

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

***Estudos de Absorção e Emissão UV/Vis em Xerogéis
de Sílica Dopados com Cromo Obtidos por Processo
Sol-Gel***

Fabricio Gambardella de Moraes

Orientador: Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Dissertação apresentada junto ao Programa de Pós Graduação em Física como requisito para a obtenção do título de Mestre na Área de Concentração em Física Aplicada.

Rio Claro, Agosto de 2004

S.P. – Brasil

621 Moraes, Fabricio Gambardella de
M321e Estudos de Absorção e Emissão UV/Vis em Xerógeis de
 Sílica Dopados com Cromo Obtidos por Processo Sol-Gel /
 Fabricio Gambardella de Moraes. – Rio Claro : [s.n.], 2004
 94 f. : il., gráfs., tabs., fots.

 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
 Instituto de Geociências e Ciências Exatas
 Orientador: Dario Antonio Donatti

 1. Física aplicada. 2. Cromo. 3. Hidrólise. 4.
 Luminescência. 5. Absorção ótica. 6. Sol-Gel. 7. TEOS. I. Título

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI – Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

***Estudos de Absorção e Emissão UV/Vis em Xerogéis
de Sílica Dopados com Cromo Obtidos por Processo
Sol-Gel***

Fabricio Gambardella de Moraes

Orientador: Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Prof. Dr. Dario Antonio Donatti
Instituição: UNESP – IGCE/RC

Prof. Dr. Alberto Ibañez Ruiz
Instituição: UNESP – IGCE/RC

Prof.^a Dr.^a Viviane Pilla
Instituição: UFPR – CP/Curitiba

Rio Claro, Agosto de 2004

S.P. – Brasil

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Dario Antonio Donatti
Instituição: UNESP – IGCE/RC

Prof. Dr. Alberto Ibañez Ruiz
Instituição: UNESP – IGCE/RC

Prof.^a Dr.^a Viviane Pilla
Instituição: UFPR – CP/Curitiba

Fabricio Gambardella de Moraes

- aluno -

Rio Claro, _____ de _____ de _____

Resultado: _____

Dedico o presente trabalho:

À Deus em primeiro lugar.

***Aos meus pais, Celso e Elenice, porque
souberam ser pais e amigos.***

***Aos meus professores pela minha
formação, e em especial, ao meu
orientador Prof. Dr. Dario Antonio
Donatti.***

Aos meus irmãos, amigos e colegas.

Agradecimentos

Agradeço ao Grande Arquiteto do Universo e aos meus pais, Celso e Elenice, pela vida, pelo incentivo de estudar, conselhos e apoio proporcionados. Ao meu irmão Fernando que aqui passou um tempo durante o primeiro ano do mestrado. Aos meus outros dois irmãos, Frederico e Flávia, pelo apoio quando precisei. Aos amigos de São Paulo: Jackson, Negão (Paulo Marques), Pr. Ruben, Nutrido (Everton), Jaider, Naor, Ivelton, Poconé (Carlos Eduardo), Elias, Eliana, etc. Aos meus amigos da cidade de Rio Claro pela paciência, amor, carinho, compreensão durante todos esses anos de Física, em especial às famílias Vasques, Bezerra dos Santos, Tessaro, Gemignani. À minha “mãe” Anelise, ao meu “pai” Marcelo e minhas “irmãs” Ma e Nani; bem como aos amigos de Frutal: Marcelo, Betim, Pereira, Junim, Fabiano, Fabio, Rafael, Flávio, Banana, Rodrigo e outros que ainda moram lá e aos muitos outros que foram estudar e morar em outras cidades, estados e países.

Ao Prof. Dr. Dario Antonio Donatti, meu “pai” e orientador, um exemplo de dedicação e amor à Ciência, pelo constante apoio nessa pesquisa, desde a minha iniciação científica até a concretização desse trabalho de dissertação de mestrado.

Aos professores do Departamento de Física/IGCE – Unesp Rio Claro, pela minha formação bem como aos demais funcionários do Departamento de Física, da seção de graduação, pós-graduação e aos vigilantes.

A CAPES pelo apoio financeiro, e a FAPESP pelos aparelhos fornecidos, sem o qual esse trabalho não teria sido realizado.

Aos Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet, Dr. Alberto Ibañez Ruiz, pelas idéias trocadas e dúvidas solucionadas durante o desenvolvimento do projeto.

Aos amigos do tempo de graduação que proporcionaram momentos alegres: Janjão, Jibóia, Limeira, Tyssal, Otávio Barros, Dentinho, Lumena, Andréia, os irmãos Uberaba, Panturriudo, Valdir, Lucas, João Renato, Yasuda, Natan, e muitos outros que há muito tempo não os vejo.

Agradecimentos especiais aos amigos da Pós Física/UNESP: Valdeci, Fabiano, Ana Paula, Sarita, Thiago e Costela pelos momentos de estudos juntos e ajudas durante a graduação e na elaboração da tese na pós e pelas muitas “trocas de idéias” durante esse período.

Aos amigos de República, Rique, Jaspion, Bobó, Gandi, Gustavo e a Aimê e aos amigos da Pensão: Bucha, Butija, Massami, Luisim, Professor, Adi, Vera e Carlos.

Enfim, agradeço a todos que permitiram de forma direta ou indireta a realização desse trabalho, ora sendo com críticas construtivas ou destrutivas, ora sendo com apoios e incentivos.

Fabricio Gambardella de Moraes

“[...] A gente não está aqui só fazendo robôs, ..., a gente está aqui construindo o nosso país.”

Ney Robinson dos Reis – depoimento

26/09/2003 Engenheiro da PETROBRAS

SUMÁRIO

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Índice.....	iii
Índice de Tabelas.....	v
Índice de Figuras.....	vi
1-Introdução.....	01
2-Fundamentação Teórica.....	05
3-Aspectos Experimentais.....	21
4-Técnicas Experimentais.....	31
5-Resultados e Discussão.....	46
6-Conclusões.....	68
7-Sugestões para Estudos Posteriores.....	71
8-Referências Bibliográficas.....	72

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo experimental da preparação e caracterização de Xerogéis de Sílica Dopados com Cromo. Os Xerogéis foram obtidos através da sono-hidrólise do Tetraetilortosilicato (TEOS) sob catálise ácida de HCl. A dopagem foi realizada pela adição de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ logo após a reação de hidrólise. A geleificação foi acelerada pela adição de NH_4OH até o Sol atingir $\text{pH} \sim 5$. O envelhecimento e a secagem das amostras foram realizados em atmosfera ambiente à temperatura de 37°C durante 60 dias. Os Xerogéis foram tratados em temperaturas de até 500°C em atmosferas de Hélio e Oxigênio, por períodos de 10 horas. As caracterizações foram realizadas via Espectroscopia de Absorção e Emissão UV/Vis e Análise Térmica Diferencial (DTA). As medidas foram realizadas de forma sistemática em função da temperatura dos tratamentos térmicos. Os Espectros de Absorção UV/Vis obtidos em temperaturas de até 200°C , independente da atmosfera de tratamento, apresentam três bandas de absorção centradas em $\sim 270\text{ nm}$, $\sim 410\text{ nm}$ e $\sim 590\text{ nm}$, evidenciando a presença de Cr^{3+} . Acima de 250°C os Xerogéis tratados em atmosfera de Oxigênio tornam-se amarelados, e os espectros de absorção evidenciam o aparecimento de outras bandas centradas em $\sim 350\text{ nm}$, $\sim 450\text{ nm}$ e $\sim 650\text{ nm}$, sendo atribuídas aos estados de oxidação do Cr^{4+} e Cr^{5+} . Os Xerogéis tratados em atmosfera de Hélio apresentam somente a presença de Cr^{3+} , não evidenciando o aparecimento de outros estados de oxidação. Para os Xerogéis tratados termicamente em atmosfera de Oxigênio acima de 400°C os espectros de absorção UV/Vis mostram o desaparecimento da banda centrada em 650 nm , evidenciando somente a presença de Cr^{5+} . Resultados de Espectroscopia de Emissão indicam que as amostras Puras e Dopadas apresentam semelhantes atividades luminescentes, pois apenas uma luminescência foi atribuída ao Cromo, sendo observada em $\sim 330\text{ nm}$ para $\lambda_{\text{Exc}} = 270\text{ nm}$ em nossa matriz. Medidas de Análise Térmica Diferencial, realizadas em atmosfera ambiente, mostram que os Xerogéis apresentam um pico exotérmico centrado em 350°C confirmando a oxidação do íon Cr^{3+} para outro estado de oxidação.

Palavras chave: Absorção Óptica, Cromo, Hidrólise, Sol-Gel, TEOS, Luminescência.

Abstract

This work presents an experimental study of the preparation and characterization of the Xerogels Doped de Silica with Chromium. The Xerogels had been gotten through sleep-hydrolysis of Tetraethoxysilane (TEOS) under acid catalysis of HCl. The doping was carried through by the addition of $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ soon after the hydrolysis reaction. The geleition was sped up by the addition of NH_4OH until the Sol to reach $\text{pH} \sim 5$. The aging and the drying of the samples had been carried through in surrounding atmosphere to the temperature of 37°C during 60 days. The Xerogels had been treated in temperatures of until 500°C in atmospheres of Helium and Oxygen, for periods of 10 hours. The characterizations had been carried through way Spectroscopy of Absorption and Emission UV/Vis and Differential Thermal Analysis (DTA). The measures had been carried through of systematic form in function of the temperature of the thermal treatments. The Specters of UV/Vis Absorption gotten in temperatures of until 200°C , independent of the treatment atmosphere, present three bands of absorption centered in $\sim 270\text{ nm}$, $\sim 410\text{ nm}$ and $\sim 590\text{ nm}$, evidencing the presence of Cr^{3+} . Above of 250°C the Xerogels treated in atmosphere to Oxygen they become yellowish and the absorption specters evidence the appearance of other bands centered in $\sim 350\text{ nm}$, $\sim 450\text{ nm}$ and $\sim 650\text{ nm}$, being attributed to the states of oxidation of the Cr^{4+} and Cr^{5+} . The Xerogels treated in Helium atmosphere only presents the presence of Cr^{3+} , not evidencing the appearance of other states of oxidation. For the Xerogels thermal treatments in atmosphere to Oxygen above of 400°C the specters of UV/Vis absorption they show the disappearance of the band centered in 650 nm , only evidencing the presence of Cr^{5+} . Results of Spectroscopy of Emission indicate that the Pure and Doped samples present fellow creatures luminescent activities, therefore only one luminescence were attributed to Chromium, being observed in $\sim 330\text{ nm}$ for $\lambda_{\text{Exc}} = 270\text{ nm}$ in our matrix. Measures of Differential Thermal Analysis, carried through in surrounding atmosphere, show that the Xerogels presents a exothermic peak centered in 350°C confirming the oxidation of the Cr^{3+} ion for another state of oxidation.

Key Words: Optic Absorption, Chromium, Hydrolysis, Sol-Gel, TEOS, Luminescence.

ÍNDICE

1	Introdução	1
1.1	Processo Sol-Gel no contexto Histórico.....	1
2	Fundamentação Teórica	5
2.1	Sol.....	5
2.2	Gel	6
2.3	Hidrólise	9
2.4	Policondensação	10
2.5	Sinérise	15
2.6	Envelhecimento e Secagem	15
2.7	Xerogéis.....	17
2.8	O Cromo e seus estados de oxidação	18
3	Aspectos Experimentais: Preparação das Amostras	21
3.1	Procedimento Experimental para Síntese de Amostras Puras	21
3.1.1	Sono-hidrólise.....	21
3.1.2	Geleificação	22
3.1.3	Envelhecimento e Secagem	24
3.2	Procedimento Experimental para Síntese de Amostras Dopadas.....	26
3.3	Xerogéis.....	27
3.4	Tratamento Térmico	28
4	Técnicas Experimentais	31
4.1	Espectroscopia eletrônica de Absorção UV/Vis.....	31
4.2	Espectrofotômetros de Absorção.....	37
4.3	Espectroscopia eletrônica de Emissão UV/Vis	37

4.3.1	Espectro de Excitação.....	39
4.3.2	Espectro de Emissão (ou Fluorescência).....	40
4.4	Espectrofluorímetros	41
4.5	Análise Térmica Diferencial (DTA).....	41
5	Resultados e Discussão.....	46
5.1	Espectros de Absorção UV/Vis dos Xerogéis Puros	48
5.2	Espectros de Absorção UV/Vis dos Complexos Cloroaquacromo	51
5.3	Espectros de Absorção UV/Vis dos Xerogéis Dopados com Cromo.....	53
5.4	Espectros de Emissão dos Xerogéis Dopados	62
5.5	Medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA)	64
6	Conclusões	68
7	Sugestões para Estudos Posteriores	71
8	Referências Bibliográficas	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades e características do íon Cromo [16,17,49-55,69].....	48
Tabela 2 – Características dos Xerogéis dopados com Cromo, secos e tratados em atmosfera de Hélio em temperaturas de até 500 °C.....	60
Tabela 3 – Características dos Xerogéis Dopados com Cromo, secos e tratados em atmosfera de Oxigênio em temperaturas de até 500 °C.....	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da transição Sol-Gel: (a) Formação de Gel Particulado e (b) formação de Gel Polimérico.....	7
Figura 2 – Inverso da taxa de reação de hidrólise e policondensação em função do pH dos Sols [34].....	12
Figura 3 – Diagrama de correlação para um íon d^3 em campo octaédrico [48].	19
Figura 4 – Fotografia dos suportes de amostra construídos em policarbonato.	23
Figura 5 – Representação esquemática do método de obtenção dos Géis de Sílica.....	24
Figura 6 – Efeito Sinérise para um Gel Puro após 5 dias de envelhecimento mantido à temperatura de 37 °C.	25
Figura 7 – Representação esquemática do método de obtenção dos Géis de Sílica Dopados com Cromo.	27
Figura 8 – Xerogéis Dopados com Cr^{3+} e secos à temperatura ambiente (durante 60 dias) nas com concentrações (a) 0,05, (b) 0,1 e (c) 0,01.	28
Figura 9 – “Barquinhas” de alumina utilizadas como suporte das amostras no tratamento térmico.....	29
Figura 10 – Arranjo Experimental do forno com o acoplamento dos tubos de quartzo.....	29
Figura 11 – Tratamento Térmico por período de 10 horas.....	30
Figura 12 – Processos da interação luz-matéria sobre o volume ou espessura da amostra.	33
Figura 13 – Solução de $CuSO_4$ em meio amoniacal contida em um frasco volumétrico sob incidência de luz solar.	35
Figura 14 – Absorção de um fóton e excitação do átomo ou molécula.....	38

Figura 15 – Emissão de um fóton e relaxação do átomo ou molécula.	39
Figura 16 – Espectros de Excitação e Emissão de alguns componentes de corais. (a) <i>Agaricia</i> e (b) <i>Montastrea annularis</i> [64].	40
Figura 17 – Sinal obtido de uma medida de DTA (Termograma). Observa-se os processos (a) endotérmico e (b) exotérmico, respectivamente.	42
Figura 18 – Esquema de medida de DTA dos Xerogéis.	43
Figura 19 – Espectros de Absorção UV/Vis para Xerogéis Puros, secos e tratados em atmosfera de Hélio em temperaturas de até 500 °C.	49
Figura 20 – Espectros de Absorção UV/Vis para Xerogéis Puros, secos e tratados em atmosfera de Oxigênio em temperaturas de até 500 °C.	51
Figura 21 – Densidade Óptica para solução de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com concentração $8,192 \times 10^{-2}$ mol/L (cubeta de espessura 1 cm). (a) Logo após a preparação apresentando espécies [II], verde-escuro e (b) 24 h após a preparação apresentando espécies [I], violeta.	52
Figura 22 – Espectros de Absorção UV/Vis para Xerogéis Dopados com Cromo, secos e tratados em atmosfera de Hélio em temperaturas de até 500 °C.	54
Figura 23 – Ampliação dos espectros de Absorção dos Xerogéis Dopados com Cromo, secos e tratados em atmosfera de Hélio em temperaturas de até 500 °C.	55
Figura 24 – Espectros de Absorção UV/Vis para Xerogéis Dopados com Cromo, secos e tratados em atmosfera de Oxigênio em temperaturas de até 500 °C.	57
Figura 25 – Espectros de Absorção UV/Vis para Xerogéis Dopados com baixas concentrações, secos e tratados termicamente em atmosfera de Oxigênio (amostras com espessuras de $\sim 1,430$ mm).	58

- Figura 26 – Ampliação dos espectros de Absorção dos Xerogéis dopados com Cromo, secos e tratados em atmosfera de Oxigênio em temperaturas (a) ambiente, (b) 100 °C, (c) 200 °C, (d) 250 °C, (e) 300 °C, (f) 400 °C e (g) 500 °C, respectivamente. 59
- Figura 27 – Espectros de (a) Excitação e (b) Emissão de Xerogéis Dopados com Cromo, tratados em atmosfera de Hélio, com $\lambda_{\text{Exc}} = 270 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{Emi}} = 330 \text{ nm}$ 62
- Figura 28 – Espectros de (a) Excitação e (b) Emissão de Xerogéis Dopados com Cromo tratados em atmosfera de Oxigênio com $\lambda_{\text{Exc}} = 270 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{Emi}} = 330 \text{ nm}$ 64
- Figura 29 – Análise Térmica Diferencial (DTA) de Xerogéis Puros e Dopados a uma taxa constante de aquecimento de 10 °C/min. 65
- Figura 30 – Análise Térmica Diferencial (DTA) de Xerogéis Puros e Dopados “sem a presença de água” a uma taxa constante de aquecimento de 10 °C/min. 66

Capítulo 1

1 Introdução

1.1 Processo Sol-Gel no contexto Histórico

Há mais de 4000 anos o processo de produção de vidros e cerâmicas é realizado através do processo de fusão de matérias-primas naturais, com pouco ou nenhum beneficiamento. Com o passar do tempo, essa técnica foi sendo refinada levando à produção de materiais sintéticos de alta pureza. A técnica de fusão e calcinação é utilizada até hoje na produção de vários materiais como vidros de janelas, louças, objetos de adornos, vidros ópticos, sensores de gases, materiais supercondutores, entre outras incontáveis aplicações [1-3].

Historicamente, uma nova técnica de preparação de materiais vitro-cerâmicos foi descoberta em 1846 por Ebelman [2,3]. Ele observou que em exposição na atmosfera, um

composto preparado a partir do SiCl_4 e álcool, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ Tetraetilortosilicato (TEOS), lentamente se convertia em um Gel Vítreo embebido em uma fase líquida independente. Ebelman verificou que o fato era devido à reação de hidrólise provocada pela existência de água no ar. Naquela época, somente os químicos [4] demonstraram interesse pela nova técnica.

Em 1864, Graham [5] mostrou que a água presente nos Géis de Sílica poderia ser trocada por solventes orgânicos, argumentando a favor da teoria de que o Gel era constituído de uma rede rígida sólida com poros comunicantes.

Em 1938, quase um século após a descoberta da nova técnica, Hurd [6] mostrou que os Géis de Sílica consistiam de um esqueleto polimérico imerso em uma fase líquida independente.

O processo de secagem supercrítica para a preparação de aerogéis, já tinha sido descoberto em 1932 por Kistler [7] e foi de grande interesse para demonstrar que o Gel era formado por um esqueleto sólido.

Em 1939, Greffcken *et. al.* [8] usaram o alcoóxido para a preparação de filmes finos. Esse processo foi desenvolvido pela companhia alemã Scott Glass, sendo muito bem compreendido e explicado por Schroeder [9].

Ao longo do tempo, inovações e misturas apropriadas permitiram a produção de pós com distribuição homogênea de grãos [10,11]. Um sofisticado trabalho, tanto científico como tecnológico, foi realizado pela indústria de combustível nuclear. Seu objetivo foi preparar pequenas esferas de óxido radiativo, com algumas dezenas de micron de diâmetro, para serem utilizadas nas células de combustível dos reatores nucleares [12,13].

Embora a nova técnica tenha sido descoberta em 1846, somente depois de 100 anos, por volta de 1950, que começou a ser explorada para a produção de vidros e cerâmicas. Isto ocorre devido à possibilidade de preparação de materiais com diversos componentes e, em

alguns casos, de materiais impossíveis de serem preparados por processo convencional, sem a necessidade do processo de fusão [14]. Essa nova técnica recebeu então o nome de “Processo Sol-Gel”.

O grande interesse pelo processo se deu mesmo a partir da década de 70 do século passado, onde a maioria dos metais da tabela periódica foi sintetizada em alcóxidos. A grande diversidade de alcóxidos ampliou as vantagens do processamento de materiais com novas composições como, por exemplo, materiais com multicomponentes. O Processo Sol-Gel provocou uma enorme revolução no cenário científico e tecnológico das Ciências dos Materiais, principalmente na produção de vidros e cerâmicas, permitindo o processamento de materiais vítreos dopados com corantes orgânicos e até mesmo com polímero PPV (Poly Phenylene Vinylene) [15].

Por sua versatilidade e também não convencionalidade de suas propriedades, o Processo Sol-Gel atraiu rapidamente a atenção da comunidade científica e tecnológica. Hoje, essa atração parece ter aumentado ainda mais pelo fato de que, nas últimas décadas, o número de trabalhos publicados na área ter crescido expressivamente, aumentando ainda mais a cada dia.

A aplicação deste processo já ocupa importantes papéis na indústria de produtos tecnológicos como membranas para ultrafiltração, filmes finos anticorrosivos, filmes com propriedades ópticas e eletrônicas, vidros de flúor, lasers, entre outros [15-18]. Os procedimentos para preparação de vidros e cerâmicas de sílica feitos a partir do Processo Sol-Gel têm por base a hidrólise do TEOS, ou Tetrametilortosilicato (TMOS), combinados juntamente com nitratos, acetatos e até alcóxidos de outros metais.

O fascínio em preparar não somente Géis Vítreos com multicomponentes a temperatura ambiente, mas também toda a aplicabilidade e vantagens do Processo Sol-Gel,

tem motivado pesquisadores de todo mundo a compreender melhor todas as etapas envolvidas no processo.

No Brasil, o estudo do processo Sol-Gel foi iniciado em fins de 1984 na Universidade de São Paulo – USP São Carlos, por um grupo liderado pelo Prof. Dr. Michel André Aegerter.

O Grupo de Novos Materiais do Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas de Rio Claro – UNESP, teve início em 1992, quando recebeu o primeiro auxílio à pesquisa para a implantação do Laboratório de Materiais, atraindo a atenção e curiosidade de novos pesquisadores do Departamento, também fascinados pelo processo. E foi esse mesmo fascínio despertado em muitos cientistas, o qual me levou à realização deste trabalho.

O objetivo deste trabalho foi preparar Xerogéis de Sílica obtidos através da sonohidrólise do TEOS sob catálise ácida de HCl e estudar o comportamento do íon Cromo dentro da matriz de Sílica. A dopagem foi realizada pela adição de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ logo após a reação de hidrólise. A geleificação foi acelerada pela adição de NH_4OH até o Sol atingir $\text{pH} \sim 5$. O envelhecimento e a secagem das amostras foram realizados em atmosfera ambiente à temperatura de 37°C durante 60 dias. Os Xerogéis foram tratados em temperaturas de até 500°C em atmosferas de Hélio e Oxigênio, por períodos de 10 horas. O estudo foi realizado utilizando as técnicas de Espectroscopia de Absorção e Emissão UV/Vis e Análise Térmica Diferencial (DTA), visando observar transições do íon Cromo dentro da matriz de Sílica para outros estados de oxidação como Cr^{4+} , Cr^{5+} e Cr^{6+} . As medidas foram realizadas de forma sistemática em função da temperatura dos tratamentos térmicos.

Capítulo 2

2 Fundamentação Teórica

O Processo Sol-Gel pode ser definido como sendo a síntese de materiais vitro-cerâmicos através da preparação de um Sol seguido pela sua geleificação e remoção da fase líquida segundo Hench & West e Brinker & Scherer [3,19].

2.1 Sol

O termo Sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais em um líquido. Partículas coloidais são aquelas com dimensões de 1-1000nm, podendo conter entre 10^3 e 10^9 átomos [20,21]. Nas partículas coloidais a força gravitacional pode ser desprezada e a interação é dominada por forças de curto alcance, como as forças de van der Waals e as

elétricas devido às cargas presentes na superfície das partículas. Se o Sol sofrer uma desestabilização por algum motivo, a conectividade das partículas pode aumentar. Com isso, a viscosidade do Sol também aumenta devido ao aumento no número de ligações entre as partículas, tornando o Sol rígido. Neste caso, dizemos que o Sol geleificou e por isso recebe o nome de Gel. A velocidade de transformação do Sol em Gel é influenciada por diversos fatores como o pH do Sol, temperatura, entre outros [3,22,23].

Não se pode definir com precisão o ponto em que o Sol passa de um fluido viscoso para um Gel, pois esta transformação é gradual. Em geral, o ponto de geleificação é definido no instante em que o Sol não pode ser vertido para outro frasco. O tempo de geleificação é definido pelo tempo decorrido entre a preparação do Sol com o adicionamento de NH_4OH até sua transformação em um Gel, t_{gel} . [24].

2.2 Gel

O termo Gel pode ser visto como sendo um sistema formado por uma rede rígida porosa de partículas coloidais (Gel Particulado) ou, cadeias poliméricas (Gel Polimérico), que se encontra imerso em um líquido independente. As dimensões dos seus poros são submicrométricas ($< 10^{-6} \text{ m}$) [20]. A Figura 1 apresenta um esquema de transição Sol-Gel.

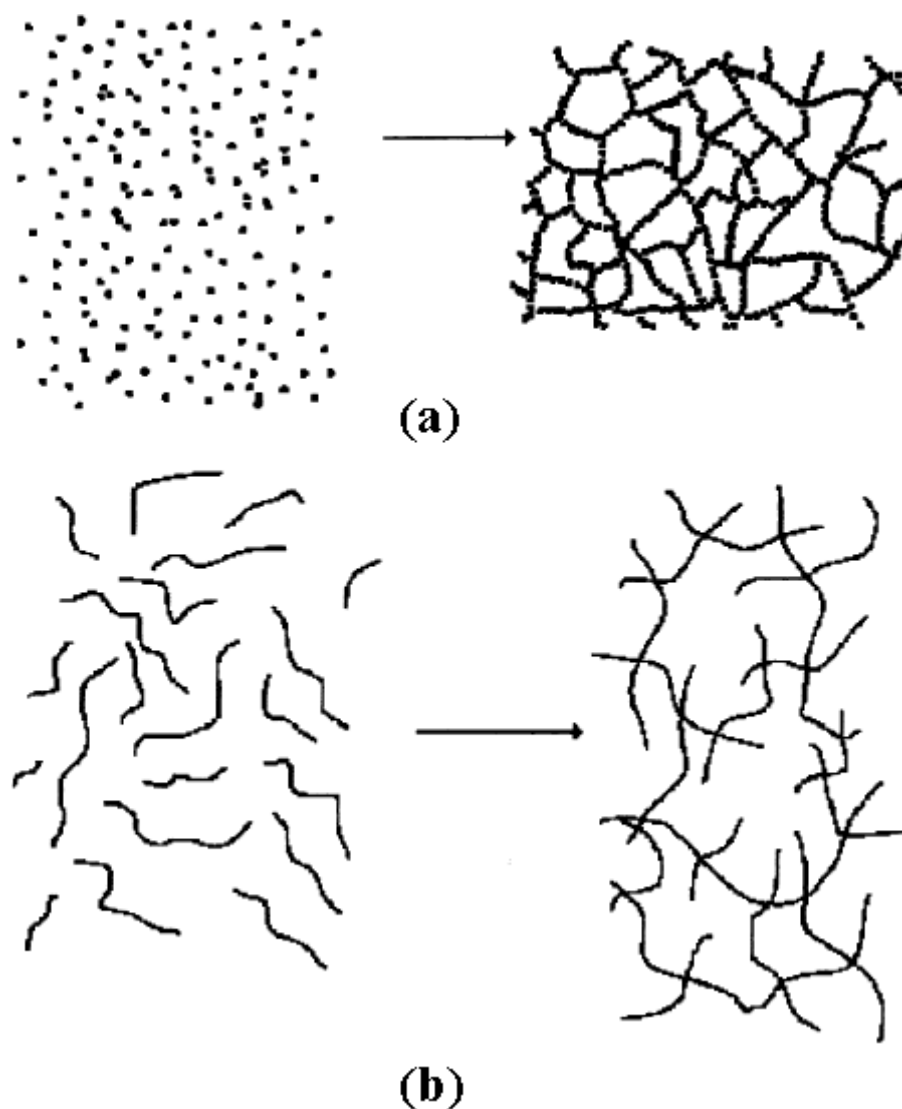


Figura 1 – Esquema da transição Sol-Gel: (a) Formação de Gel Particulado e (b) formação de Gel Polimérico.

Existem diversos processos para a obtenção de Sols [22-25]. No Processo Sol-Gel é necessário um precursor para a preparação do Sol. Em geral, o precursor consiste de um elemento metálico tendo vários elementos ligantes, podendo ser orgânico ou inorgânico. O uso de precursores como alcóxidos metálicos é muito comum no Processo Sol-Gel. No nosso trabalho utilizamos como precursor o Tetraetilortosilicato (TEOS) que tem como elemento “metálico” a sílica e como ligante um radical orgânico, o radical etil.

Um alcano é uma molécula que contém somente Carbono e Hidrogênio ligados exclusivamente por uma ligação covalente simples, como o metano (CH_4), o etano (C_2H_6) e em geral são representados pela fórmula ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$). Um alquil é um ligante formado pela remoção de um Hidrogênio da molécula de alcano, produzindo, por exemplo, o Metil ($\bullet\text{CH}_3$) ou Etil ($\bullet\text{C}_2\text{H}_5$), onde ($\bullet$) indica que existe um elétron disponível para formar a ligação. O álcool é uma molécula formada pela adição de um grupo hidroxila (OH^-) a uma molécula de um alquil, como no Metanol (CH_3OH) ou Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Um alcoóxido é um ligante formado pela remoção de um próton que forma a hidroxila do álcool, como o Metoóxido ($\bullet\text{OCH}_3$), ou o Etoóxido ($\bullet\text{OC}_2\text{H}_5$). O alcoóxido metálico é uma molécula formada pela adição de um alcoóxido a um metal (M), ex: $\text{M}(\text{OCH}_3)_n$ ou $\text{M}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$, onde n é a valência do metal. Os metais alcoóxidos são da família dos compostos metalorgânicos, isto é, possuem um ligante orgânico preso a um metal. Os mais estudados até então são: o Tetraetóxido de Silício, ou Tetraethoxysilane, ou Tetraetilortosilicato (TEOS), cuja fórmula química é expressa por $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ e o Tetrametóxido de Silício, ou Tetramethoxysilane, ou Tetrametilortosilicato (TMOS), $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$.

Os compostos organometálicos são definidos como tendo um Metal ligado diretamente ao Carbono e não Metal-Oxigênio-Carbono, como nos alcoóxidos metálicos. Portanto, os metais alcoóxidos não são organometálicos, mas esse termo errôneo é usado frequentemente na literatura.

Os alcoóxidos metálicos são precursores populares do Processo Sol-Gel, pois reagem “facilmente” com a água. A cinética das reações do Processo Sol-Gel pode ser descrita sob vários níveis de sofisticação. No nível mais rudimentar, utilizamos somente a concentração dos grupos funcionais, sem nos preocuparmos como esses grupos estão ligados aos átomos de Silício. Dessa forma, precisamos somente de três reações para descrever o processo: Reações de hidrólise, condensação com produção de álcool e condensação com produção de água.

2.3 Hidrólise

A palavra hidrólise significa decomposição pela água, mas são raros os casos em que a hidrólise ocorre somente na presença de água. Para favorecer a reação de hidrólise utilizamos um agente catalisador. Dependendo do agente catalisador, da temperatura, da quantidade de água, da homogeneização, do pH da solução, entre outros fatores, a reação de hidrólise pode ser incompleta. A reação abaixo mostra de forma simplificada o processo de hidrólise [2,3], onde o radical hidroxila liga-se diretamente com o metal.



onde:

Si é o elemento metálico

R é um radical alquil

ROH é o álcool formado na reação

A hidrólise promove o aparecimento de álcool o qual acelera o processo de homogeneização da mistura e conseqüentemente, acelera a reação de hidrólise. Após o início da reação de hidrólise podem ocorrer outras duas reações desencadeando dois processos de condensação: um com produção de água e o outro com produção de álcool.

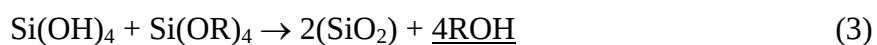
2.4 Policondensação

De uma forma simplificada as reações de condensação com produção de água e álcool podem ser representadas por:

Reação de policondensação com produção de água



Reação de policondensação com produção de álcool



Pelo fato do metal alcoóxido de silício (TEOS) e água serem imiscíveis [26], o estudo cinético das reações de hidrólise e condensação dos metais alcoóxidos de silício, tem sido feito na presença de agentes homogeneizantes como o álcool ou acetona [27,28]. No entanto, o álcool não atua somente como agente homogeneizante, podendo promover a reação de esterificação ou de alcoólise, que são reações reversas de hidrólise e condensação com produção de álcool. Ainda mais, o comprimento do radical alquil utilizado como solvente e o grau de ramificação do grupo alcoóxido retardam a reação de hidrólise dos alcooxisilanos [29].

A condensação da sílica em meio ácido com pH menor do que 2, resulta na formação de polímero de sílica com baixa ramificação devido à baixa velocidade de condensação da

sílica. O aumento da velocidade de condensação da sílica, com o aumento do pH de obtenção, leva à formação de cadeias mais ramificadas [22,23].

Estudos de NMR [30] no sistema TEOS-Álcool-Água mostrou que a técnica somente consegue separar as reações de hidrólise e policondensação para altas concentrações de água. Para o sistema TMOS-Metanol-Água, a técnica [31,32] mostrou que a taxa de reação de hidrólise em condição ácida é maior que a soma de ambas as taxas de reação de condensação com produção de álcool e água. No entanto, a técnica não consegue estudar a reação de hidrólise do TMOS separadamente, pois a reação é muito rápida para ser seguida por NMR. Portanto, na maioria dos casos, não é a reação de hidrólise que limita o tempo de geleificação, e ambos os processos de condensação são competitivos na geleificação. Em muitos casos, dependendo do pH, da quantidade de água e álcool, da eventual adição de catalisadores, da temperatura e de outros fatores, as reações de hidrólise e condensação podem ocorrer simultaneamente [32,33]. Pope & Mackenzie [34], propuseram um modelo qualitativo para explicar as taxas de reação de hidrólise e policondensação em função do pH dos Sols. O resultado está representado na Figura 2.

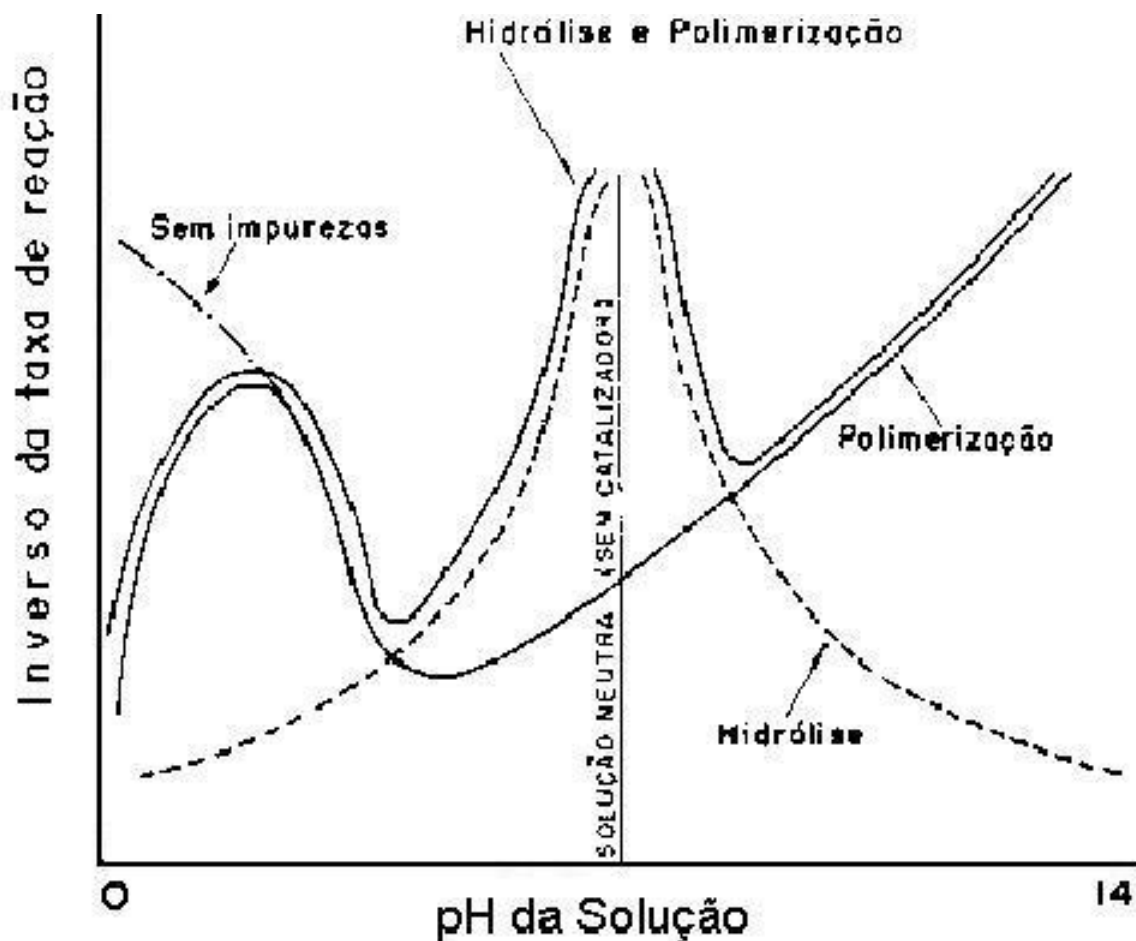


Figura 2 – Inverso da taxa de reação de hidrólise e policondensação em função do pH dos Sols [34].

A preparação de materiais monolíticos, utilizando o Processo Sol-Gel, exige que as reações de hidrólise e condensação sejam completas e se processem de forma controlada, portanto os parâmetros que determinam a evolução dessas reações devem ser rigidamente obedecidos. A forma do produto final SiO_2 depende de fatores que influenciaram a evolução das reações de hidrólise e condensação, podendo o produto final ser um Filme Fino, uma Fibra, um Pó Fino Monodisperso, um Gel Vítreo Monolítico ou ainda uma Cerâmica. Portanto, o controle desses parâmetros é de primordial importância para definir a estrutura e as propriedades do produto final. Como exemplo, a relação molar $H_2O:Si$, (r), na reação de

hidrólise pode variar de 1 a 50 ou mais, e a concentração de ácido ou base pode variar de menos que 0.01 a 7 Molares [35,36], dependendo do produto final desejado.

Um procedimento muito utilizado e eficiente para a preparação de géis monolíticos consiste na utilização de duas etapas:

- 1) Em condições ácidas, $\text{pH} < 2$ e $r > 4$, promove-se a hidrólise.
- 2) Em seguida promove-se a policondensação elevando o pH para valores próximos de 5.

Tarasevich [37,38] reportou que se o sistema Metal-Alcoóxido-Água fosse submetido à intensa radiação ultra-sônica, não haveria necessidade de utilizar solventes para homogeneizar a mistura e que a reação de hidrólise teria início quando o catalisador fosse adicionado. O método consiste em submeter o sistema Alcoóxido Metálico + Água + Catalisador, a intensa radiação ultra-sônica, (~ 20 kHz) que é a gerada por um transdutor imerso na mistura. Após alguns minutos, nota-se que a mistura, ainda não homogênea, borbulha violentamente tornando-se em seguida homogênea. A radiação ultra-sônica é mantida por mais alguns minutos e é desligada, transferindo o Sol para um molde aonde irá geleificar. Géis assim preparados recebem o nome de Sonogéis.

A ação do ultra-som [2], produz um efeito de atomização, emulsificando a mistura Metal-Alcoóxido-Água, dando início à reação de hidrólise. A hidrólise promove o aparecimento de álcool o qual acelera o processo de homogeneização da mistura e conseqüentemente acelera a reação de hidrólise. Esse efeito é certamente provocado pelo fenômeno de cavitação, que produz alta pressão e aquecimento em pontos do líquido sujeito a

ondas ultra-sônicas. Avnir [39] reportou que esse simples processo poderia ser efetivo para mistura TMOS-Água, mas era extremamente lenta para o sistema TEOS-Água. Zarzycki [2] observou que o fenômeno de cavitação poderia ser provocado por agitação em altas rotações (~ 20.000 rpm) e poderia ser utilizado para homogeneizar a mistura TEOS-Água, mas era irregular e mais difícil de controlar. Zarzycki [2] também realizou um estudo sistemático para compreender os mecanismos envolvidos na sono-catálise, comparando as propriedades estruturais dos sonogéis com os preparados pelo processo clássico na presença de solventes alcoólicos. Seus estudos mostraram que:

- a) A sono-hidrólise do TEOS e TMOS era eficiente mesmo na presença de Aerosil (pequenas partículas de SiO_2).
- b) Para temperatura constante, o tempo de geleificação estava diretamente relacionado com a intensa radiação de ultra-som aplicado.
- c) Que os sonogéis apresentavam maior densidade quando comparados com os géis clássicos.
- d) Que o comportamento dos sonogéis durante os tratamentos térmicos diferia dos géis clássicos.
- e) Que a conversão em vidro dos aerogéis, obtida via sono-hidrólise, era mais rápida.

Portanto, seus estudos concluíram que a intensidade de radiação ultra-sônica constitui um parâmetro adicional e pode ser utilizado para controlar a textura do Gel resultante.

2.5 Sinérise

Sinérise é a denominação do fenômeno de encolhimento da rede do Gel, do qual resulta a expulsão do líquido dos poros. A sinérise geralmente ocorre por causa da formação de novas ligações resultantes da reação de policondensação ou da ligação de hidrogênio. A sinérise é um processo irreversível na maioria dos sistemas de Géis inorgânicos [3,22,23].

2.6 Envelhecimento e Secagem

Nesse estágio, a tensão superficial exercida pelo líquido nas paredes dos poros na interface vapor-líquido, pode chegar a 20 ton/cm^2 para diâmetros de poros da ordem de 20 nm em temperaturas de 150 °C [22,23]. Durante este processo, a estrutura do gel é profundamente modificada, havendo uma enorme contração com diminuição da área superficial e do volume dos poros.

Portanto, dependendo do tamanho da amostra este processo leva em média 30 dias ou mais. O processo de secagem do Gel úmido envolve três estágios distintos [40] que podem ser identificados com relação à taxa de evaporação da fase líquida num processo usual de secagem na obtenção dos Xerogéis:

- 1 – O primeiro estágio é chamado de período de taxa constante (CRP) (“Constant rate period”), onde ocorrem as maiores modificações no volume, peso e estrutura do Gel, sendo controlado pela taxa de evaporação do solvente na superfície externa do corpo. O

menisco líquido/vapor é mantido na superfície externa do corpo enquanto a rede sólida do Gel colapsa dentro do líquido como resultado de forças compressivas impostas pela tensão superficial do líquido [40,41].

- 2 – O segundo estágio é denominado de primeiro período de queda de taxa o qual se inicia quando a rede sólida do Gel torna-se suficientemente forte para resistir a maiores contrações. O raio do menisco líquido/vapor torna-se suficientemente pequeno para o menisco entrar no poro que começa a se esvaziar. Este estágio é controlado pelo fluxo do líquido através de pequenos poros e de camadas de líquido sobre a superfície de poros, o que resulta em variações pequenas no peso e no volume do Gel [42]. Neste estágio, as tensões internas provocadas pelo dissimilar esvaziamento dos poros freqüentemente causam o desenvolvimento de trincas nos Géis.
- 3 – O terceiro estágio é denominado de segundo período de queda de taxa o qual tem início quando a trajetória do líquido até a superfície externa torna-se descontínua, sendo o processo controlado por evaporação dentro dos poros e por difusão do vapor até a superfície, proporcionando apenas uma perda de peso muito pequena até o equilíbrio final [42].

2.7 Xerogéis

Dependendo da técnica utilizada para a preparação e secagem, os Géis podem receber diferentes nomenclaturas. O Xerogel é obtido quando a fase líquida remanescente das reações de hidrólise e policondensação é retirada por processo convencional de secagem em estufas com temperaturas inferiores a 300 °C [22,23]. Para a obtenção de peças monolíticas o procedimento de secagem deve ser realizado lentamente. Durante a secagem, somente taxas de aquecimento muito pequenas permitem manter a monoliticidade dos Géis durante o tratamento térmico. Podemos dizer após essa rápida apresentação do Processo Sol-Gel que a versatilidade proporcionada pelo processo é muito ampla. Algumas vantagens do método estão em preparar vidros com alta homogeneidade, elevada pureza da matéria prima, possibilidade de controle da estrutura a nível nanométrico, baixa temperatura de preparação, dopagem com materiais orgânicos e íons metálicos como o Cromo e outros que podem alterar o estado de oxidação com tratamentos térmicos, a qual é a proposta do nosso trabalho. Muitas outras vantagens estão mencionadas na literatura juntamente com suas desvantagens [43]. Pode-se esperar que nos próximos anos sejam realizados diversos progressos com o novo processo, da mesma forma que algumas previsões feitas a seu respeito acabaram-se cumprindo [44,45].

2.8 O Cromo e seus estados de oxidação

A configuração eletrônica do Cromo no estado fundamental (Cr) é $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$, portanto semipreenchida e estável. O número de oxidação do Cromo varia de (I) a (VI). O Cr^{2+} é o redutor ($\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, $E^0 = -0,41 \text{ V}$). Sendo o mais estável, o estado trivalente, Cr^{3+} , está relacionado com a elevada energia de estabilização do campo cristalino octaédrico, proveniente de sua configuração eletrônica: $[\text{Ar}] 3d^3$. Em soluções aquosas Cr^{4+} e Cr^{5+} são instáveis apresentando as seguintes configurações eletrônicas: $[\text{Ar}] 3d^2$ e $[\text{Ar}] 3d^1$, respectivamente [46,47].

A maioria dos complexos hexacoordenados de Cr^{3+} , configuração d^3 , são octaédricos. Os complexos tetracoordenados de Cr^{4+} descritos na literatura com configuração d^2 são tetraédricos. Por exemplo, o íon d^3 em campo octaédrico apresenta desdobramento em T_{1g} , T_{2g} e A_{2g} , como pode ser visto no diagrama de correlação, Figura 3 [48].

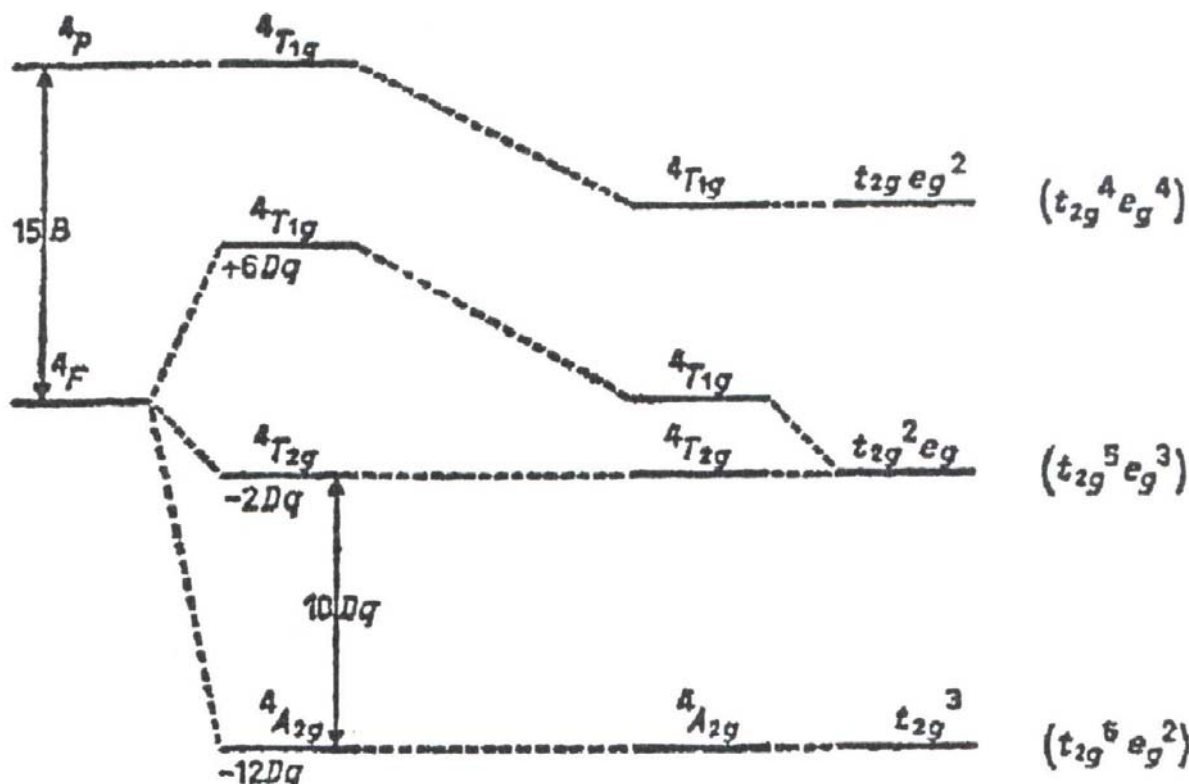


Figura 3 – Diagrama de correlação para um íon d^3 em campo octaédrico [48].

Os espectros eletrônicos de absorção do Cromo apresentam duas bandas centradas em ~ 410 nm e ~ 590 nm que são atribuídas ao Cr^{3+} em coordenadas octaédricas, sendo transições eletrônicas d-d $4A_2 \rightarrow 4T_1$ e $4A_2 \rightarrow 4T_2$, respectivamente [16,17,49,50]. As bandas de absorção centradas em ~ 460 nm e ~ 670 nm são atribuídas às transições $3A_2 \rightarrow 3T_2$ e $3A_2 \rightarrow 3T_1$ do Cr^{4+} em coordenadas tetraédricas, respectivamente [17,51,52]. As bandas de absorção centradas em ~ 350 nm e ~ 450 nm são relacionadas ao desdobramentos dos níveis de energia 2D do Cr^{5+} em um campo cristalino octaédrico podendo ser atribuídas ao estado fundamental 2T_2 e o estado excitado 2E [53]. Podem ser também atribuídas à transição $^2T_2 \rightarrow ^2E$, mas em campos tetraédricos [17]. As bandas de absorção centradas em ~ 260 nm e ~ 350 nm, juntamente, são atribuídas à transferência de carga do metal ligante do Cr^{6+} em simetria tetraédrica [16,50,54].

Como nossas amostras foram preparadas com soluções de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hidratada, é interessante ressaltar que o Cromo possui a propriedade de realizar ligações com o Oxigênio e com o Cloro [55-58]. Sendo assim, uma solução contendo complexos de cloroaquacromo pode apresentar três espécies (0, I e II) com diferentes espectros de absorção dependendo de como os íons de Cromo estão ligados aos íons de Cl e H_2O . Quando o sal $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é dissolvido em H_2O se observa uma solução verde apresentando duas bandas de absorção centradas em 450 nm e 635 nm associadas à espécie II (diclorotetraaquacromo) $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. Depois de algum tempo, ~ 1 hora, outras espécies são observadas, espécie I (cloropentaaquacromo) $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ e espécie 0 (hexaaquacromo) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Após 24 horas o equilíbrio é atingido e somente a espécie 0 é observada com bandas de absorção centradas em 407 nm e 575 nm, dando a solução uma coloração violeta.

Capítulo 3

3 Aspectos Experimentais: Preparação das Amostras

3.1 Procedimento Experimental para Síntese de Amostras Puras

3.1.1 Sono-hidrólise

Todas as amostras foram preparadas a partir de 25 mL de TEOS (Tetraetilortosilicato, Aldrich 98%), 8 mL de H₂O destilada e deionizada e 5 mL de solução de HCl (0,1 N – Merck 37 %). Nessas condições temos uma mistura bifásica de TEOS:H₂O:HCl com fração molar em torno de 1:6,45:0,0045 respectivamente. Para promover a reação de hidrólise, o composto

de ~ 38 mL (TEOS + H₂O + HCl) foi submetido à estimulação ultra-sônica de potência constante (~ 60 W) por um período de 10 minutos. O equipamento utilizado é da Sonics & Materials VC600 que opera a 20 kHz com o transdutor de 13 mm de diâmetro imerso na mistura. A reação de hidrólise foi promovida no interior de um béquer a temperatura ambiente. Nessas condições, a taxa de hidrólise atingiu o máximo em ~ 4 minutos após a aplicação do ultra-som [59,60]. Visualmente pôde ser notado que o composto, anteriormente pouco transparente e cheio de bolhas, repentinamente tornou-se totalmente translúcido. Simultaneamente ao descrito acima, observou-se o desaparecimento total do ruído ultra-sônico. O ultra-som permaneceu aplicado por mais 6 minutos, não sendo observada nenhuma mudança durante esse último período. Em seguida, adicionamos 14,3 mL de H₂O para o sistema atingir a relação molar [H₂O]/[TEOS] $\sim 15,0$ e então, aplicou-se radiação ultra-sônica por mais 2 minutos para completar a homogeneização. A alta fração molar de H₂O foi utilizada a fim de favorecer a produção de peças monolíticas [61]. O Sol assim preparado apresenta pH ~ 2 e sua temperatura situa-se em torno de 70 °C. A priori, a reação de hidrólise atingiu o final. O monitoramento do pH foi realizado através de papel indicador Merck (0-14). O Sol é então mantido sob agitação mecânica até que sua temperatura retorne a ambiente.

3.1.2 Geleificação

As reações de policondensação foram aceleradas elevando o pH do Sol para valores próximos de 5 [34-36]. Tal procedimento foi realizado sob agitação mecânica, adicionando lentamente ao Sol 4,0 mL de solução de NH₄OH (0,1 N). A relação molar final de TEOS:H₂O:HCl:NH₄OH é de 1:15,3:0,00045:0,00031 respectivamente. A seguir, o Sol foi

depositado em recipientes de policarbonato especialmente construídos para seu acondicionamento durante a geleificação. A forma do recipiente é quem define a forma da amostra. Na Figura 4 apresentamos dois recipientes especialmente construídos para a obtenção de amostras em forma laminar. Os recipientes foram fechados e mantidos a 37 °C em atmosfera de vapor de H₂O/Etanol, com mesma relação molar da fase líquida que apareceria embebendo o Gel caso as reações de hidrólise e policondensação tivessem sido completadas. Nessas condições, a geleificação ocorreu dentro de um período de ~ 2 horas e assim foram mantidas durante o seu envelhecimento. A Figura 5 apresenta o esquema de obtenção dos Géis de Sílica.

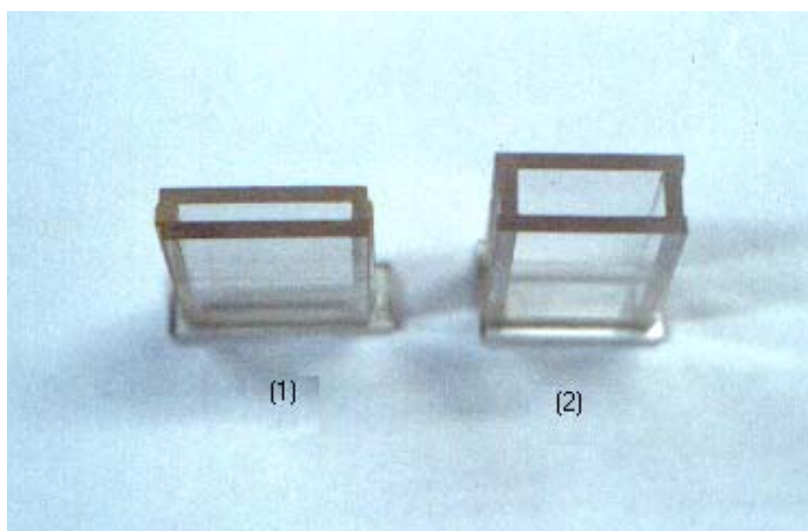


Figura 4 – Fotografia dos suportes de amostra construídos em policarbonato.

Dimensões internas: Suporte 1 – (50 x 30 x 3) mm³
Suporte 2 – (50 x 25 x 7.5) mm³

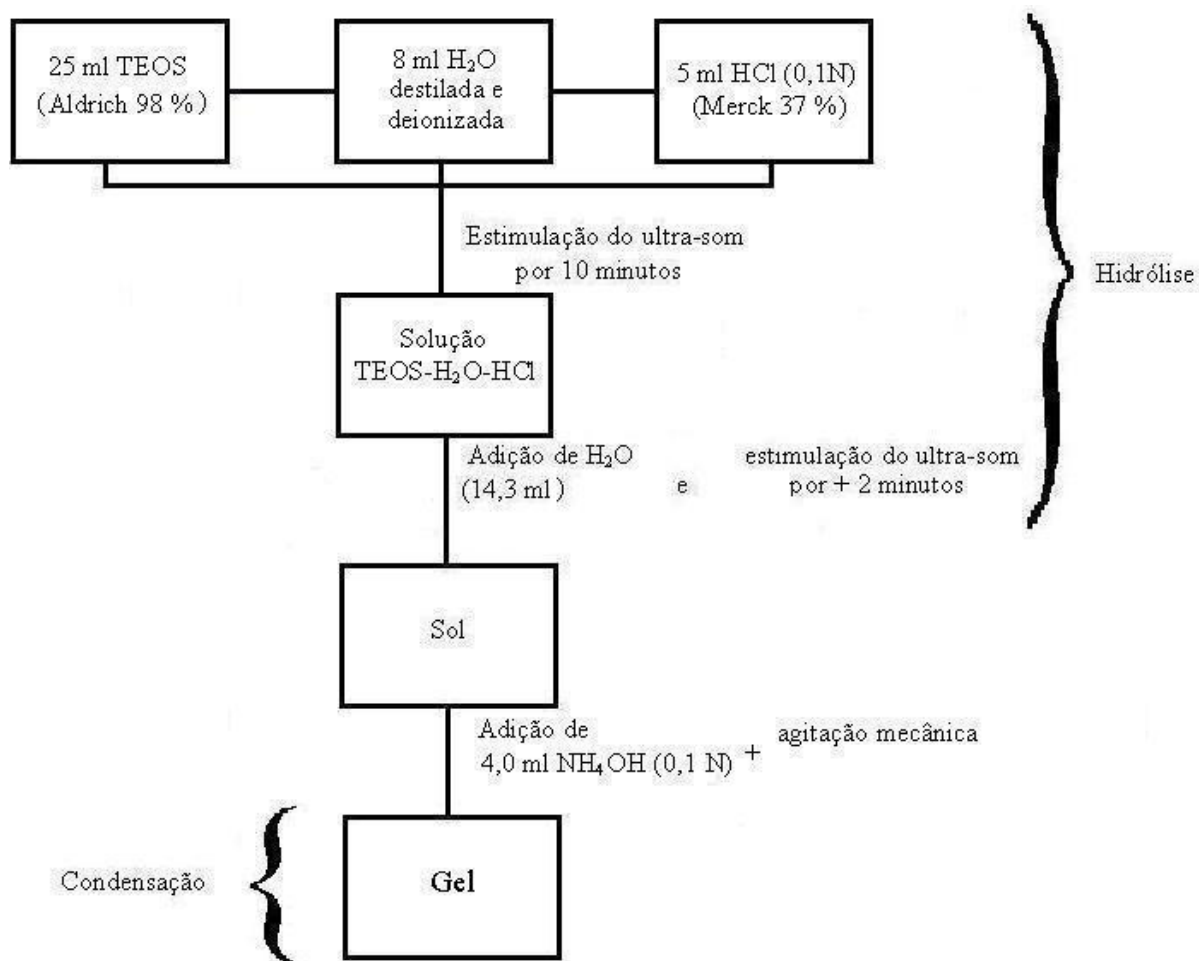


Figura 5 – Representação esquemática do método de obtenção dos Géis de Sílica.

3.1.3 Envelhecimento e Secagem

Para a obtenção dos nossos Xerogéis, as amostras foram retiradas dos recipientes de policarbonato, transferidas e acomodadas em recipientes de polipropileno parcialmente fechados permitindo a evaporação dos solventes.

Após 1 ou 2 dias, notou-se que as amostras estavam soltas no interior do recipiente e embebidas na fase líquida que remanesceu das reações de hidrólise e policondensação (efeito

sinérise). Para fins de visualização do efeito sinérise, a Figura 6 apresenta um Gel Puro em forma cilíndrica após envelhecer 5 dias à temperatura de 37°C. É facilmente notado que o Gel apresenta uma contração em seu volume e está imerso na fase líquida que remanesceu das reações de hidrólise e policondensação.



Figura 6 – Efeito Sinérise para um Gel Puro após 5 dias de envelhecimento mantido à temperatura de 37 °C.

A secagem dos Xerogéis foi realizada a 37°C por um período de 60 dias. Após esse período observou-se uma contração volumétrica com cerca de $\sim 70\%$. As amostras obtidas no suporte nº 1 apresentaram dimensões aproximadas de $(19 \times 13 \times 1.4)\text{mm}^3$, enquanto que as amostras obtidas no suporte nº 2 apresentaram dimensões de $(19 \times 12 \times 3.7)\text{mm}^3$.

aproximadamente. Para manter a monoliticidade, somente após a secagem os Xerogéis foram submetidos a tratamentos térmicos.

3.2 Procedimento Experimental para Síntese de Amostras Dopadas

Os mesmos procedimentos de preparação dos Sols Puros foram realizados para o Sols Dopados com Cromo. As dopagens foram realizadas após o término da reação de hidrólise. A solução dopante foi preparada utilizando Cloreto de Cromo hidratado ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) diluído em água destilada e deionizada, com concentração $[\text{Cr}] = 8,192 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. Dependendo da concentração final desejada, diferentes frações da solução acima especificada foram adicionadas ao Sol juntamente com H_2O , permitindo assim, que o sistema atingisse relação molar $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}] \sim 15$. Em seguida, o Sol foi mantido por mais 2 minutos sob radiação ultra-sônica para garantir sua homogeneização. De forma idêntica ao Sol Puro, o sistema foi mantido sob agitação mecânica até que sua temperatura retornasse à ambiente, e em seguida foi feita a correção do pH. Para o Gel Dopado o efeito Sinérise somente tornou-se observável após 5 dias, sendo necessário um envelhecimento de até 15 dias para que a amostra se soltasse totalmente do recipiente. Tal fato ocorre devido ao dopante atuar como solução tampão, impedindo que o Sol atinja as condições de pH favoráveis à reação de policondensação. Após sua geleificação teve-se o início do processo de secagem. Estes procedimentos estão representados no esquema da Figura 7.

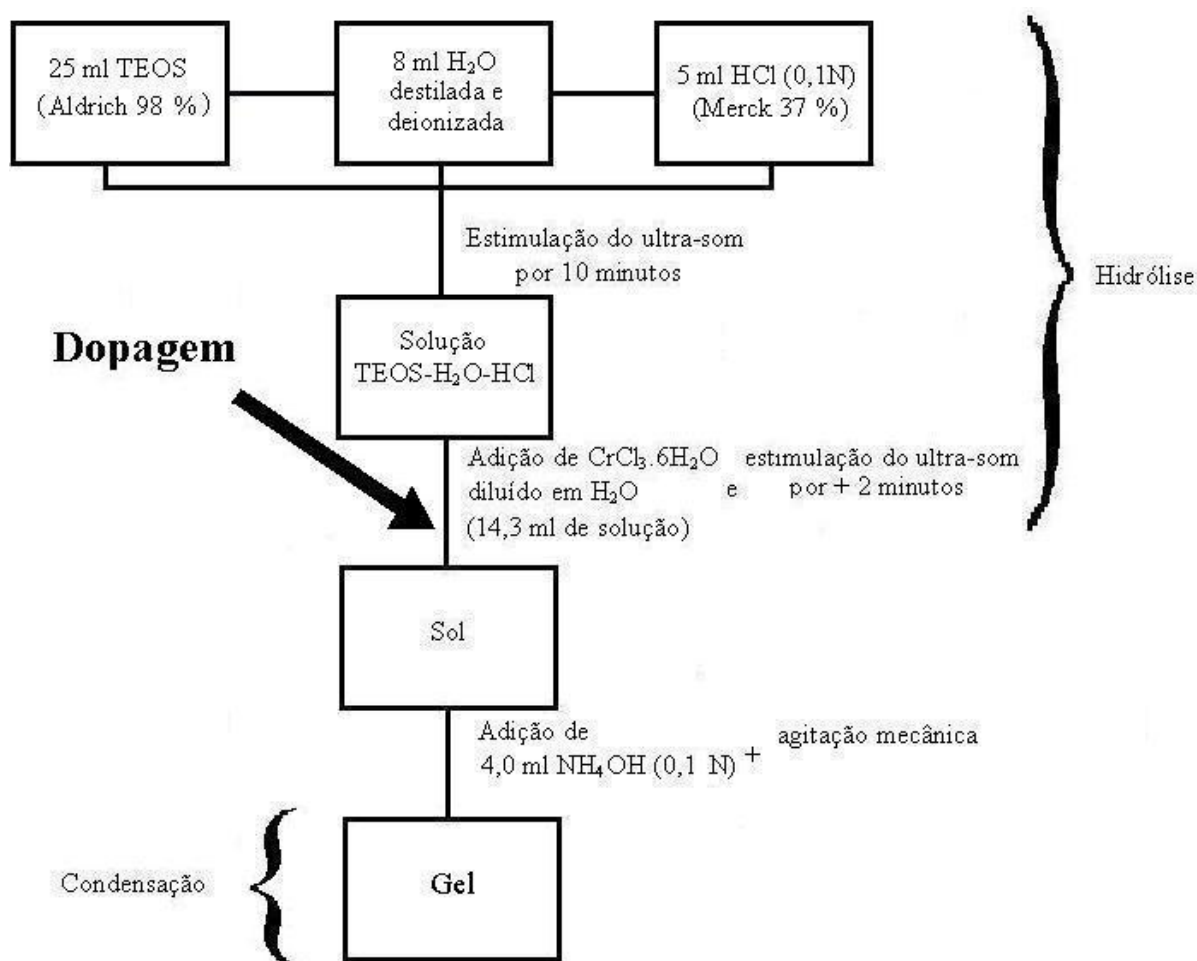


Figura 7 – Representação esquemática do método de obtenção dos Géis de Sílica Dopados com Cromo.

3.3 Xerogéis

O Xerogel foi obtido depois de realizada lentamente a secagem dos Géis de modo a manter sua monoliticidade. A secagem dos Géis foi realizada à temperatura de 37 °C sendo mantidos por um período mínimo de 30 dias. Para as amostras Dopadas com Cromo, esse período foi estendido para 60 dias. A Figura 8 apresenta uma fotografia dos Xerogéis

Dopados com diferentes concentrações. Os Xerogéis assim obtidos apresentaram espessuras com dimensões de ~ 1,430 mm para amostras finas e de ~ 3,530 mm para amostras grossas.

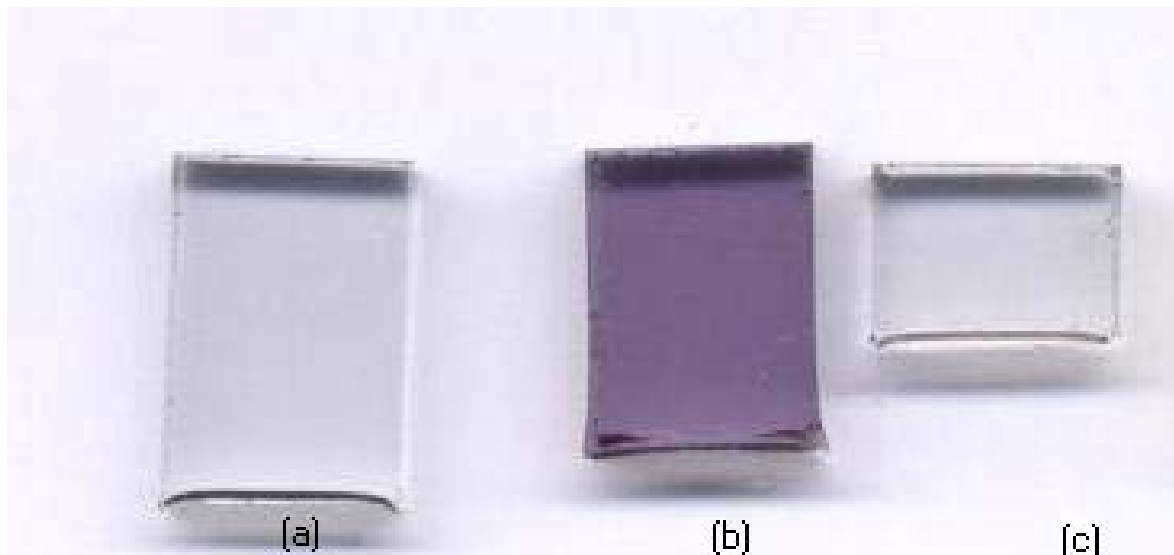


Figura 8 – Xerogéis Dopados com Cr^{3+} e secos à temperatura ambiente (durante 60 dias) nas com concentrações (a) 0,05, (b) 0,1 e (c) 0,01.

3.4 Tratamento Térmico

O tratamento térmico foi realizado utilizando um equipamento da BP Engenharia, constituído de um forno acoplado a um sistema PID, controlado por um microcomputador. O forno permite que os tratamentos das amostras possam ser realizados em atmosfera controlada. As amostras foram introduzidas no interior do forno através de tubos de quartzo ligados a cilindros de Hélio, ou Oxigênio. No interior dos tubos, o fluxo dos gases foi mantido constante e as amostras são mantidas em “barquinhas” de alumina. As “barquinhas” são mostradas na Figura 9. A Figura 10 mostra o arranjo experimental do forno. O equipamento foi minuciosamente verificado e testado, evitando vazamentos dos gases ou entradas de ar nos

tubos. Após tratamento e retorno da temperatura ambiente, as amostras de Xerogéis foram submetidas a Caracterizações Ópticas de Absorção e Emissão UV/Vis.



Figura 9 – “Barquinhas” de alumina utilizadas como suporte das amostras no tratamento térmico.



Figura 10 – Arranjo Experimental do forno com o acoplamento dos tubos de quartzo.

Os tratamentos térmicos dos Xerogéis foram realizados em atmosfera controlada de Hélio e Oxigênio, com taxas de aquecimento inferiores a 1 °C/h, em temperaturas de 100, 200, 250, 300, 400 e 500 °C por período de 10 horas. Dependendo da temperatura final do tratamento, as taxas de aquecimento foram escolhidas de modo a manter a monoliticidade dos Xerogéis. As taxas de aquecimento inicialmente podem ser mais elevadas pelo fato de que os Xerogéis já tenham sido tratados termicamente em determinada temperatura. O período de 10 horas de tratamento térmico promove uma estabilização na estrutura dos Xerogéis evitando a formação de trincas. Após tratamento em determinada temperatura as taxas podem ser um pouco mais elevadas. A Figura 11 apresenta as taxas de aquecimento utilizadas em cada tratamento.

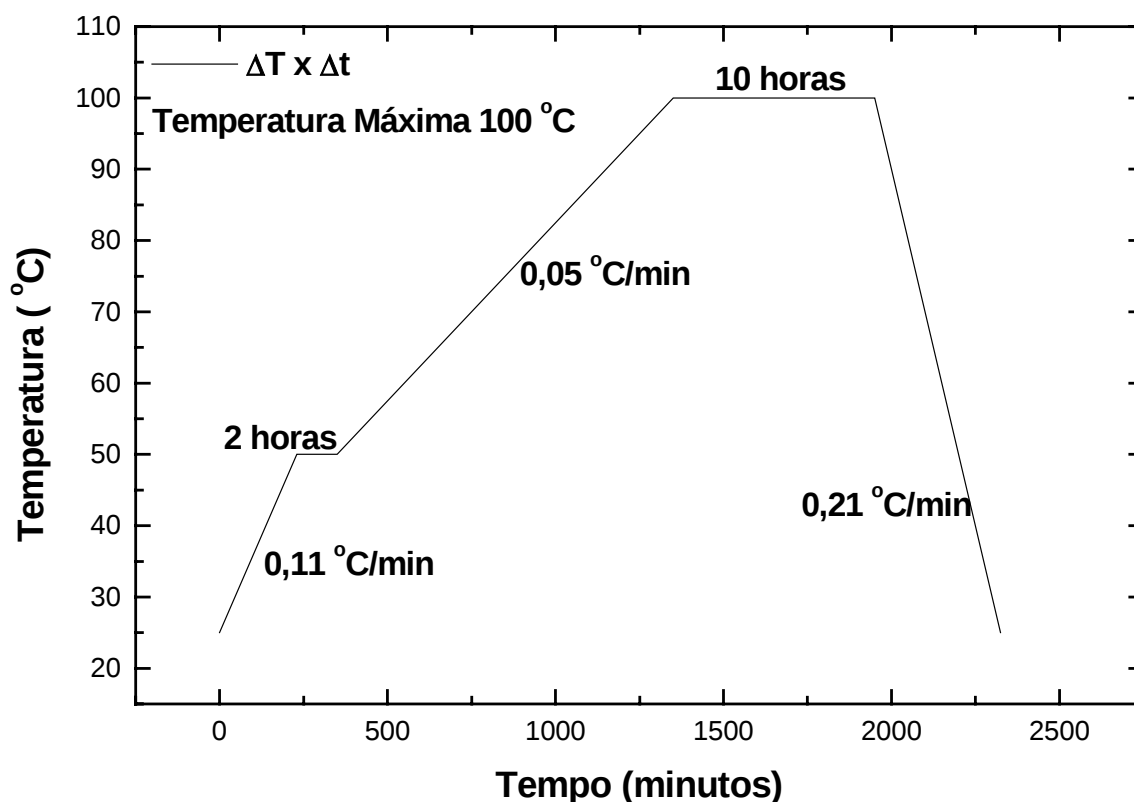


Figura 11 – Tratamento Térmico por período de 10 horas.

Capítulo 4

4 Técnicas Experimentais

Foram utilizadas três técnicas para caracterizar nossos Xerogéis: Espectroscopia de Absorção UV/Vis, Espectroscopia de Emissão UV/Vis e Análise Térmica Diferencial.

4.1 Espectroscopia eletrônica de Absorção UV/Vis

Quando um feixe (monocromático) de radiação incide com intensidade I_0 sobre uma amostra de faces paralelas, vários fenômenos podem ocorrer. O efeito que mais nos interessa é observar a parte da radiação que é absorvida pelo meio. Este não é o único efeito que pode ser observado. Parte da radiação incidente pode ser refletida e/ou espalhada, dependendo de

diversos parâmetros: índice de refração do meio, ângulo de incidência, qualidade óptica (polimento) da superfície incidente, entre outros. Portanto, a intensidade do feixe transmitido, I_t , deve ser menor ou igual à intensidade do feixe incidente, I_0 .

Um aspecto extremamente importante é que todos estes efeitos associados à intensidade de radiação estão relacionados entre si por uma expressão linear descrita pela equação:

$$I_0 = I_r + I_e + I_a + I_t \quad (4)$$

onde:

I_0 = Intensidade do feixe incidente.

I_r = Intensidade do feixe refletido.

I_e = Intensidade do feixe espalhado.

I_a = Intensidade do feixe absorvido pelo meio.

I_t = Intensidade do feixe transmitido.

Estes efeitos estão mostrados esquematicamente na Figura 12.

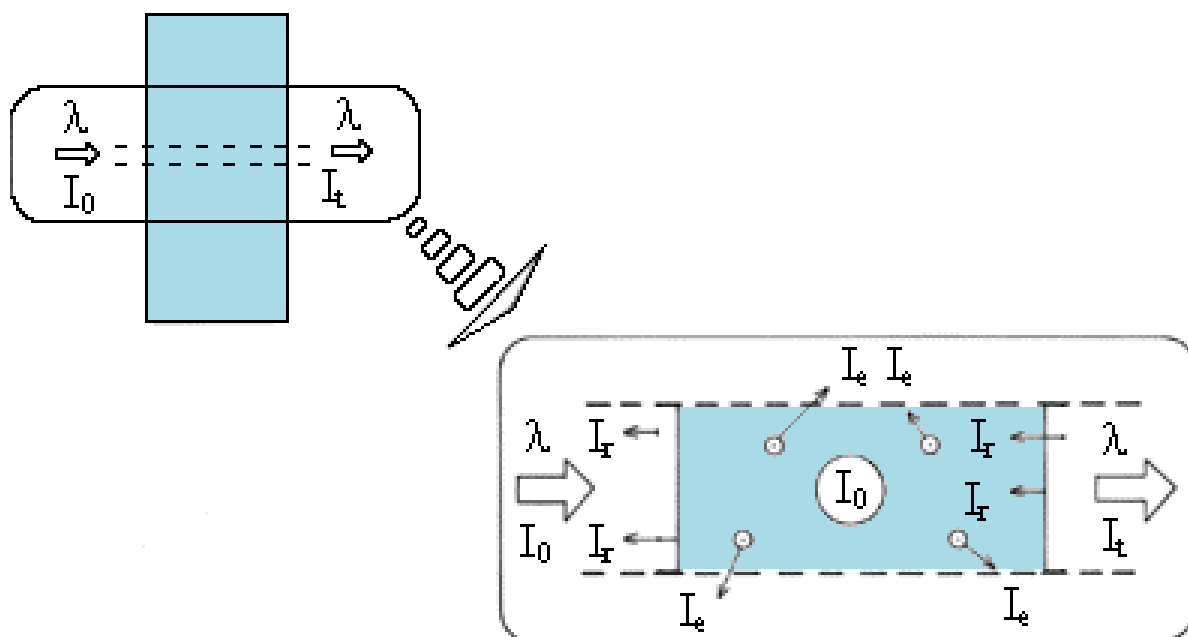


Figura 12 – Processos da interação luz-matéria sobre o volume ou espessura da amostra.

A absorção de radiação e suas leis estão teoricamente relacionadas com feixes de radiação monocromáticas (comprimento de onda, λ , único e definido). As medidas espectrofotométricas usuais são associadas a uma banda de radiação (feixe com vários λ). Em medidas analíticas convencionais, os efeitos de reflexão e espalhamento podem ser desprezados quando comparados ao efeito da absorção. Desta forma, a intensidade da radiação incidente pode ser computada como sendo a soma das intensidades da radiação absorvida e transmitida, podendo ser descrita pela equação (5):

$$I_0 = I_a + I_t \quad (5)$$

As intensidades incidentes (I_0) e transmitidas (I_t) são medidas diretamente. Logo, a parte absorvida (I_a) pode ser determinada pela diferença entre I_0 e I_t .

As primeiras investigações sobre a relação existente entre as intensidades de radiação incidente e transmitida foram realizadas por Pierre Bouguer (1729) e Johan Heindrich Lambert (1760). Estes dois cientistas efetuaram observações independentes a respeito das propriedades de absorção de materiais. Eles verificaram que as propriedades de absorção poderiam ser enunciadas em termos de duas leis fundamentais:

- 1 – A intensidade de luz transmitida por uma amostra “semitransparente” é proporcional à intensidade de luz incidente.
- 2 – A intensidade de luz transmitida decresce exponencialmente com a espessura da amostra.

Podemos dizer que Bouguer e Lambert estudaram a relação entre a variação na absorção de um feixe de luz em função da espessura da amostra.

A título de ilustração apresentamos na Figura 13 um frasco com uma solução de CuSO_4 em meio amoniacal demonstrando a ocorrência do fenômeno de absorção com o uso da luz solar.

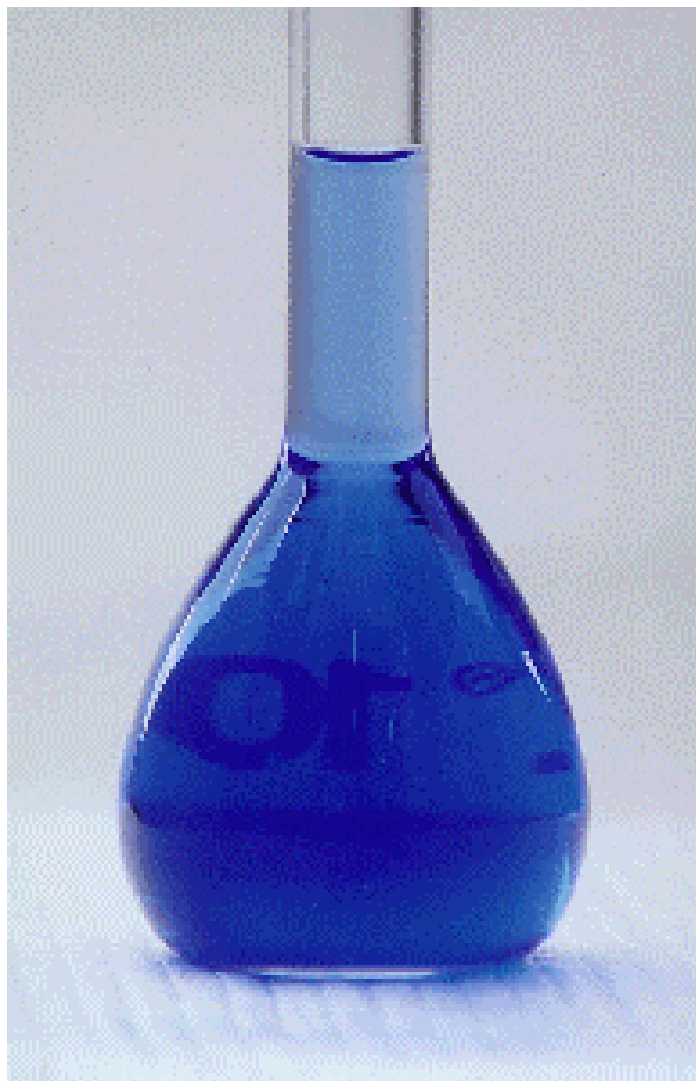


Figura 13 – Solução de CuSO_4 em meio amoniacal contida em um frasco volumétrico sob incidência de luz solar.

Note que a solução parece ser mais clara na região onde o diâmetro do tubo é menor quando comparado com a parte inferior do frasco.

Em 1852, August Beer estudou a influência da concentração de soluções com a transmissão da luz, mantendo a espessura constante. Foi verificado então que, quer se varie a concentração da amostra ou solução, quer se varie a espessura do meio a ser investigado, o resultado será o mesmo, pois em essência, aumenta-se o número de partículas que interagem com a radiação. Esta lei ficou mais conhecida como Lei de Beer (equação 6) [62].

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (6)$$

onde I é a intensidade do feixe de luz transmitido, I_0 a intensidade do feixe de luz incidente e x a espessura da amostra e α é o Coeficiente de Absorção.

Uma forma de apresentar os resultados espectroscópicos é utilizando o Coeficiente de Absorção α , ou a Densidade Óptica (também chamada de Absorbância). Densidade óptica é definida pelo logaritmo decimal do quociente entre a intensidade da luz incidente e a intensidade da luz transmitida. Em notação matemática temos:

$$DO = \log \frac{I_0}{I} \quad (7)$$

onde I_0 é a luz incidente, I a luz transmitida e DO a Densidade Óptica.

Dessa forma a Densidade Óptica é uma medida relativa, isto é, não levando em consideração a espessura da amostra. Já o Coeficiente de Absorção, α , é uma medida absoluta, pois representa o número de centros que interagem com a radiação. A equação 8 mostra a representação matemática do Coeficiente de Absorção α .

$$\alpha = \frac{2,303 \cdot DO}{x} \quad (8)$$

onde:

α = Coeficiente de Absorção (inverso da unidade de comprimento).

DO = Densidade Óptica.

x = Espessura da amostra ou objeto.

4.2 Espectrofotômetros de Absorção

Espectrofotômetros em geral são instrumentos compostos por um conjunto de componentes do seguinte tipo: uma fonte de radiação eletromagnética, um conjunto de componentes ópticos que levam esta radiação até a amostra, um compartimento de amostra e um ou mais detectores que medem a intensidade de radiação. Dependendo da finalidade e do fabricante os arranjos ópticos destes instrumentos podem ser bastante diferentes [63].

Em nossos estudos utilizamos um espectrofotômetro da Varian Cary 50, operando na região espectral de 190 nm a 1.100 nm. Esse equipamento opera da seguinte forma: Antes de se obter o espectro da amostra, um espectro de fundo deve ser obtido (isto é, devemos realizar uma calibração, ou melhor, obter a intensidade da radiação incidente sem a amostra em função do comprimento de onda para verificação do sinal-ruído). Sendo assim, ao realizar uma medida do espectro de absorção da amostra, o computador nos apresenta a densidade óptica em função do comprimento de onda. Nosso equipamento tem sensibilidade para a detecção de absorção com $DO = 3$, significando dessa forma que 0,1 % da intensidade incidente pode ser detectada após a amostra.

4.3 Espectroscopia eletrônica de Emissão UV/Vis

O Espectro de Emissão, também conhecido como Luminescência, é produzido quando, em geral, a radiação absorvida por uma amostra é reemitida em um comprimento de onda maior [63,64]. A radiação reemitida é denominada Fluorescência quando o tempo de vida do

fenômeno de absorção e reemissão é da ordem de 10^{-9} s, enquanto que na Fosforescência, o tempo de vida é da ordem de 10^{-3} s até segundos.

Como exemplo, ilustraremos a partir da Figura 14 o processo de emissão.

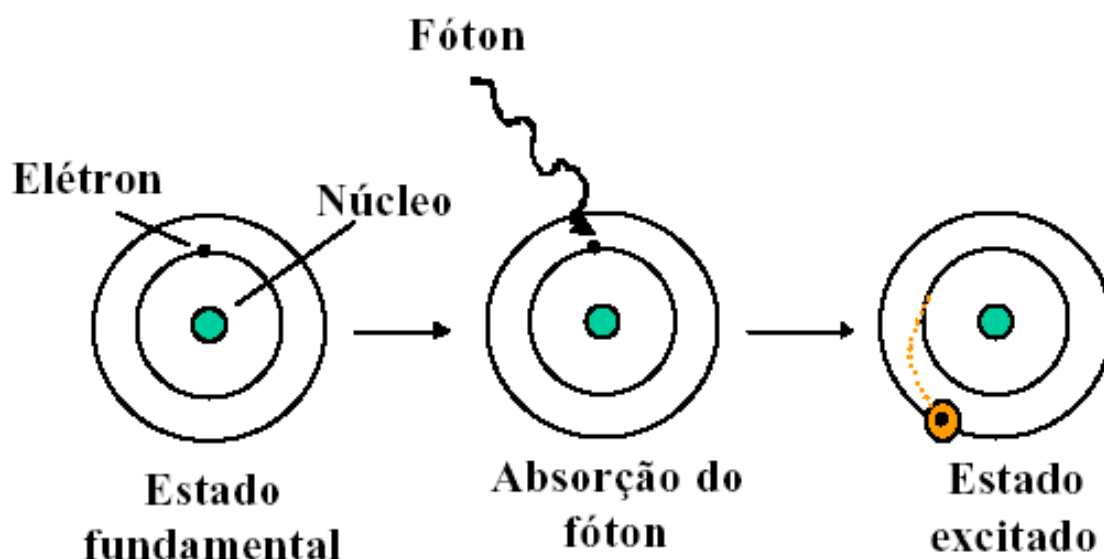


Figura 14 – Absorção de um fóton e excitação do átomo ou molécula.

Inicialmente, os elétrons em átomos ou moléculas estão energeticamente em um nível de energia denominado estado fundamental (“ground state”). A absorção de um fóton por um átomo ou por uma molécula transfere um ou mais elétrons de um estado de menor energia para um estado de maior energia (estado excitado), Figura 14.

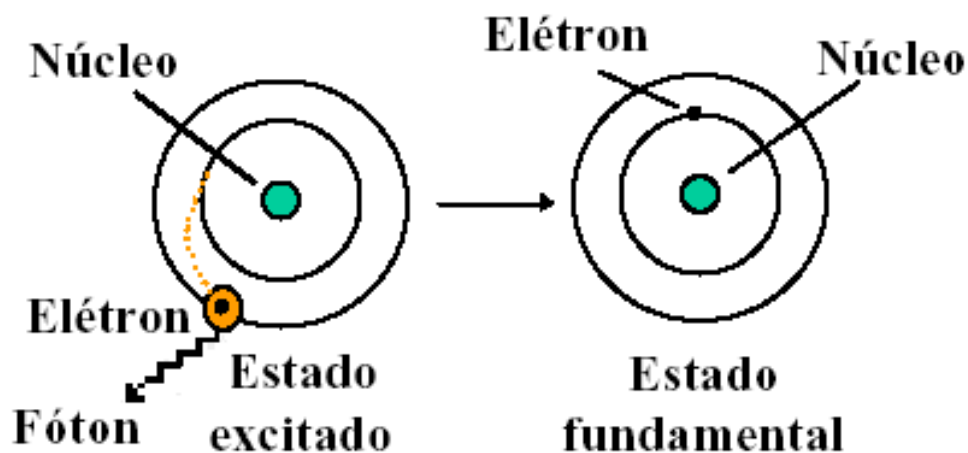


Figura 15 – Emissão de um fóton e relaxação do átomo ou molécula.

Quando um ou mais elétrons em átomos ou moléculas estão energeticamente em um nível de maior energia (estado excitado), após um tempo eles podem retornar a estados de menor energia (em geral ao estado fundamental), ou podem absorver outro fóton permanecendo no estado excitado. Quando o processo de relaxação envolve transições radiativas, os elétrons retornam a um estado de menor energia com a emissão de um fóton. O processo de emissão pode ser caracterizado como Espectro de Excitação e Espectro de Emissão, Figura 15.

4.3.1 Espectro de Excitação

No Espectro de Excitação observamos a radiação emitida em “um único comprimento de onda” quando a excitação (o bombeio) é realizada em função do comprimento de onda [63,64].

4.3.2 Espectro de Emissão (ou Fluorescência)

No Espectro de Emissão a observação é realizada em função do comprimento de onda, quando a excitação é realizada em apenas “um comprimento de onda” [63,64].

Como exemplo, a Figura 16 apresenta alguns espectros de Excitação e Emissão.

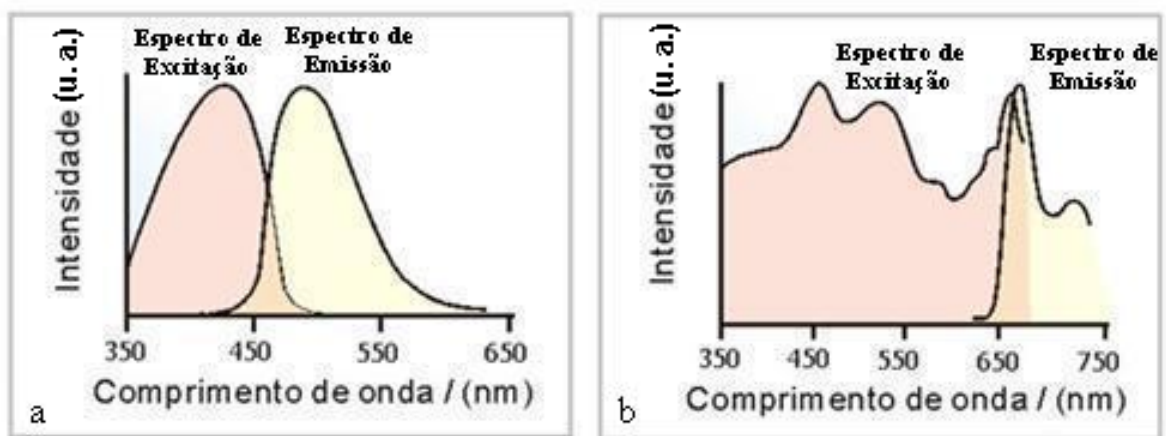


Figura 16 – Espectros de Excitação e Emissão de alguns componentes de corais. (a) *Agaricia* e (b) *Montastrea annualaris* [64].

Em ambas figuras, 16(a) e 16(b), a abscissa representa nos espectros de excitação o λ_{Exc} . Nos espectros de emissão, a abscissa refere-se ao λ_{Emi} .

4.4 Espectrofluorímetros

Os espectrofluorímetros são tipos diferentes de espectrofotômetros. Eles têm por finalidade determinar os chamados espectros eletrônicos de emissão. Existem duas categorias de espectrofluorímetros: os que operam em condições fotoestacionárias, nas quais as espécies são excitadas de modo contínuo, e os que operam em condições pulsadas, nos quais as espécies são excitadas por pulsos de radiação.

No primeiro caso, o que se obtém são espectros eletrônicos de emissão e excitação, no segundo, obtém-se os tempos de decaimento do estado eletrônico excitado [63].

Em nossos estudos nós utilizamos um espectrofluorímetro da Varian Cary, operando na região espectral de 190 nm a 1.100 nm. As medidas da luminescência da amostra são apresentadas com intensidade de unidade arbitrária em função do comprimento de onda.

4.5 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Análise Térmica Diferencial nos permite acompanhar transições de fase de primeira ordem em função da temperatura. O método de DTA determina a diferença de temperatura entre uma referência termicamente estável, alumina no nosso caso, e a amostra (Xerogéis Puros e Dopados) quando o processo de aquecimento é realizado a uma taxa constante. A liberação ou absorção de calor altera a temperatura da amostra em relação à referência e pode ser associado a transições de fase, processos de oxidação ou a evaporação de solventes presentes na amostra.

A diferença de temperatura ΔT registrada em função da temperatura da referência recebe o nome de Termograma Diferencial. O Termograma fornece uma curva dos processos térmicos ocorridos dizendo se são endotérmicos ou exotérmicos [66,67].

Um processo que libera energia é chamado de exotérmico, pois aumenta a temperatura da amostra. Todas as reações de combustão são exotérmicas. Os processos que absorvem energia térmica são chamados de endotérmicos, pois diminuem a temperatura da amostra.

Como ilustração, apresentamos o sinal obtido numa medida de DTA (Termograma) na Figura 17. No primeiro pico observa-se o processo endotérmico, pois, absorve energia diminuindo a temperatura da amostra em análise. No segundo pico é observada uma liberação de energia na forma de calor, pois aumenta a temperatura da amostra em análise, portanto, exotérmico.

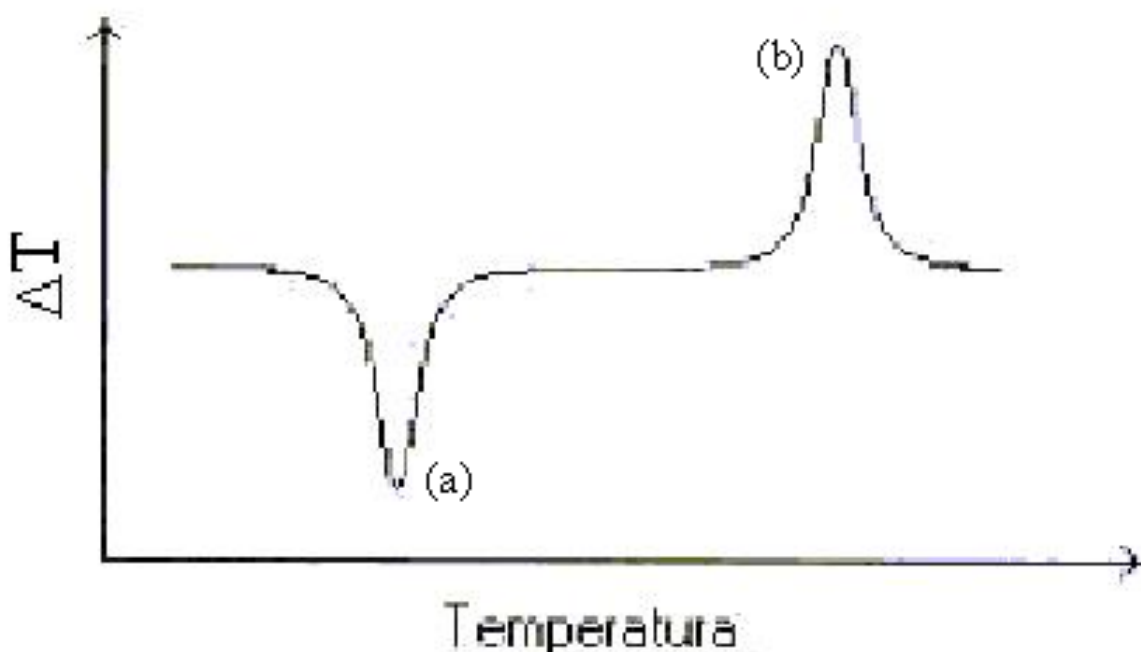


Figura 17 – Sinal obtido de uma medida de DTA (Termograma). Observa-se os processos (a) endotérmico e (b) exotérmico, respectivamente.

O aparelho utilizado foi o Sistema de Análises Térmicas BP3000 da BP Engenharia, operando em temperaturas de até 1.200 °C com taxas de aquecimento que podem ser controladas. A seguir, na Figura 18 apresentamos um esquema da medida de DTA.

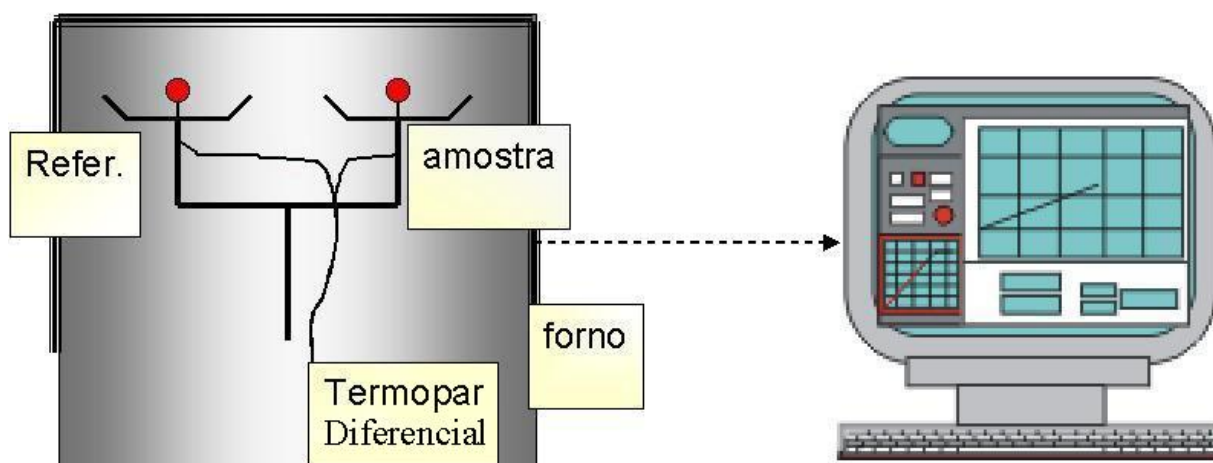


Figura 18 – Esquema de medida de DTA dos Xerogéis.

No entanto, são necessárias algumas considerações com relação à realização da medida de DTA. Existem alguns parâmetros [68] que podem alterar a posição e o perfil do pico tais como:

- **Taxa de aquecimento** – Tem grande efeito na temperatura de máximo e no perfil dos picos. Ao elevar a taxa, retarda o aparecimento dos picos elevando a temperatura do qual ocorreria o evento, entretanto, melhorando sua definição.
- **Tamanho das partículas da amostra** – A diminuição das partículas antecipa os picos do termograma criando maior quantidade de ligações quebradas elevando assim, sua área superficial, o que torna a amostra mais reativa.

- **Geometria e material do cadinho** – Uma geometria com menor quantidade tem maior possibilidade de obter um maior sinal (desvio padrão). O Material também pode influenciar. Sendo metal, possui elevada condutividade sendo o efeito térmico muito rápido, o que adianta o pico. Sendo cerâmico, retém mais calor apresentando picos mais largos com temperaturas maiores que o metálico.
- **Efeito da cobertura do cadinho** – Existe uma grande diferença entre as curvas com ou sem tampa. A cobertura melhora a linha de base, reações com a atmosfera ou evolução de gases como decomposição, degradação e oxidação.
- **Atmosfera do forno** – Possui grande efeito em reações com evoluções de gases ou processos de oxidação.
- **Posição de medida** – Na maioria dos equipamentos o termopar não está em contato direto com a amostra. Entretanto, existem equipamentos que o sensor fica dentro da amostra (como é o nosso caso). O Resultado é uma diferença na temperatura dos picos entre os dois tipos de porta amostra de até 50 °C.
- **Quantidade da amostra testada** – Deve ser mínima o suficiente para ser detectada a transformação. O ideal é uma quantidade suficiente para recobrir a cabeça do termopar.
- **Grau de empacotamento da amostra** – A diferença de densidade (empacotamento) dentro do cadinho causa desvios na linha de base. Menor empacotamento diminui condutividade térmica, portanto, pode atrasar, diminuir a intensidade e alargar o pico.

•**Natureza e propriedade dos Termopares** – Tipo K possui elevada DDP por °C, 40 mV/°C (elevada oxidação altera curva DDP X Temperatura). Tipo Platina possui baixa DDP por °C (crescimento de grão a elevada temperatura pode alterar em 10 % a leitura).

Capítulo 5

5 Resultados e Discussão

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais referentes aos espectros de Absorção e Emissão UV/Vis em função da temperatura dos tratamentos térmicos realizados em atmosfera de Hélio e Oxigênio e medidas de Análise Térmica Diferencial. Antes, iremos comentar a respeito do que é apresentado na literatura sobre o íon Cromo.

Ramanan & Ganguli [16] apresentam resultados de Géis e Vidros Dopados com Cromo modificando as condições experimentais tais como pH final do Sol, gerando assim, diferentes estados de oxidação do íon Cromo. Eles ajustaram o pH final do Sol entre 1,2 e 4,0 pela adição de NH_4OH . Os espectros de Absorção dos Géis secos mostraram uma dependência com a concentração do íon e pH do Sol. Géis muito concentrados eram opacos independentes do pH final do Sol. As bandas de absorção centradas em 420-432 nm e 605-610 nm foram atribuídas às transições $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ e $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ do Cr^{3+} em coordenadas

octaédricas respectivamente. A banda de absorção fraca em 690 nm corresponde aparentemente à transição proibida por spin $^4A_2 \rightarrow ^2E_g$ em coordenadas octaédricas. A banda de absorção em 345 nm foi associada ao Cr^{6+} em simetria tetraédrica. A banda de absorção em 450 nm também foi associada à transição do Cr^{5+} em coordenadas octaédricas.

Strek *et. al.* [17] afirmam que existe uma dependência forte entre irradiação da amostra com UV e a temperatura de tratamento com relação à concentração do Cromo em Vidros de Sílica podendo apresentar íons de Cr^{3+} , Cr^{4+} , e Cr^{5+} acoplados com Cr^{6+} , onde o conteúdo relativo dos íons de Cr^{6+} comparados com Cr^{4+} , e Cr^{5+} decaem com a concentração. Eles apresentaram estudos com relação às propriedades espectroscópicas do Vidro de Sol-Gel de Sílica Dopado com Cromo tendo em vista a concentração e a natureza de espécies de Cromo coexistentes no vidro.

Jia *et. al* [53] afirmam que as bandas de absorção centradas em 350 nm e 450 nm são atribuídas ao Cr^{5+} associadas ao desdobramento dos níveis de energia 2D do Cr^{5+} em um campo cristalino octaédrico atribuídas à transição $^2T_2 \rightarrow ^2E$.

Herren *et. al.* [69] discutiram o comportamento da Luminescência do Vidro de Sol-Gel em termos de Cr^{5+} . Eles atribuíram ao Cr^{5+} a banda de emissão centrada em ~ 671 nm. Na Tabela 1 são apresentadas as propriedades e características de absorção do íon Cromo encontradas na literatura.

Cromo	Transições Eletrônicas	Bandas de absorção (nm)	Bandas de emissão (nm)
Cr^{3+} [16,17,49,50,55]	${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ e ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$	~ 270 ~ 410 e ~ 590	
Cr^{4+} [17,51,52]	${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_2$ e ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1$	~ 450 e ~ 650	
Cr^{5+} [17,53,69]	${}^2\text{T}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$	~ 350 e ~ 450	~ 670
Cr^{6+} [16,50,54]		~ 250 e ~ 350	

Tabela 1 – Propriedades e características do íon Cromo [16,17,49-55,69].

5.1 Espectros de Absorção UV/Vis dos Xerogéis Puros

A Figura 19 apresenta os espectros de Absorção UV/Vis de Xerogéis monolíticos Puros, secos e tratados em atmosfera de Hélio em temperaturas de até 500 °C. A absorção UV/Vis aumenta com a temperatura do tratamento atingindo seu máximo em temperaturas de

500 °C conforme é apresentado pelas setas. De acordo com Sigel [70], a absorção UV dos Vidros se dá devido à excitação dos elétrons de valência dos íons de oxigênio presentes na rede. Portanto, a diferença de absorção UV observado entre o Gel seco e o Gel tratado pode estar relacionado com o aumento do número de defeitos na rede que apareceram após a eliminação de grupos hidroxila, e conseqüentemente, incorporação de radicais orgânicos durante o tratamento térmico formando ligações do tipo (-O-C-O-) ou (-Si-C-) [71,72].

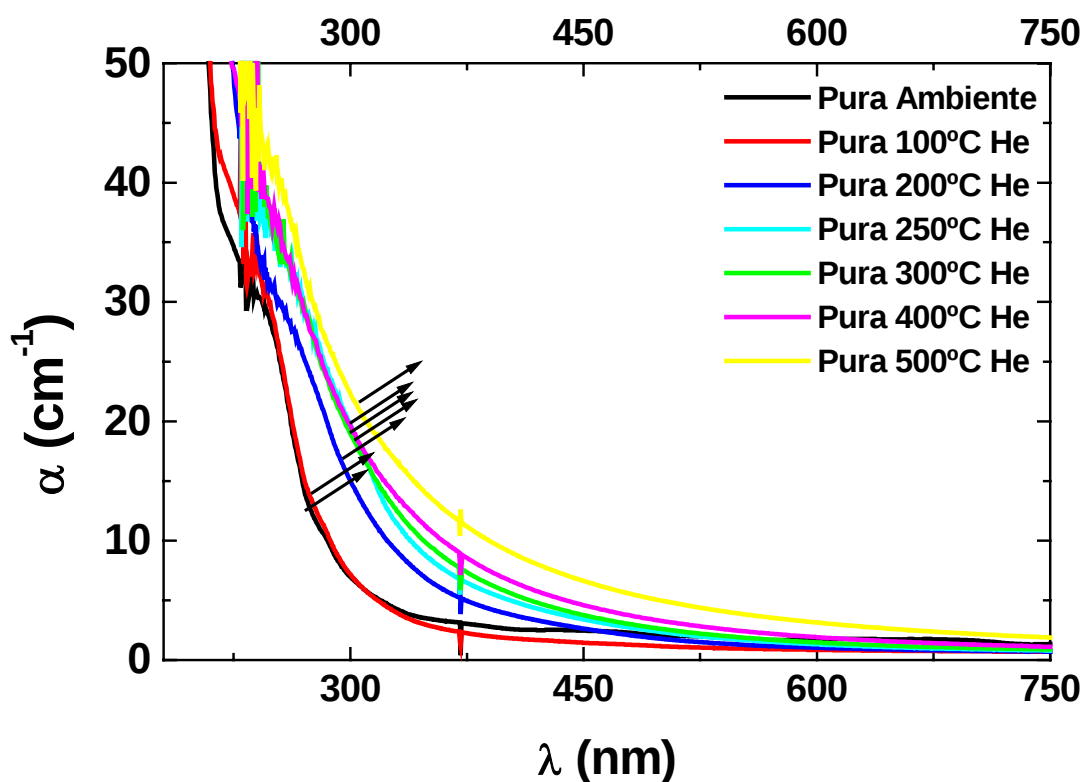


Figura 19 – Espectros de Absorção UV/Vis para Xerogéis Puros, secos e tratados em atmosfera de Hélio em temperaturas de até 500 °C.

A Figura 20 apresenta os espectros de Absorção UV/Vis de Xerogéis monolíticos Puros, secos e tratados em atmosfera de Oxigênio em temperaturas de até 500 °C. A absorção UV aumenta com a temperatura até 200 °C, depois disso diminui sua absorção até 500 °C conforme é apresentado pelas setas [72]. Com o tratamento térmico em temperaturas de até 200 °C, observa-se um aumento da absorção UV. Esse fato está diretamente ligado ao aumento do número de defeitos na rede que apareceram após a eliminação de grupos hidroxila, e conseqüentemente, incorporação de radicais orgânicos durante o tratamento térmico, formando ligações (-O-C-O-) ou (-Si-C-) [71,72]. Com o tratamento térmico acima de 250 °C, observamos uma redução na absorção UV. Tal fato está ligado à eliminação de radicais orgânicos que impediam a formação das ligações de oxigênio na rede (-Si-O-Si-). Com a eliminação dos radicais orgânicos, promoveu-se o aumento das ligações de oxigênio na rede, reduzindo assim o número de íons O[•], e conseqüentemente, a absorção UV [70].

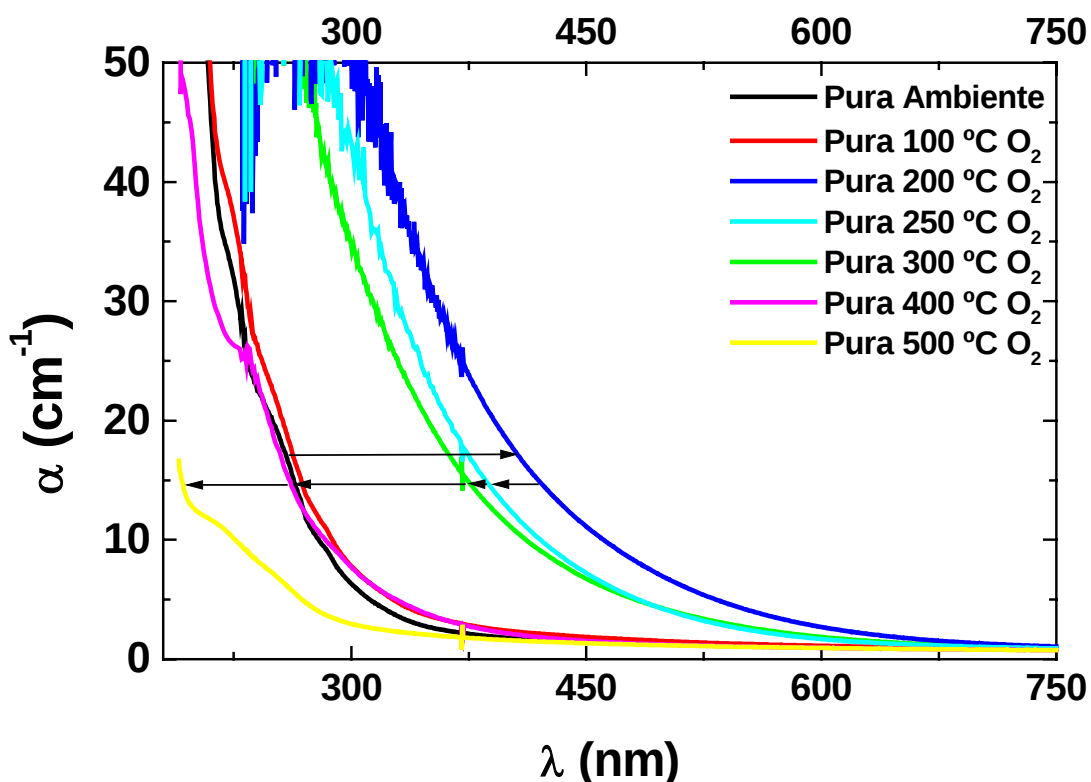


Figura 20 – Espectros de Absorção UV/Vis para Xerogéis Puros, secos e tratados em atmosfera de Oxigênio em temperaturas de até 500 °C.

5.2 Espectros de Absorção UV/Vis dos Complexos Cloroaquacromo

As soluções dos Complexos aquacromo foram obtidas após dissolver 11,2 g de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 500 mL de H_2O destilada e deionizada. Imediatamente após a preparação, a solução apresentou-se verde. O espectro de absorção da solução apresentou bandas centradas em $\sim 439 \text{ nm}$ e $\sim 629 \text{ nm}$. Como citado no capítulo 2 essas bandas são atribuídas ao diclorotetraaquacromo $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, espécies [II]. Depois de 24 h, as bandas de absorção apresentaram deslocamentos para menores comprimentos de onda, evidenciando o

aparecimento da espécie [0], hexaaquacromo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Seu espectro apresentou três bandas de absorção centradas em ~ 270 nm, ~ 409 nm e ~ 578 nm, tendo a amostra assumido coloração violeta. Após 24 horas não foi observada nenhuma mudança no espectro, evidenciando o equilíbrio da solução. A Figura 21 apresenta os espectros de absorção das soluções diclorotetraaquacromo e hexaaquacromo.

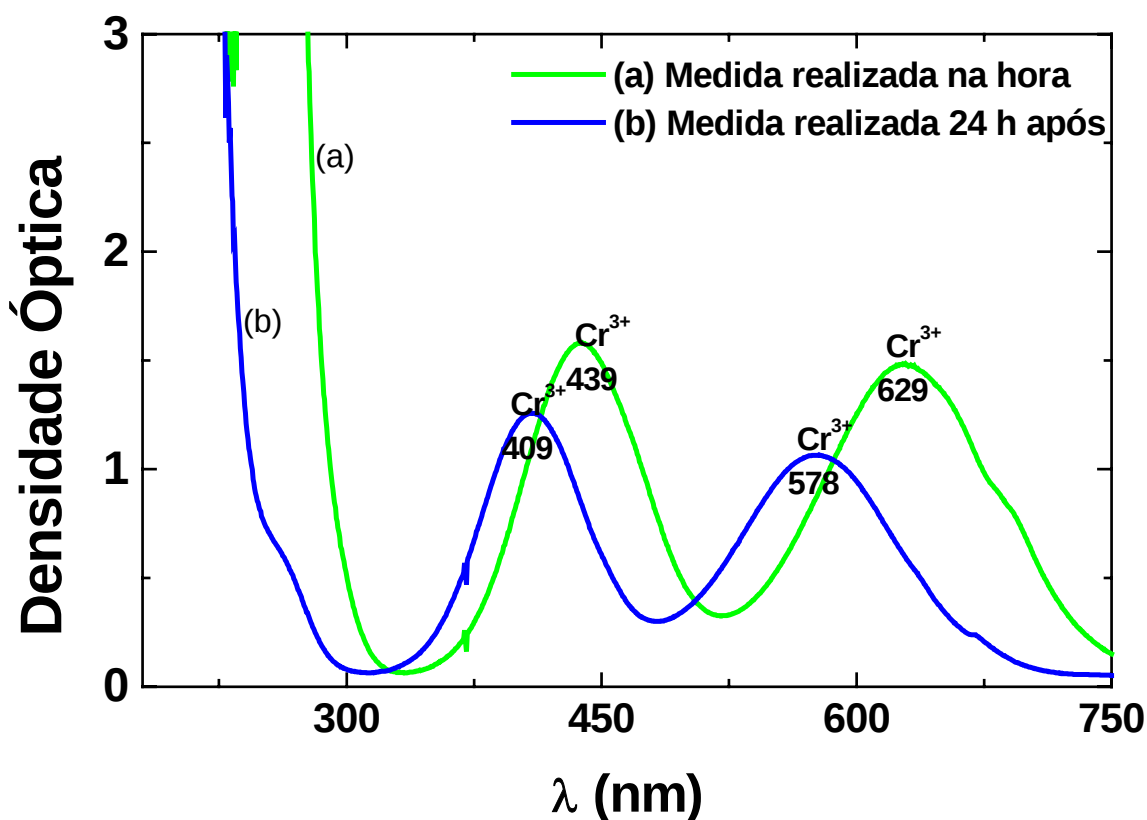


Figura 21 – Densidade Óptica para solução de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com concentração $8,192 \times 10^{-2}$ mol/L (cubeta de espessura 1 cm). (a) Logo após a preparação apresentando espécies [II], verde-escuro e (b) 24 h após a preparação apresentando espécies [I], violeta.

5.3 Espectros de Absorção UV/Vis dos Xerogéis Dopados com Cromo

Independente da solução (hexaaquacromo ou diclorotetraaquacromo) utilizada na dopagem, os espectros de absorção dos Xerogéis secos são equivalentes. A Figura 22 apresenta os espectros de absorção UV/Vis de Xerogéis monolíticos de Sílica Dopados com Cromo, secos a 37 °C e tratados em atmosfera de Hélio em temperaturas de até 500 °C. Independente da temperatura de tratamento os Xerogéis Dopados com Cr^{3+} e tratados em atmosfera de Hélio apresentam duas bandas de absorção centradas em ~ 410 nm e ~ 590 nm, as quais são atribuídas ao Cr^{3+} em coordenadas octaédricas [16]. Estas bandas correspondem às transições de ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ e ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, respectivamente. Os espectros apresentam também uma terceira banda centrada em ~ 270 nm para todas as espécies do Complexo de aquacromo que dependem da concentração da solução [55]. O comportamento da absorção de UV é o mesmo observado para as amostras Puras como é mostrado pelas setas. O aumento da absorção UV/Vis impede o monitoramento preciso da posição de centro das bandas de absorção centradas em 410 nm e 590 nm, desta forma é apresentado na Figura 23 uma ampliação da figura anterior.

A cor dos Xerogéis muda de verde-azulada para verde-escuro à medida que se realiza o tratamento térmico tornando-se quase negra em 500 °C.

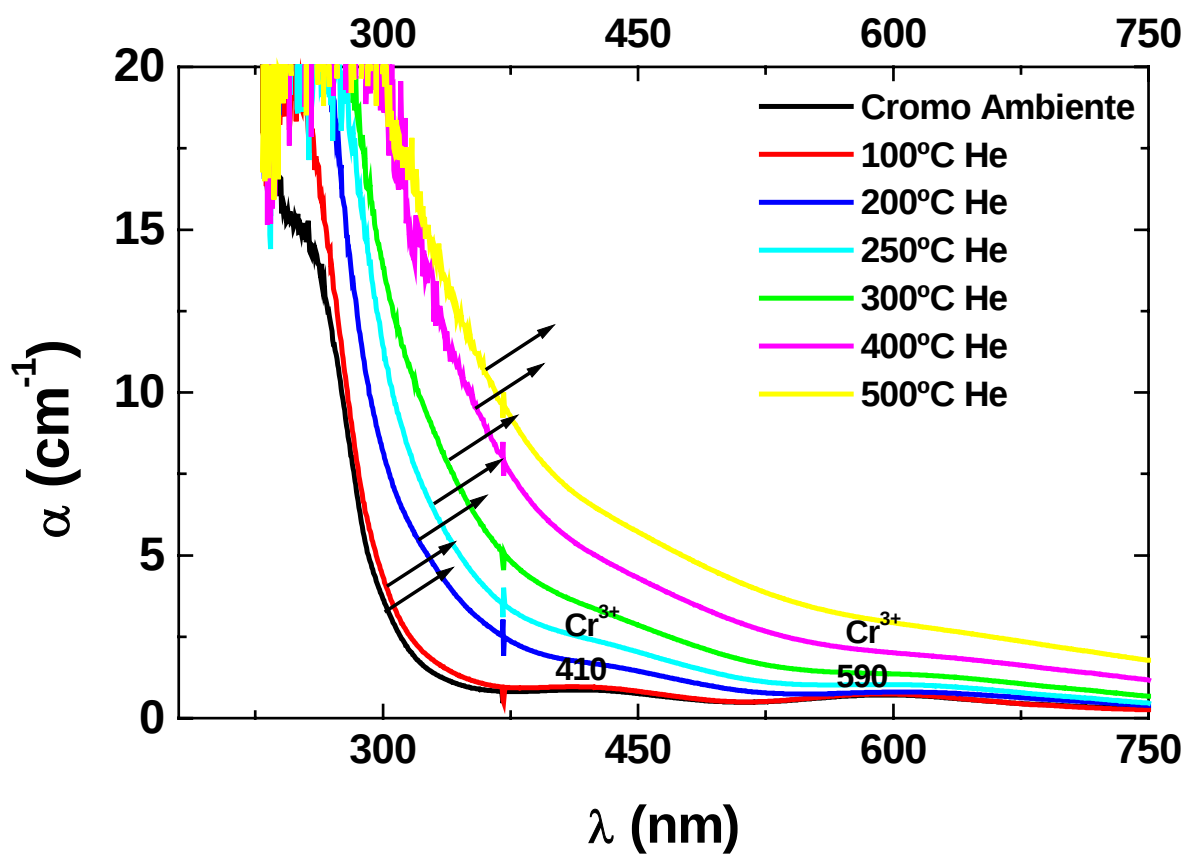


Figura 22 – Espectros de Absorção UV/Vis para Xerogéis Dopados com Cromo, secos e tratados em atmosfera de Hélio em temperaturas de até 500 °C.

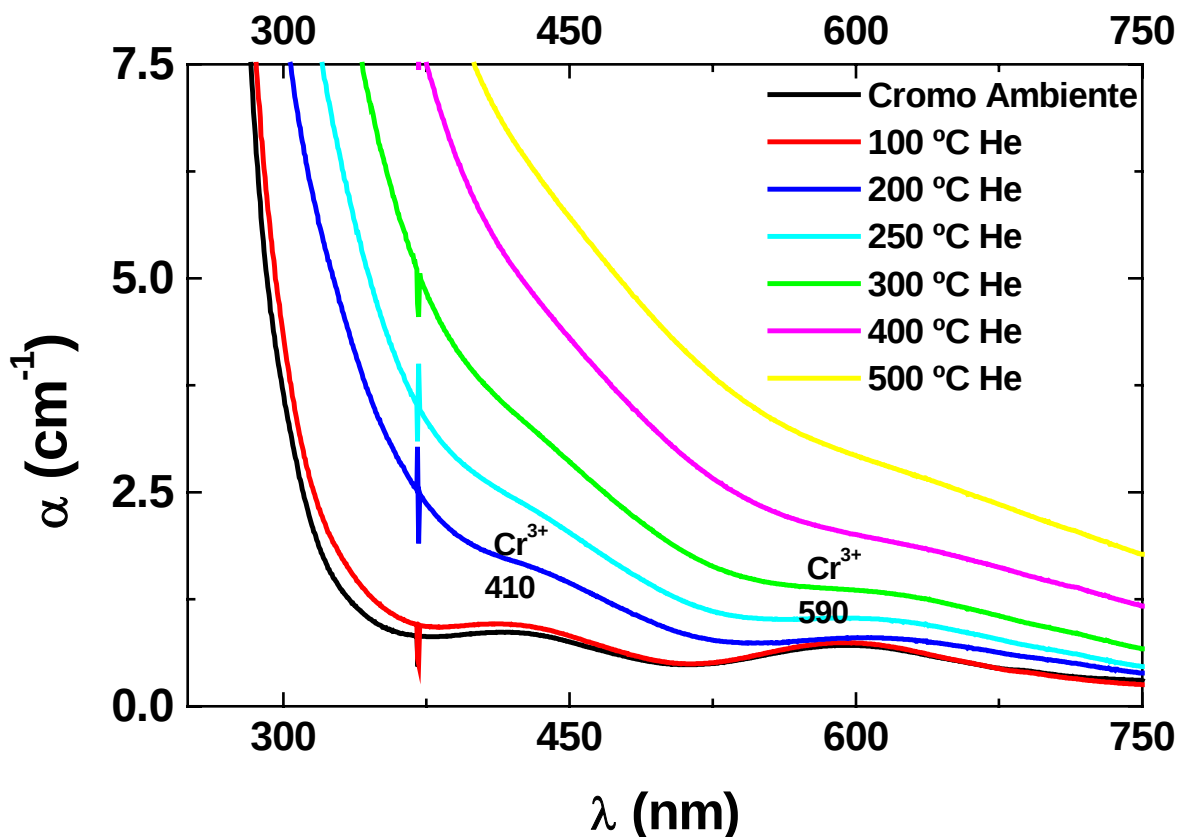


Figura 23 – Ampliação dos espectros de Absorção dos Xerogéis Dopados com Cromo, secos e tratados em atmosfera de Hélio em temperaturas de até 500 °C.

A Figura 24 apresenta os espectros de Absorção UV/Vis de Xerogéis monolíticos de Sílica Dopados com Cromo, secos e tratados em atmosfera de Oxigênio em temperaturas de até 500 °C. As bandas de absorção centradas em ~270 nm, ~410 nm e ~590 nm, atribuídas ao Cr^{3+} , estão presentes após tratamentos em temperaturas de até 100°C. Após tratamento em temperaturas de 200 °C observamos um aumento da absorção UV/Vis idêntico ao observado para os Géis Puros. Novamente esse aumento de absorção impede o monitoramento preciso das bandas centradas em ~270 nm, ~410 nm e ~ 590 nm. Esse fato está novamente ligado ao

aumento do número de defeitos na rede que apareceram após a eliminação de grupos hidroxila, e conseqüentemente, incorporação de radicais orgânicos durante o tratamento térmico, formando ligações (-O-C-O-) ou (-Si-C-) [71,72]. Após tratamentos em temperaturas superiores a 250 °C, ainda na Figura 24, observamos uma redução na absorção UV/Vis, idêntico ao observado para os Xerogéis Puros. São observadas duas bandas de absorção centradas em 350 nm e 450 nm, Figura 25. É possível observar ainda uma banda fraca em ~ 650 nm, Figura 26. A cor dos Xerogéis muda de verde-azulada para amarelo. As bandas centradas em 450 nm e 650 nm correspondem às transições ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ e ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$ do Cr^{4+} em coordenadas tetraédricas, respectivamente [52]. As bandas de absorção em 350 nm e 450 nm são atribuídas ao Cr^{5+} [16,53,69]. A origem das bandas em 350 nm e 450 nm podem ser relacionadas ao desdobramento dos níveis de energia 2D do Cr^{5+} em um campo cristalino octaédrico em dois níveis, o estado fundamental 2T_2 e o estado excitado 2E [17]. Devido a um baixo componente de simetria do campo cristalino distorcido, o estado 2E pode dividir dando origem mais adiante à absorção de bandas em 350 nm e 450 nm [17]. Entretanto, também foi discutido que a origem das duas bandas é devido à transição ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ do Cr^{5+} mas em campos tetraédricos [17].

Acima de 250 °C a amostra intensifica a cor amarelada e a intensidade das bandas centradas em 350 nm e 450 nm aumenta com a temperatura até 500 °C. Após tratamentos em temperaturas superiores a 400 °C observamos uma diminuição da intensidade da banda centrada em 650 nm (Cr^{4+}) e sua extinção é observada após tratamentos em temperaturas de 500 °C, evidenciando somente a presença de Cr^{5+} .

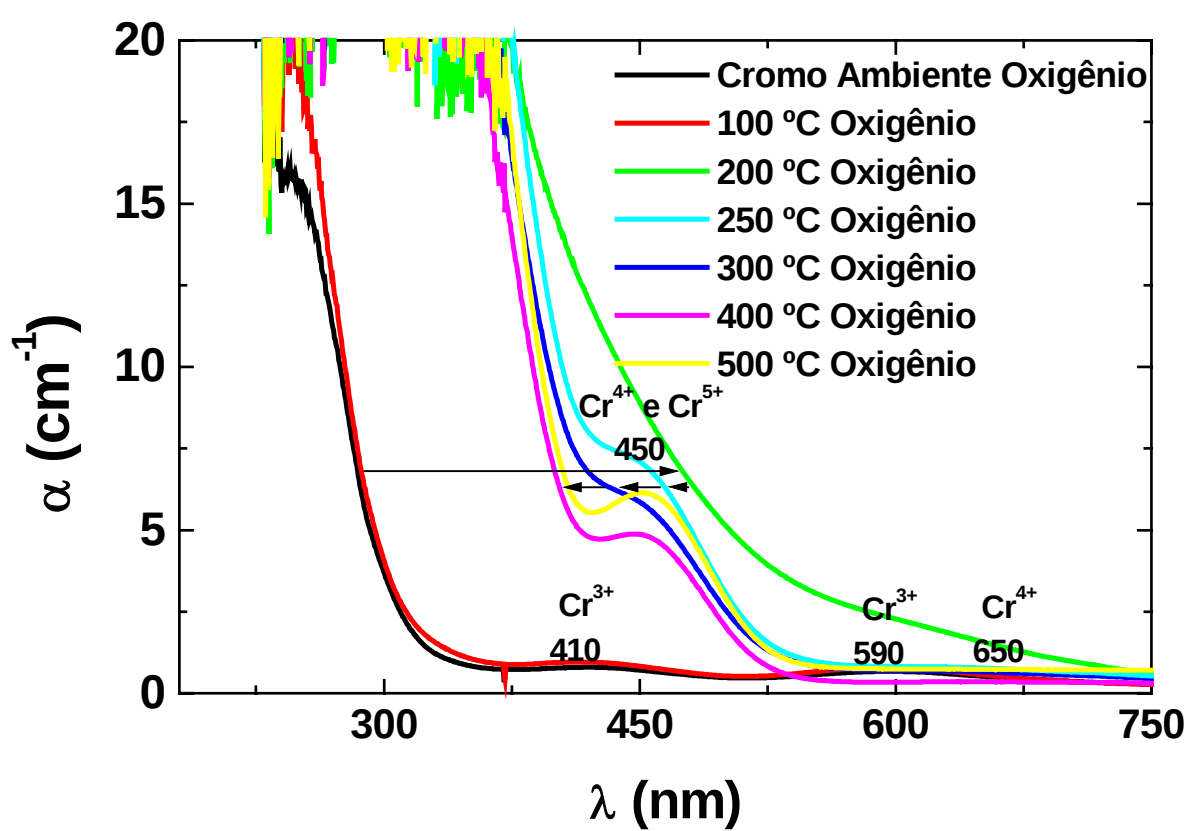


Figura 24 – Espectros de Absorção UV/Vis para Xerogéis Dopados com Cromo, secos e tratados em atmosfera de Oxigênio em temperaturas de até 500 °C.

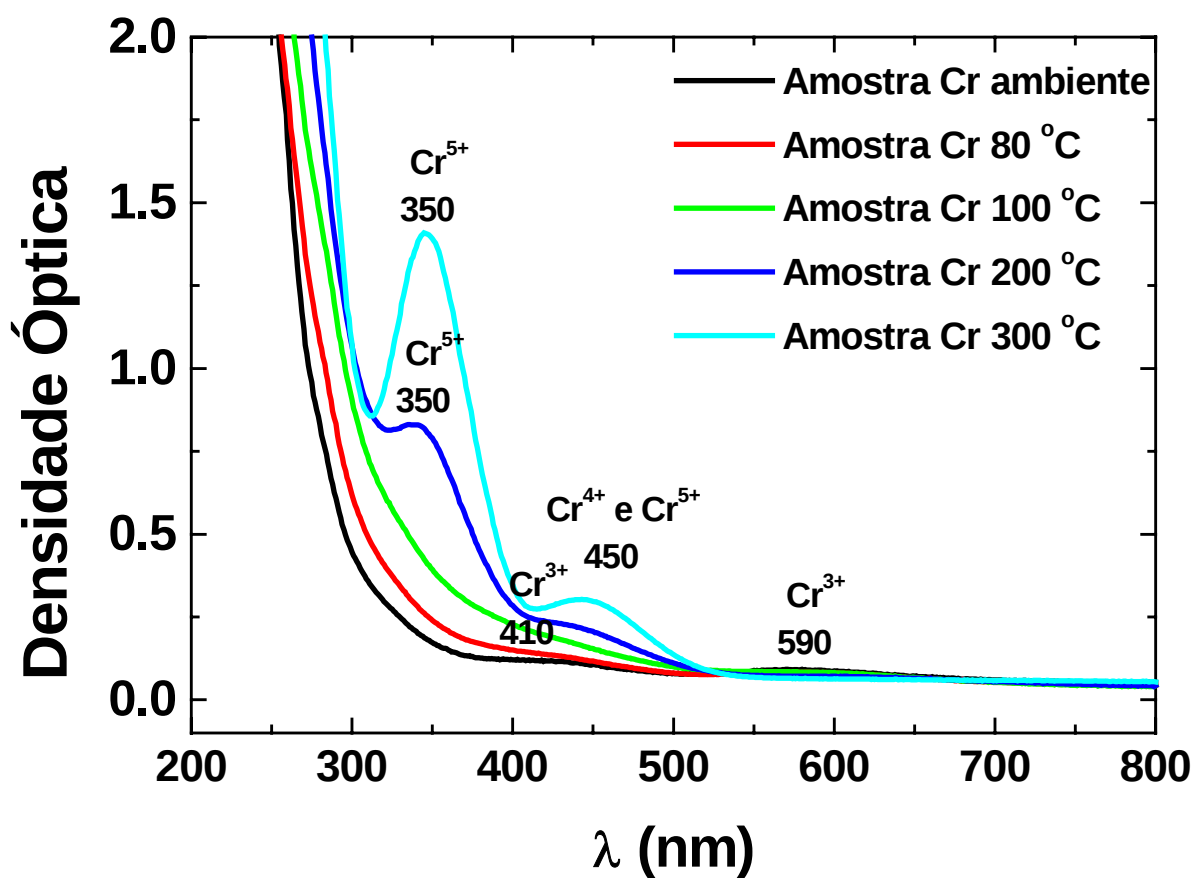


Figura 25 – Espectros de Absorção UV/Vis para Xerogéis Dopados com baixas concentrações, secos e tratados termicamente em atmosfera de Oxigênio (amostras com espessuras de $\sim 1,430$ mm).

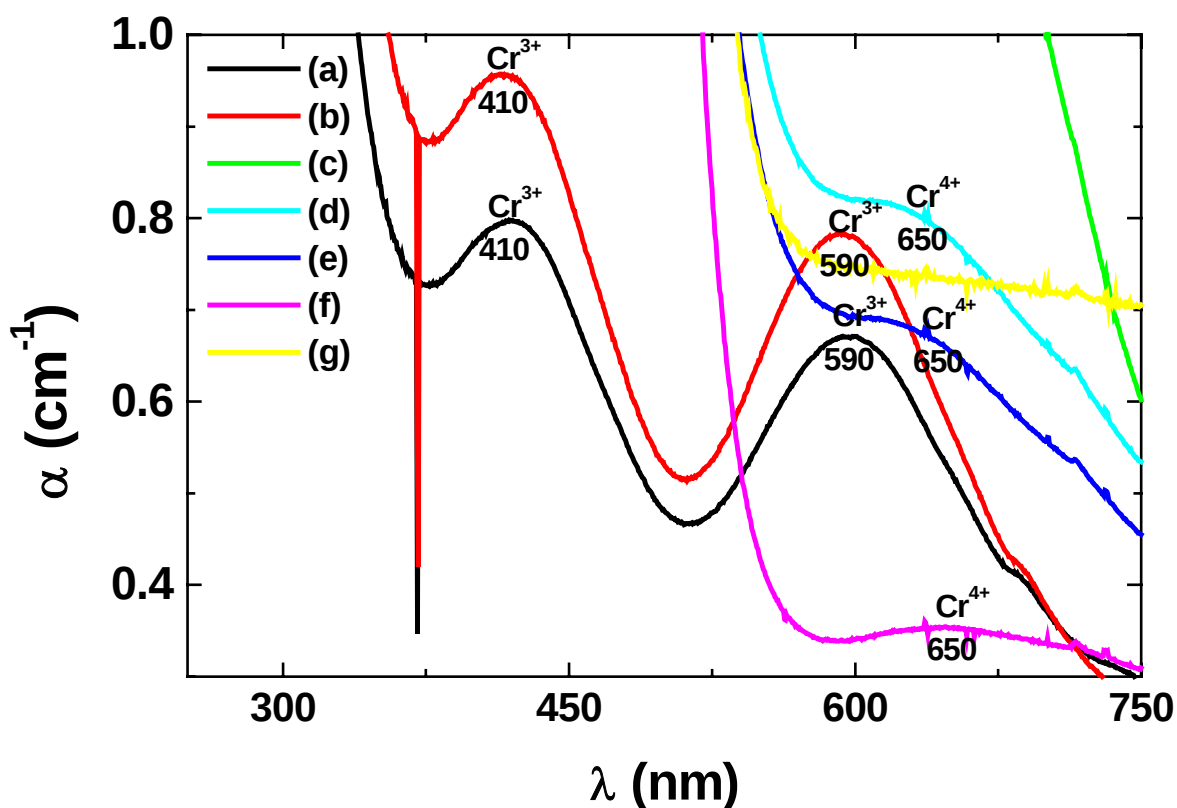


Figura 26 – Ampliação dos espectros de Absorção dos Xerogéis dopados com Cromo, secos e tratados em atmosfera de Oxigênio em temperaturas (a) ambiente, (b) 100 °C, (c) 200 °C, (d) 250 °C, (e) 300 °C, (f) 400 °C e (g) 500 °C, respectivamente.

Como forma de comparação apresentamos as características das amostras estudadas, bem como suas respectivas bandas de absorção, transições dos íons de Cr, coloração com relação à temperatura de tratamento térmico em atmosfera de Hélio na Tabela 2.

T (°C)	Bandas de Absorção	Transições	Estados de Oxidação Do Cr	Cor da amostra
Ambiente	270, 410 e 590	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	Cr^{3+}	Verde
100	270, 410 e 590	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	Cr^{3+}	Verde
200	410 e 590	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	Cr^{3+}	Verde
250	410 e 590	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	Cr^{3+}	Verde
300	410 e 590	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	Cr^{3+}	Verde-escuro
400	410 e 590	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	Cr^{3+}	Verde-esuro
500	410 e 590	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	Cr^{3+}	Verde-escuro

Tabela 2 – Características dos Xerogéis dopados com Cromo, secos e tratados em atmosfera de Hélio em temperaturas de até 500 °C.

A Tabela 3 apresenta as características das amostras estudadas, bem como suas respectivas bandas de absorção, transições dos íons de Cr, coloração com relação à temperatura de tratamento térmico em atmosfera de Oxigênio.

T (°C)	Bandas de Absorção	Transições	Estados de Oxidação Do Cr	Cor da amostra
Ambiente	270, 410 e 590	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	Cr^{3+}	Verde
100	270, 410 e 590	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	Cr^{3+}	Verde
200	-----	-----	-----	Verde-amarelada
250	350, 450 e 650	${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	Cr^{5+} e Cr^{4+}	Amarela
300	350, 450 e 650	${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	Cr^{5+} e Cr^{4+}	Amarela
400	350, 450 e 650	${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	Cr^{5+} e Cr^{4+}	Amarela
500	350 e 450	${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$	Cr^{5+}	Amarela

Tabela 3 – Características dos Xerogéis Dopados com Cromo, secos e tratados em atmosfera de Oxigênio em temperaturas de até 500 °C.

5.4 Espectros de Emissão dos Xerogéis Dopados

As Figuras 27 e 28 apresentam os espectros de Emissão e Excitação para os Xerogéis Dopados.

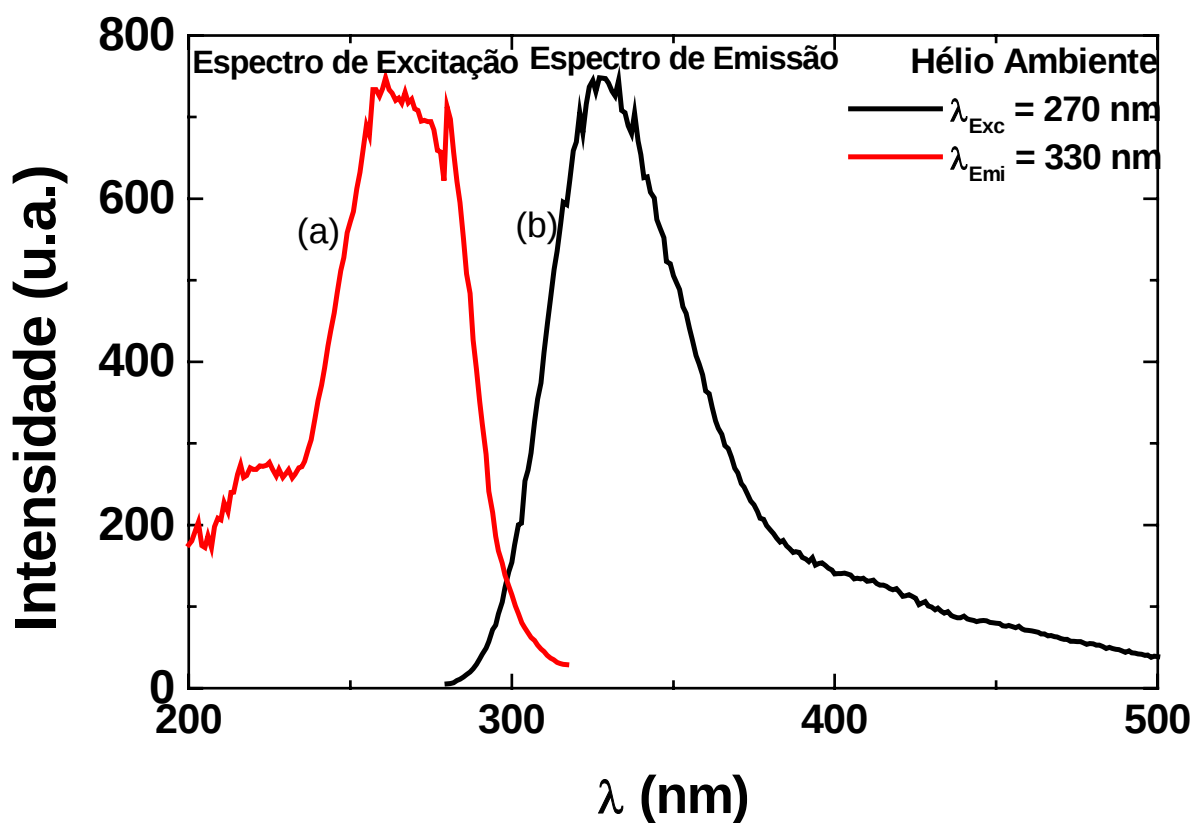


Figura 27 – Espectros de (a) Excitação e (b) Emissão de Xerogéis Dopados com Cromo, tratados em atmosfera de Hélio, com $\lambda_{Exc} = 270 \text{ nm}$ e $\lambda_{Emi} = 330 \text{ nm}$.

Os resultados de Espectroscopia de Emissão obtidos indicam que as amostras Puras e Dopadas apresentam luminescências equivalentes, isto é, centradas em posições aproximadamente iguais. Apenas uma luminescência observada foi atribuída ao íon Cromo. O Xerogel Dopado, tratado à temperatura ambiente, apresentou uma emissão em 330 nm para excitação em $\lambda_{\text{Exc}} = 270$ nm. A banda de emissão observada foi atribuída ao íon Cr^{3+} pelo fato de que a emissão só é observada em temperaturas de até 100 °C. À medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, a intensidade da banda de emissão diminui sendo extinta em 200 °C. Acima dessa temperatura a intensidade de emissão é reduzida devido ao aumento da absorção UV, como mostrado nos espectros de absorção. Como as bandas observadas nos espectros de absorção em temperaturas de até 200 °C foram atribuídas ao íon Cr^{3+} , podemos afirmar que a banda de emissão aqui observada pode ser associada ao íon Cromo. O comprimento de onda de excitação utilizado, $\lambda_{\text{Exc}} = 270$ nm (bombeio), é realizado em cima da banda de absorção observada para Xerogéis Dopados com Cromo tratados em temperaturas de até 200 °C.

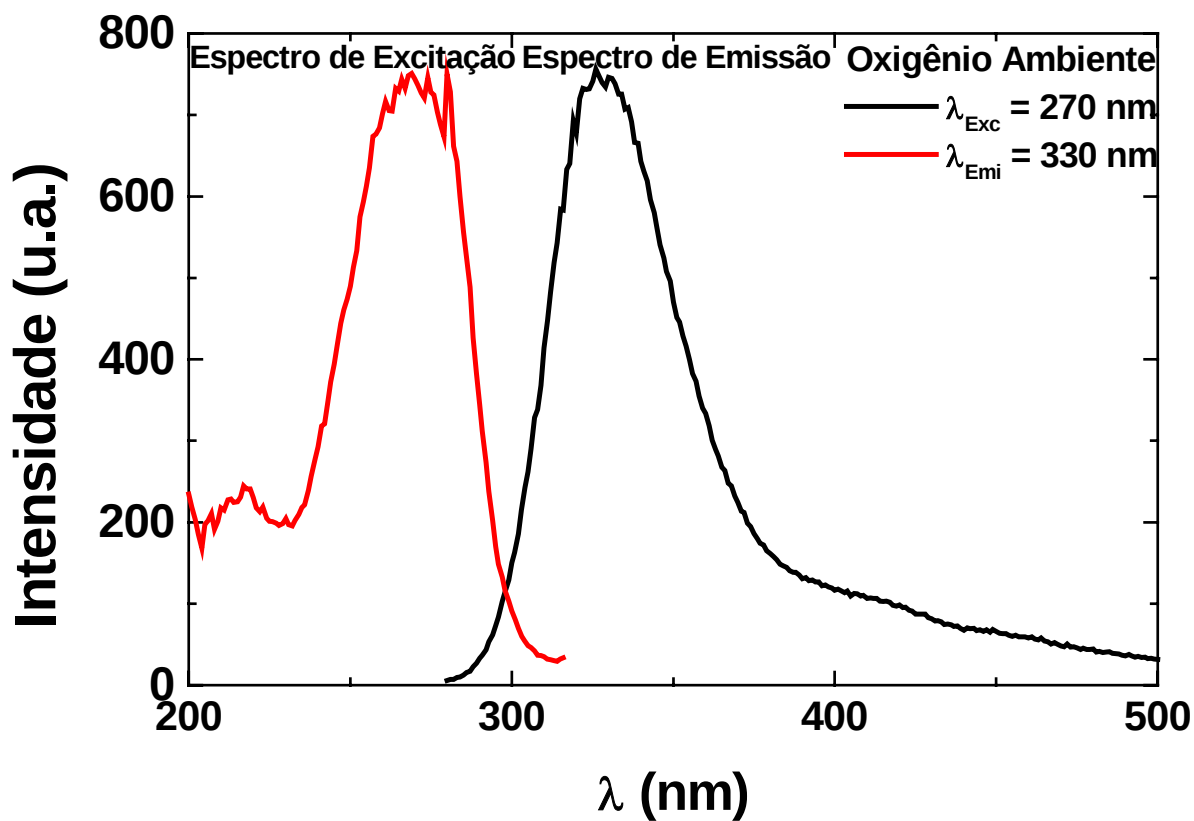


Figura 28 – Espectros de (a) Excitação e (b) Emissão de Xerogéis Dopados com Cromo tratados em atmosfera de Oxigênio com $\lambda_{Exc} = 270$ nm e $\lambda_{Emi} = 330$ nm.

5.5 Medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA)

As Figuras 29 e 30 apresentam medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA) para amostras Puras e Dopadas com cromo.

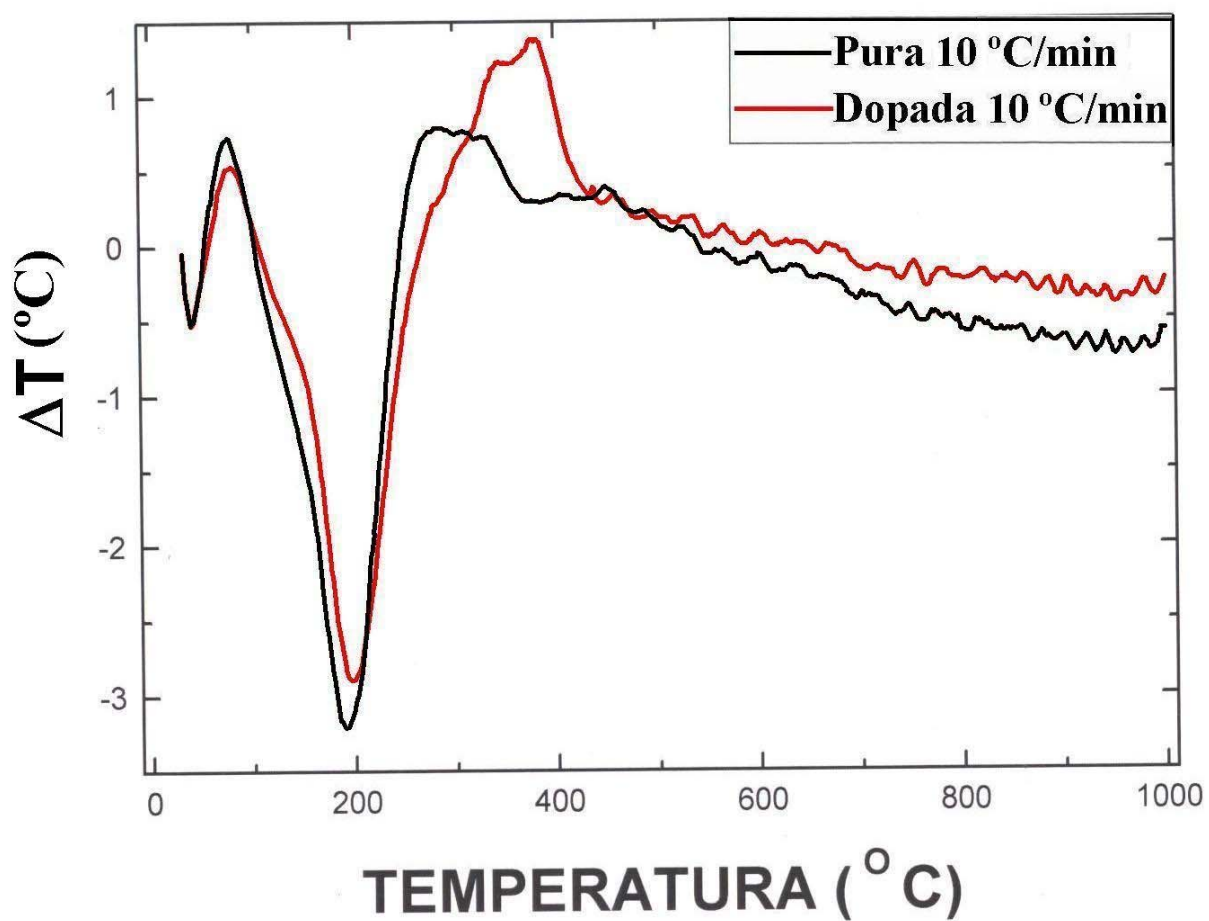


Figura 29 – Análise Térmica Diferencial (DTA) de Xerogéis Puros e Dopados a uma taxa constante de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

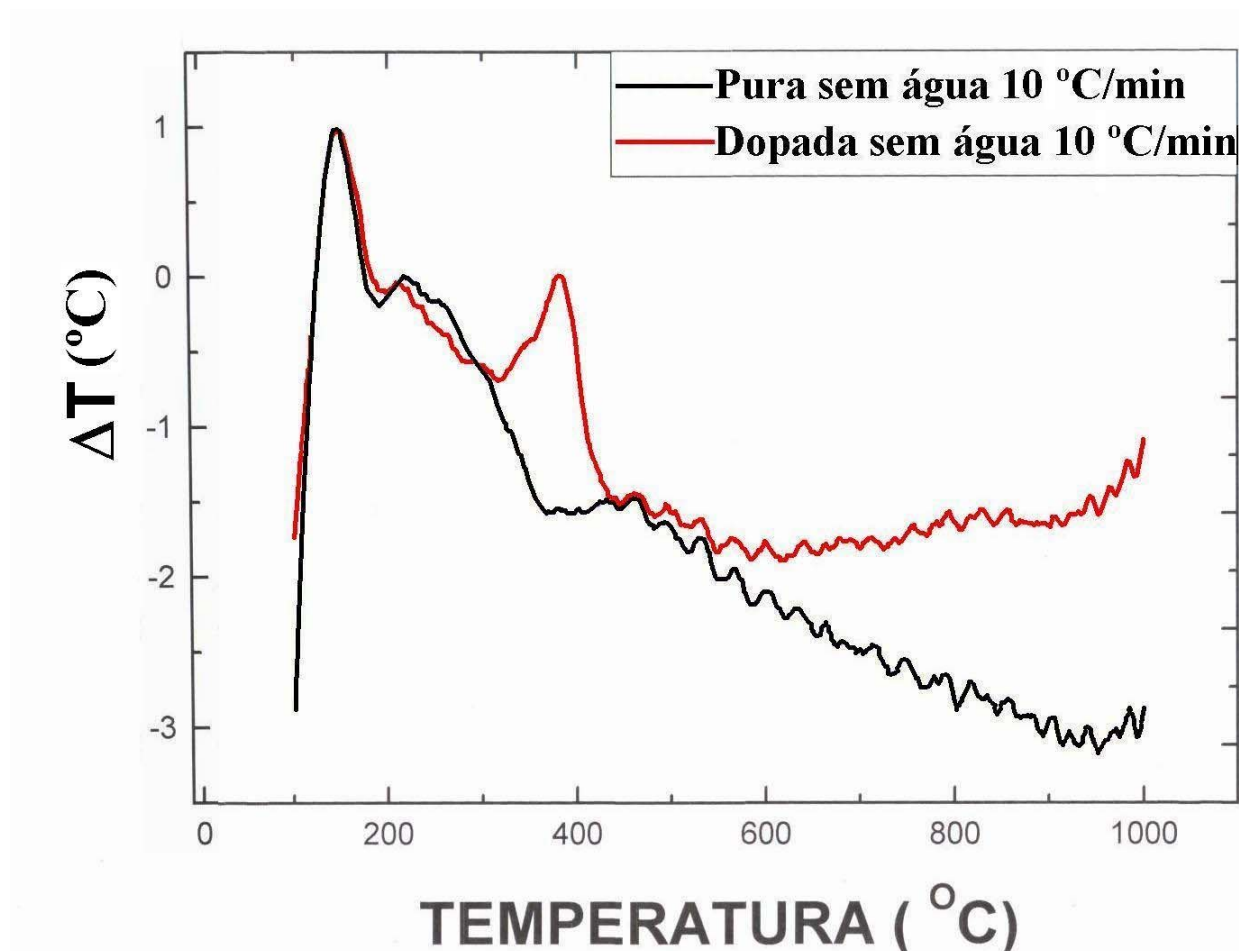


Figura 30 – Análise Térmica Diferencial (DTA) de Xerogéis Puros e Dopados “sem a presença de água” a uma taxa constante de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A Figura 29 apresenta um pico endotérmico próximo à 200 $^{\circ}\text{C}$ atribuído à evaporação de água e compostos orgânicos. É observado tanto para amostras Puras, quanto para amostras Dopadas. O pico exotérmico observado acima de 250 $^{\circ}\text{C}$ na amostra Pura é atribuído à oxidação de grupos orgânicos incorporados à rede do Gel, diminuindo assim o número de defeitos, confirmando os resultados espectroscópicos.

O pico exotérmico observado em $\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode ser associado à oxidação do íon Cr^{3+} para outro estado de oxidação, Cr^{4+} ou Cr^{5+} , pois não é observado para Xerogéis Puros. Os resultados de espectroscopia eletrônica de absorção UV/Vis apresentam o início dessa transição já em temperaturas de $\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$. É interessante relembrar que os tratamentos térmicos realizados para o estudo da espectroscopia são longos e atingem períodos superiores a 10 horas, enquanto que a taxa de aquecimento da Análise Térmica Diferencial situa-se em $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Como citado nas técnicas experimentais, a taxa de aquecimento tem grande efeito na temperatura do máximo e no perfil dos picos, retardando o aparecimento dos picos, elevando assim a temperatura do qual ocorreria o evento. Esse efeito pode ser responsável pela diferença na temperatura da qual ocorre a transição do Cr^{3+} para outros estados, quando observados pelas duas diferentes técnicas.

Na Figura 30 é apresentada uma medida de DTA sem o pico endotérmico em $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ para fins de visualização de somente processos exotérmicos. Para isto, elevamos o nosso sistema em temperaturas próximas de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a fim de eliminar o pico endotérmico. Depois do sistema retornar a temperaturas próximas de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, iniciamos a realização da medida.

Capítulo 6

6 Conclusões

Os resultados experimentais obtidos em amostras de Xerogéis Dopados com Cromo, tratados termicamente em atmosfera controlada de Oxigênio, confirmam que existem transições do íon Cr^{3+} para outros estados de oxidação como Cr^{4+} e Cr^{5+} quando incorporados dentro da matriz de Sílica.

Para os Xerogéis Puros e Dopados, tratados em atmosfera de Oxigênio, ocorre um aumento na absorção UV em temperaturas de até 200 °C, enquanto que para os Xerogéis Puros e Dopados tratados em atmosfera de Hélio, a absorção UV aumenta com a temperatura até 500 °C, porém, de forma bem menos intensa. Para as amostras tratadas em atmosfera de Oxigênio o aumento na absorção UV está diretamente ligado ao aumento do número de defeitos na rede que apareceram após a eliminação de grupos hidroxila, e conseqüentemente, incorporação de radicais orgânicos durante o tratamento térmico, formando ligações do tipo

(-O-C-O-) ou (-Si-C-). Com o tratamento térmico acima de 250 °C para amostras tratadas em atmosfera de Oxigênio, há uma redução na absorção UV. Tal fato está ligado à eliminação de radicais orgânicos que impediam a formação das ligações de oxigênio na rede (-Si-O-Si-). Com a eliminação dos radicais orgânicos, promove-se o aumento das ligações de oxigênio na rede, reduzindo assim o número de íons O^- e, conseqüentemente, a absorção UV.

Para Xerogéis de Sílica Dopados com Cromo tratados em temperaturas de até 200 °C foram observadas três bandas de absorção centradas em ~ 270 nm, ~ 410 nm e ~ 590 nm, independente da atmosfera de tratamento. As bandas centradas em ~ 410 nm e ~ 590 nm são atribuídas às transições do Cr^{3+} em coordenadas octaédricas $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ e $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$, respectivamente. As duas bandas do Cr^{3+} desapareceram em 200°C para os Xerogéis tratados em atmosfera de Oxigênio. Para os Xerogéis tratados em atmosfera de Hélio nenhuma mudança na posição de centro das bandas foi observada independente da temperatura de tratamento. Em 250 °C os Xerogéis dopados tratados em atmosfera de Oxigênio apresentam duas bandas de absorção localizadas em 350 nm e 450 nm que são atribuídas ao Cr^{5+} . A origem das bandas em 350 nm e 450 nm podem ser relacionadas ao desdobramento dos níveis de energia 2D do Cr^{5+} em um campo cristalino octaédrico em dois níveis, o estado fundamental 2T_2 e o estado excitado 2E . Devido a um baixo componente de simetria do campo cristalino distorcido, o estado 2E pode-se dividir dando origem mais adiante à absorção de bandas em 350 nm e 450 nm. Entretanto, também foi discutido que a origem das duas bandas é devido à transição $^2T_2 \rightarrow ^2E$ do Cr^{5+} mas em campos tetraédricos. É possível ver ainda uma banda fraca em ~ 650 nm. As bandas em ~ 450 nm e ~ 650 nm podem ser atribuídas às transições $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ e $^3A_2 \rightarrow ^3T_1$ ao Cr^{4+} em coordenadas tetraédricas. A cor dos Xerogéis tratados em atmosfera de Oxigênio muda de verde-azulada para amarelo ao passarem de 250 °C. A presença da banda de absorção em 350 nm juntamente com aquelas em 450 nm e 650 nm podem ser compatíveis com a presença de Cr^{4+} e Cr^{5+} juntamente com Cr^{6+} . Porém, a

banda atribuída ao Cr^{6+} situada em ~ 260 nm não foi observada. Acima de 250°C a intensidade da cor amarelada dos Xerogéis se intensifica e as bandas de absorção em 350 nm e 450 nm devido ao Cr^{5+} aumentam sua intensidade com a temperatura até 500°C . Em 350°C as bandas de absorção em 350 nm e 450 nm ainda estão presentes. A intensidade da banda de absorção centrada em 650 nm diminui até 400°C sendo extinta em temperaturas de 500°C .

Nas medidas de Análise Térmica Diferencial foi observado um pico exotérmico em temperaturas de $\sim 350^\circ\text{C}$ e 400°C que foi associado à oxidação do íon Cr^{3+} para outros estados de oxidação, Cr^{4+} ou Cr^{5+} . Estes resultados confirmam as medidas de espectroscopia eletrônica de Absorção UV/Vis as quais apresentam o início de uma transição do íon Cromo em temperaturas de $\sim 250^\circ\text{C}$.

Alguns autores como Herren *et al* observaram uma banda de emissão centrada em ~ 670 nm a qual atribuíram ao Cr^{5+} . Suas amostras foram sintetizadas sobre hidrólise com adição de álcool o que é diferente do nosso processo de preparação. Este fato pode ser relacionado à não observação da banda de emissão do íon de Cr^{5+} . Nossas amostras apresentaram apenas uma banda de emissão centrada em ~ 330 nm com $\lambda_{\text{Exc}} = 270$ nm. Nós atribuímos a luminescência observada à banda de absorção centrada em ~ 270 nm do Cr^{3+} .

Capítulo 7

7 Sugestões para Estudos Posteriores

Outros estudos interessantes que podem ser realizados com a Dopagem do Cromo na matriz de Sílica estão em realizar tratamentos em outros intervalos, tanto em temperaturas mais altas, quanto em temperaturas mais baixas. Há uma grande possibilidade de presença de Cr^{6+} e Cr^{3+} em temperaturas acima de 500 °C já que, nessa temperatura (500 °C) observa-se uma evidência de uma banda em ~ 260 nm. Em temperaturas superiores a 1.100 °C (temperatura de espumamento da sílica) os Xerogéis retomam a coloração verde, evidenciando uma possível presença de Cr^{3+} nessa temperatura. Outro ponto seria estudar uma banda que aparece em ~ 690 nm para amostras mais concentradas como sendo uma possível evidência da banda proibida do Cr^{3+} . Outra sugestão interessante seria estudar a cinética de transformação do íon Cromo através de envelhecimento em soluções de pH diferentes juntamente com o tratamento térmico em atmosfera controlada.

Capítulo 8

8 Referências Bibliográficas

- [1] SCHOLZE, H., Nature and Structure of Glass, In: SCHOLZE, H., *Glass – nature, structure, and properties*, 3rd ed., New York: Springer-Verlag, 1991, p. 81-87.
- [2] SHERER, G. W., In: *Proceedings of the Winter School of Glasses and Ceramics from Gels*, Sol-Gel Science and Technology, Sao Paulo, Brazil, 1989, p.153-255.
- [3] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W., *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, 3rd ed. San Diego: Academic Press, 1990.
- [4] BRADLEY, D.C.; MEHROTRA, R.C; and GAUR, D.P., *Metal Alkoxides*, New York: Academic Press, 1978.
- [5] GRAHAM, T., J. Chem. Soc., v. 17, p. 318-327, 1864.
- [6] HURD, C.B., Chem. Rev., v. 22, nº 3, p. 403-422, 1938.
- [7] KISTLER, S.S., J. Phys. Chem., v. 36, nº 1, p. 52-64, 1932.

- [8] GREFFCKEN, W. and BERGER, E., German Patent 736411 (May 1939).
- [9] SCHROEDER, H. G. and HASS, R. E., *Thun. Physics of thin films*, v. 5, p. 87-141, 1968.
- [10] ROY, R., J. Am. Ceramics Soc., v. 39, n° 4, p. 145, 1956.
- [11] ROY, R., J. Am. Ceramics Soc., v. 52, n° 6, p. 344, 1964.
- [12] DELL, R. M., In: *Proc. Seventh Int. Symp. Reactivity os Solids*, eds. J. D. Anderson, M. W. Roberts and F. S. Stone, New York: Chapman and Hall, pp. 553-566, 1972.
- [13] WOODHEAD, J. L., *Silicates Ind.*, v. 37, p. 191-194, 1972.
- [14] SECRIST, D.R. and MACKENZIE, J.D., In: *Modern aspects of the vitreous state*, ed. MACKENZIE, J. D., London: Butterworths, v. 3, p. 149, 1964.
- [15] PILLA, V.; ANDRADE, A. A.; LIMA, S. M.; CATUNDA, T.; DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R. and RUIZ, A. I., *Optical Materials*, v. 24, n° 3, p.483-489, 2003.
- [16] RAMANAN, S. R. and GANGULI, D., *J. Non-Cryst. Solids*. v. 212, n° 3, p. 299 – 302, 1997.
- [17] STREK, W.; DEREN, P.J.; LUKOWIAK, E.; HANUZA, J.; DRULIS, H.; BEDNARKIEWICZ, A.; GAISHUN, V., *J. Non-Cryst. Solids*. v. 288, n° 1, p. 56 – 65, 2001.
- [18] DONATTI, D. A.; RUIZ, A. I.; MORAES, F. G.; VOLLET, D. R., *J. Sol-Gel Science and Technology*, v. 28, n° 1, p. 31-35, 2003.
- [19] HENCH, L. L. and WEST, J. K., *Chem. Rev.*, v. 90, n° 1, p. 33-72, 1990.
- [20] BUCKEY, A. M. and GREENBLATT, M. J., *J. Chem. Educ.*, v. 71, n° 7, p. 599-602, 1994.

- [21] JIRGENSONS, B. and STRAUMANIS, M. E., *Colloids Chemistry*, McMillan Co., New York, 1962.
- [22] ILER, R. K., The Colloid Chemistry of Silica and Silicates. In: ILER, R. K., *The Chemistry of Silica*, New York: Ithaca, 1935.
- [23] ILER, R. K., Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties. In: ILER, R. K., *The Chemistry of Silica*, New York: Wiley, 1979.
- [24] BRINKER, C. J. and SCHERER, G. W., *J. Non-Cryst. Solids*, v. 70, n° 3, p. 301-322, 1985.
- [25] WEISER, H. B. and MILIGAN, W. O., In: “*Advances in Colloids Science*”, Kraemer, E., New York: Interscience, 1942, v. 1, p. 227-246.
- [26] KANYA, K. and YOKO, T., *J. Mater. Sci.*, v. 21, p. 842, 1986.
- [27] CHANG, S.Y. and RING, T.A., *J. Non-Cryst. Solids*, v. 147, p. 56-61, 1992.
- [28] KLEMPERER, W.G. and RAMAMURTHI, S.D., *J. Non-Cryst. Solids*, v. 121, p. 16-20, 1990.
- [29] BRINKER, C. J., *J. Non-Cryst. Solids*, v. 100, p. 31-50, 1988.
- [30] POUXVIEL, J. C.; BOILET, J. P.; BELOEIL, J. C.; LALLEMAND, J. Y., *J. Non-Cryst. Solids*, v. 89 , n° 3, p. 345-360, 1987.
- [31] ASSINK, R. A. and KAY, B. D., *J. Non-Cryst. Solids*, v. 99, p. 359-370, 1988.
- [32] AELION, R.; LOEBEL, A.; EIRICH, F., *J. Am. Chem.. Soc.*, v. 72, n° 12, p. 5705-5712, 1950.
- [33] SCHIMIDT, H.; SCHOLZE, H.; KAISER, A., *J. Non-Cryst. Solids*, v. 63, p. 1-11, 1984.
- [34] POPE, J. A. and MACKENZIE, D., *J. Non-Cryst. Solids*, v. 87, p. 185-198, 1986.

- [35] BRINKER, C. J.; KEEFER, K. D.; SCHAEFER, D. W.; ASHLEY, C. S., J. Non-Cryst. Solids, v. 48, p. 47-64, 1982.
- [36] STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E., J. Colloid Interface Sci., v. 26, p. 62-69, 1968.
- [37] TARASEVICH, M., 86 Annual Meeting of the Amer. Cer. Soc. Pittsburgh (Pa), May 2, 1984.
- [38] TARASEVICH, M., Am. Ceram. Bull., 63, 500, 1984.
- [39] AVNIR, D. and KAUFMAN, V. R., J. Non-Cryst. Solids, v. 92, p. 181-182, 1987.
- [40] SCHERER, G. W., J. Non-Cryst. Solids, v. 100, p. 77-92, 1988.
- [41] SCHERER, G. W., *Drying of gels* In: AEGERTER, M. A.; JAFELICCI JR., M.; SOUZA, D. S.; ZANOTO, E. D., Sol-Gel Science and Technology. Singapore: World Scientific, p. 153-255, 1989.
- [42] HENCH, L., L. and WILSON, M. J. R., J. Non-Cryst. Solids, v. 121, p. 234-243, 1990.
- [43] MACKENZIE, J. D., J. Non-Cryst. Solids, v. 48, p. 1-10, 1982.
- [44] DISLICH, H., J. Non-Cryst. Solids, v. 73, p. 599-612, 1985.
- [45] MACKENZIE, J. D., J. Non-Cryst. Solids, v. 73, p. 631-637, 1985.
- [46] GREENWOOD, N. N. and EARNSSHAW, A., *Chemistry of the elements*. Oxford: Pergamon Press, cap. 23, p. 1167-1210, 1989.
- [47] LIDE, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, 1991.
- [48] LEVER, A.B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Amsterdam, Elsevier, p. 863, 1984.

- [49] DEVI, P.S.; GAFNEY, H.D.; PETRICEVIC, V.; ALFANO, R.R., J. Non-Cryst. Solids, v. 203, p. 78-83, 1996.
- [50] YÁÑEZ-LIMÓN, J. M.; PÉREZ-ROBLEZ, J. F.; GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, J.; ZAMORANO-ULLOA, R.; RAMÍREZ-ROSALES, D., J. Non-Cryst. Solids, v. 373, p. 184-188, 2000.
- [51] WECKHUYSEN, B. M.; DE RIDDER, L. M.; SCHOONHEYDT, R. A., J. Phys. Chem., v. 97, p. 4756-4763, 1993.
- [52] ANINO, C.; THERY, J.; VIVIEN, D., Proc. SPIE, Tunable Solid State Lasers, vol. 3176, p. 38-41, 1996.
- [53] JIA, W.; WANG, Y.; FIGUEROA, I. R.; LIU, H., Colloids and Surfaces A, v. 179, p. 185, 2001.
- [54] THOMAS, V.; JOSE, G.; JOSE, G.; PAULOSE, P. I.; UNNIKRISHNAN, N. V., Materials Chemistry and Physics, v. 77, p. 826-830, 2002.
- [55] ELVING, P. J. and ZEMEL, B., J. Am. Chem. Soc., v. 79, n. 6, p. 1281-1285, 1957.
- [56] GATES, H. S. and KING, E. L., J. Am. Chem. Soc., v. 80, n. 19, p. 5011-5015, 1958.
- [57] KING, E. L.; WOODS, M. J. M.; GATES, H. S., J. Am. Chem. Soc., v. 80, n. 19, p. 5015-5018, 1958.
- [58] MORENO, S. D.; PÁEZ, A. M.; MARTÍNEZ, J. M.; PAPPALARDO, R. R.; MARCOS, E. S., J. Am. Chem. Soc., v. 118, n. 50, p. 12654-12664, 1996.
- [59] DONATTI, D. A. and VOLLET, D. R., J. Sol-Gel Sci. Tech, v. 4, p. 99-105, 1995.
- [60] DONATTI, D. A. and VOLLET, D. R., J. Sol-Gel Sci. Tech, v. 17, p. 19-24, 2000.
- [61] DAHMOUCHE, K., PhD. Thesis, Lyon University, 1993.
- [62] MOORE, W.J., Physical Chemistry, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, EUA, 1972.

- [63] BIRKS, J. B., “*Photophysics of Aromatic Molecules*”, Wiley Interscience, London, 1970.
- [64] BARROW, G. M., “*Introduction to Molecular Spectroscopy*”, McGraw-Hill, New York, 1962.
- [65] MAZEL, C. H., Proc. SPIE 2963, 1997, pp. 240.
- [66] BROWN, M.E., “*Introduction to Thermal Analysis – Techniques and Applications*”, Chapman and Hall, 1988.
- [67] SPERLING, L.H., “*Introduction to Physical Polymer Science*”, Willey-Interscience, 1992.
- [68] FILHO, O. P., “*Curso de Técnicas Avançadas para Caracterização de Vidros*”, DEMa, UFSCAR – LAMAV BRASIL.
- [69] HERREN, M.; NISHIUCHI, H.; MORITA, M., J. Chem. Phys., v. 101, p. 4461-4462, 1994.
- [70] SIGEL JR., G. H., In: *Treatise on Materials Science and Techonology – Glass I: Interaction with Electromagnetic Radiation*, vol. 12, edited by R. H. Doremus and M. Tomozawa, Academic Press, New York, 1977.
- [71] GREEN, W. H.; LE, K. P.; GREY, J.; AU, T. T.; SAILOR, M. J., *White Phosphors from a Silicate-Carboxylate Sol-Gel Precursor That Lack Metal Activator Ions*, Science, v. 276, p. 1826-1828, 1997.
- [72] LIN, J. and BAERNER, K., Materials Letters, v. 46, p. 86-92, 2000.