiores interações com a matriz levando a ambientes químicos que contribuem com diferentes tempos de vida de emissão. A utilização da matriz como suporte para complexos luminescentes de certa forma fica prejudicada em virtude da opacidade da matriz. Infelizmente, algumas possíveis aplicações de complexos constituídos por beta-dicetonas e íons terras-raras também ficam restritas em função da baixa foto-estabilidade destes complexos como foi verificado neste trabalho e no trabalho de QIAN, et al., 2000. Para estudar tal problema cabe realizar experimentos de foto-estabilidade utilizando-se energias de excitação mais próximas do visível e que são suficientes para promover a excitação do ligante e a transferência de energia para o íon ativador. Por outro lado os materiais integrados apresentaram forte emissão e estabilidade das propriedades ópticas frente a interação matriz - complexos.

Desta segunda parte do trabalho das diversas questões que possam surgir três são mais imediatas. Como conseguir um alto rendimento reacional na modificação da superfície da matriz para que se realize um ancoramento mais efetivo de complexos e para a preparação de membranas seletivas? Se realmente ocorre o ancoramento de complexos do tipo beta-dicetonas, será que a ligação do agente modificador de superfície se faz pela reação no carbono do anel quelato? A primeira questão pode ser respondida

pela tentativa de utilização de diferentes métodos químicos, como por exemplo: (i) a utilização de um siloxano com cadeia menor para diminuir possíveis impedimentos estéricos, (ii) utilizar catalisadores na reação de hidrólise e condensação do siloxano com os grupos silanóis da matriz e (iii) realizar a reação de silanização em mais de uma etapa, ou seja, repetir o procedimento duas ou três vezes. Para a segunda questão, talvez a utilização de sílica-gel com alta área de superfície pudesse viabilizar o estudo por RMN da reação do agente modificador de superfície com o anel quelato.

Na terceira e última parte deste trabalho, utilizou-se a matriz porosa como membrana durante o processo de impregnação das partículas de hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio(III). A partir deste resultado, notou-se que a matriz, pode ser utilizada como membrana na separação de partículas de um meio aquoso. As propriedades espectroscópicas do hidroxicarbonato e do óxido de gadolínio dopados com európio(III) foram as mesmas daquelas apresentadas por esses compostos não suportados, indicando portanto, a inércia da matriz frente a propriedade luminescente destes compostos. Portanto, a matriz pôde ser usada como suporte para estes materiais. Finalizando, a matriz foi utilizada como reagente na preparação de silicatos de gadolínio dopados com európio(III) e (II). No caso, o európio foi utilizado como sonda estrutural na investigação das fases de silicato formadas e suas diferentes características ópticas. A maior dificuldade nesta etapa foi a impossibilidade de se controlar a estequiometria para a reação de estado sólido, em razão da sílica ser oriunda da superfície da matriz. Apesar desta dificuldade, obteve-se uma mistura de fases contendo o oxi-ortossilicato de gadolínio dopado com európio com sistema cristalino hexagonal e o dissilicato de gadolínio dopado com európio(III) com sistema cristalino ortorrômbico. A fase hexagonal geralmente é conseguida controlando-se a estequiometria com a razão molar $7\text{Gd}_2\text{O}_3 : 9\text{SiO}_2$ e o dissilicato é conseguido com a razão molar $1\text{Gd}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2$. A utilização do íon európio permitiu a separação das características espectroscópicas de cada fase. A utilização de uma atmosfera redutora levou a formação do dissilicato de gadolínio dopado com európio(II). Desta parte final, ficam como perspectivas a utilização da matriz porosa na preparação do oxi-ortossilicato de gadolínio dopado com cério para a utilização como cintiladores. Também fica como proposta de trabalhos futuros a preparação do dissilicato de gadolínio dopado com európio(II) para a investigação do ambiente químico deste íon e os fatores que colaboram com a estabilização do estado divalente neste composto, que provavelmente esteja correlacionado com a presença de alumínio(III).

Anexo I

"Solubilidade da água em vidros"

A "solubilidade" da água é um termo comumente utilizado na literatura quando para retratar a hidratação de vidros, principalmente os silicatos. A estrutura aberta dos vidros silicatos permite a dissolução molecular de gases, principalmente se a molécula do gás em questão for pequena. Gases como hidrogênio, oxigênio e água, além de se dissolverem molecularmente podem ainda reagir com a estrutura vítrea. Tais reações modificam diversas propriedades correlatas aos vidros, como: absorção óptica, viscosidade e condutividade elétrica. Diversos métodos têm sido empregados para medir a solubilidade de gases em vidros. O método mais comum utiliza a combinação do coeficiente de permeação, "K", e o coeficiente de difusão, "D", sendo que a solubilidade de um gás é dada pela razão entre estes dois coeficientes, (K/D). A solubilidade, "S", é definida como a razão entre a concentração do gás dissolvido no vidro, "C_i", e a concentração de moléculas na fase gasosa, "C_g", ou seja (C_i /C_g). A solubilidade é adimensional e pode ser chamada de *coeficiente de solubilidade*, que também pode ter outras definições como: volume do gás dissolvido à temperatura e pressão padrões, por unidade de volume em relação a unidade de pressão externa de gás e ainda como o número de moléculas de gás dissolvidas por unidade de volume do vidro em relação a unidade de pressão externa, sendo que estas definições de solubilidade são proporcionais a concentração do gás dissolvido no vidro, "C_i":

$$S = \left(\frac{273}{T} \right) \times \left(\frac{C_i}{C_g} \right) \quad (\text{A.I.1})$$

A razão C_i / C_g é preferida na maioria das definições pois é independente da pressão externa do gás e a dependência com a temperatura fornece diretamente a energia de interação (ΔH) entre o gás e o solvente, que neste caso é o vidro. Os valores de solubilidade nos diferentes vidros óxidos são similares, e alguns valores surpreendentes foram encontrados em vidros de fluoreto de zircônio, o qual apresentam estrutura vítrea e grupos aniônicos diferentes em relação aos vidros óxidos. Dois modelos diferentes foram propostos para determinar a solubilidade de gases nos vidros. Em um desses modelos, considera-se que o gás se dissolve num material inerte devido a existência de volume livre disponível para a solução gasosa (DOREMUS, 1966). O volume livre é independente da temperatura e da pressão na medida em que as características do vidro não sejam afetadas por estas variáveis. O volume livre é dado diretamente pela razão C_i / C_g , e esta relação pode ser derivada de equações estatísticas a partir de equações que representam os potenciais químicos de um gás ideal, μ_g , (A.I.2) e deste dissolvido numa fase condensada, μ_i , (A.I.3) :

$$\mu_g = RT \ln \varnothing + RT \ln C_g \quad (\text{A.I.2})$$

$$\mu_i = -E + PV + RT \ln \varnothing + RT \ln C_i - RT \ln v_f \quad (\text{A.I.3})$$

Onde:

\varnothing = função que engloba os graus de liberdade interno e translacional das moléculas.

E = energia potencial resultante das interações do gás dissolvido e o solvente líquido.

P = pressão total.

R = constante dos gases.

T = temperatura absoluta.

V = volume molar parcial do gás.

v_f = volume livre disponível para o gás.

Ao se admitir que o gás livre e o dissolvido na fase condensada estão em equilíbrio dinâmico, os potenciais químicos correspondentes, μ_g e μ_i respectivamente, tendem a igualdade. Considerando-se que a função \varnothing torna-se igual para os dois casos ou seja,

mantém-se os três graus de liberdade translacionais, a relação C_i/C_g , pode ser descrita em termos de volume livre, v_f (A.I.4):

$$\ln \frac{C_i}{C_g} = \frac{E - PV}{RT} + \ln v_f \quad (\text{A.I.4})$$

Considerando ainda que o volume total do vidro permanece inalterado após a dissolução do gás, generalizou-se que o volume, V , é igual a zero e tendo a razão C_i/C_g pouca dependência em relação a temperatura, a energia potencial, E , tende a zero. Conseqüentemente o volume livre pode ser considerado igual a C_i/C_g .

O segundo modelo utilizado para o cálculo da solubilidade de gases em vidros foi desenvolvido a partir da mecânica estatística (NAKAYAMA et al., 1990, BARRER et al., 1967, SHACKELFORD et al., 1978). Considerando a manutenção dos três graus de liberdade para a molécula dissolvida, obteve-se a seguinte relação:

$$\frac{C_i}{C_g} = N_s V_s \exp\left(\frac{E}{RT} - 1\right) \quad (\text{A.I.5})$$

onde: N_s = número de sítios, e V_s = volume dos sítios.

Sabe-se que $N_s V_s$ é equivalente ao volume livre v_f , assim este modelo se aproxima do modelo anterior, podendo ser considerados como similares ou equivalentes em alguns casos. Quando a água reage com as ligações de Si-O formando grupo silanóis e íons hidroxila ocorre um aumento do volume livre aumentando a solubilidade e permitindo a difusão de moléculas de água para dentro e para fora da rede vítrea formado assim mais grupos silanóis. Considerando ainda que ao se dissolver, as moléculas de água reagem com vidros do tipo silicatos, CRANK, 1975 propôs um modelo que trata simultaneamente da difusão e reação, dado por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (\text{A.I.6})$$

onde C é a concentração do material dissolvido e S é a concentração do material reagido (imobilizado).

Se a concentração da água difundida é muito menor que a concentração do produto de reação, o processo de difusão com um coeficiente de difusão efetivo dado por:

$$D_e = 4D \left(\frac{S}{K^2} \right) \quad (\text{A.I.7})$$

onde D é o coeficiente de difusão das moléculas de água dissolvidas e K é uma constante de equilíbrio. A relação entre S, que, no caso, é a concentração de grupos silanóis e C_i que é a concentração de moléculas de água dissolvidas, pode ser escrita da seguinte forma,

$$S = K \left(C_i^{\frac{1}{2}} \right) \quad (\text{A.I.8})$$

Referências Bibliográficas.

BARRER, R.W.; VAUGHN, D.E.W. *Trans. Faraday Soc.*, v. 63, p. 2275,1967.

DOREMUS, R.H. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.49, n.9, p.461,1966.

NAKAYAMA, G.S.; SHACKELFORD, J.F. *J. Non-Cryst. Solids*, v.126, n.3, p.249-254, 1990.

SHACKELFORD, J.F.; MASARYK, J.S. *J. Non-Cryst. Solids*, v.30, n.2, p.127-134, 1978.