

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

**ESTUDOS DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E TÉRMICAS  
DOS XEROGÉIS DE SÍLICA DOPADOS COM  
RODAMINA B**

**Tatiani de Paula Pinotti Sabaris**

Orientador: Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Dissertação de Mestrado elaborada junto  
ao Programa de Pós-Graduação em Física  
– Área de Concentração em Física  
Aplicada, para obtenção do Título de  
Mestre em Física.

Rio Claro (SP)  
2006

Comissão Examinadora

---

Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

---

Prof. Dr. Agnaldo Aparecido Freschi

---

Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Rodrigues

---

Tatiani de Paula Pinotti Sabaris

Rio Claro, 08 de fevereiro de 2006

Resultado: **APROVADO**

## **Dedicatória**

*Aos meus pais, Sinésio e Maria José, os maiores mestres da  
minha vida.*

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Dario Antonio Donatti por todos esses anos de ensinamentos, orientação, incentivo, e, principalmente pela amizade.

Aos professores Dr. Dimas Roberto Vollet e Dr. Alberto Ibañez Ruiz pela colaboração e por contribuírem de maneira significativa na realização desse trabalho.

À Capes/CNPq pelo apoio financeiro durante o período de mestrado.

À Fapesp pelo apoio ao Laboratório de Novos Materiais onde foi realizado este trabalho.

A todos os professores do departamento que fizeram parte da minha formação.

Às secretárias Rosana e Maristela pela permanente disposição em ajudar.

Ao técnico Geraldo que sempre me socorreu no âmbito da informática.

Aos colegas de mestrado pelo apoio e companheirismo.

Aos meus avôs, José e Victorina, pela torcida para que tudo dê certo, por sempre terem uma palavra de incentivo nas dificuldades e, principalmente pelo amor.

Ao meu querido irmão, Tiago, por tudo que ele representa na minha vida.

Ao meu grande companheiro de todos os momentos, Thiago Meglhioratti, pelo amor, dedicação, ajuda na confecção desse trabalho, por compreender os momentos de estresse que, algumas vezes, me acompanharam. Obrigado por tornar a minha vida mais feliz.

E a todos que colaboraram para a realização dessa dissertação.

## SUMÁRIO

<b>ÍNDICE</b>	<b>I</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>III</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b>	<b>VI</b>
<b>RESUMO</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>VIII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>01</b>
<b>2 PROCESSO SOL-GEL</b>	<b>04</b>
<b>3 ASPECTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>16</b>
<b>4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b>	<b>26</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>45</b>
<b>6 CONCLUSÕES</b>	<b>70</b>
<b>7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>73</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>75</b>

## ÍNDICE

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>01</b>
<b>2 PROCESSO SOL-GEL</b>	<b>04</b>
2.1 Soluções coloidais	04
2.2 Transição Sol-Gel	04
2.3 Hidrólise	07
2.4 Hidrólise por ultra-som	10
2.5 Sinérise	11
2.6 Envelhecimento	11
2.7 Secagem	13
2.7.1 Xerogéis	13
2.7.2 Aerogéis	14
2.7.3 Criogéis	14
2.8 Aplicações do processo Sol-Gel	15
2.9 Desvantagens do processo	16
2.10 Rodamina	16
2.11 Dimerização ou Polimerização	18
<b>3 ASPECTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>16</b>
3.1 Preparação das amostras puras	19
3.2 Preparação das amostras dopadas	22
3.3 Tratamento térmico	24
<b>4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b>	<b>26</b>
4.1 Introdução	26
4.1.1 Átomo de Bohr	26
4.1.2 Diagrama de níveis de energia	27
4.1.3 Elétrons em sólidos	28

4.2 Espectroscopia de absorção UV/vis	29
4.2.1 Espectrofotômetros de absorção	31
4.3 Espectroscopia de emissão UV/vis	32
4.3.1 Espectrofluorímetro	34
4.4 Espectroscopia de absorção infravermelho	35
4.4.1 Introdução	35
4.4.2 Espectrometria no infravermelho	36
4.4.3 Os Picos de absorção no infravermelho	39
4.4.4 Identificação de bandas características	41
4.5 Análise térmica diferencial (DTA)	42
<b>5 RESULTADOS E DISCUÇÕES</b>	<b>45</b>
5.1 Espectros de absorção UV/vis dos xerogéis puros	45
5.2 Espectros de absorção UV/vis dos xerogéis dopados com Rodamina	47
5.3 Espectros de emissão UV/vis	58
5.4 O Efeito da concentração no espectro de emissão UV/vis	62
5.5 $\lambda$ máximo de emissão UV/vis em função da temperatura	64
5.6 Ensaio de DCS	65
5.7 Infravermelho	66
<b>6 CONCLUSÕES</b>	<b>70</b>
<b>7 SUGESÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>73</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>75</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema da transição Sol-Gel: a) Formação de Gel Particulado e b) Formação de Gel Polimérico.	06
Figura 2.2: Inverso da taxa de reação de hidrólise e policondensação em função do pH dos Sols [28].	09
Figura 2.3: Efeito da dissolução e da temperatura no teor de óxido contido no gel de sílica [43].	12
Figura 2.4: Estrutura química a) anel xanteno, b) rodamina e c) fluoresceína [43].	16
Figura 2.5: Estrutura molecular da rodamina R610.	17
Figura 2.6: Alteração do espectro de um corante, com a formação de um dímero. A) Níveis de energia de dois monômeros e um dímero formado por eles. B) Espectro resultante [43].	18
Figura 3.1: Fotografia dos suportes utilizados para acomodação das amostras com diferentes espessuras.	20
Figura 3.2: Fluxograma representativo do processo de preparação de amostras de Xerogéis puros.	21
Figura 3.3: Fotografias ilustrativas de xerogéis puros com diferentes formas: A) cilíndrica e B) laminar.	22
Figura 3.4: Diagrama esquemático contendo as etapas de preparação de amostras dopadas com rodamina.	23
Figura 3.5: Xerogéis dopados com rodamina 610.	24
Figura 3.6: Arranjo experimental do forno com o acoplamento dos tubos de quartzo.	24
Figura 3.7: Cadinhos de alumina utilizados como suporte das amostras no tratamento térmico.	25
Figura 4.1: Diagrama de nível de energia do átomo de hidrogênio.	28

<b>Figura 4.2: Diagrama óptico do espectrofotômetro de absorção UV/vis Varian Cary 50.</b>	<b>32</b>
<b>Figura 4.3: Figura esquemática ilustrando o processo de luminescência: a) elétron da banda de valência transferido para a banda de condução, b) elétron da banda de condução passando para um nível de energia chamado armadilha, c) emissão de radiação eletromagnética (luminescência).</b>	<b>33</b>
<b>Figura 4.4: Figura esquemática ilustrando o processo de fosforescência.</b>	<b>34</b>
<b>Figura 4.5: Diagrama óptico do espectrofluorímetro da Varian Cary 50.</b>	<b>35</b>
<b>Figura 4.6: Modos de vibrações das moléculas.</b>	<b>38</b>
<b>Figura 4.7: Espectro de infravermelho da molécula de butirolactona [47].</b>	<b>40</b>
<b>Figura 4.8: Características de algumas vibrações no espectro de IV.</b>	<b>41</b>
<b>Figura 4.9: Curvas representativas de um termograma diferencial.</b>	<b>43</b>
<b>Figura 4.10: Diagrama ilustrativo de um termograma diferencial.</b>	<b>44</b>
<b>Figura 5.1: Evolução do espectro de absorção UV/vis de um xerogel puro tratado termicamente em atmosfera de hélio.</b>	<b>46</b>
<b>Figura 5.2: Evolução do espectro de absorção UV/vis de um xerogel puro tratado termicamente em atmosfera de oxigênio.</b>	<b>47</b>
<b>Figura 5.3: Espectro de absorção de um xerogel puro, da rodamina em água, etanol, sol de sílica e xerogel de sílica (modificado de [49]).</b>	<b>49</b>
<b>Figura 5.4: Espectro comparativo de absorção UV/vis da rodamina em diferentes concentrações.</b>	<b>50</b>
<b>Figura 5.5a: Evolução do espectro de absorção UV/vis da amostra A129 tratada até 80 °C em atmosfera de oxigênio.</b>	<b>51</b>
<b>Figura 5.5b: Evolução do espectro de absorção UV/vis da amostra A129 tratada em 120 ° e 150 °C em atmosfera de oxigênio.</b>	<b>51</b>

	52
<b>Figura 5.5c: Evolução do espectro de absorção UV/vis da amostra A129 tratada de 150 ° até 400 °C em atmosfera de oxigênio.</b>	
<b>Figura 5.6: Evolução do espectro de absorção UV/vis da amostra de um xerogel dopado com rodamina tratada termicamente em atmosfera de hélio.</b>	53
<b>Figura 5.7: Evolução do espectro de absorção UV/vis da amostra A123 tratada termicamente em atmosfera de oxigênio.</b>	54
<b>Figura 5.8: Evolução do espectro de absorção UV/vis da amostra A123 tratada termicamente em atmosfera de hélio.</b>	55
<b>Figura 5.9: Evolução do espectro de absorção UV/vis da série de amostras A123 tratadas termicamente em atmosfera de oxigênio.</b>	56
<b>Figura 5.10: Evolução do espectro de absorção UV/vis da amostra A126 tratada termicamente em atmosfera de hélio.</b>	57
<b>Figura 5.11: Espectro comparativo de absorção UV/vis na temperatura de 200 °C das amostras pura, A129, A123, A126 em atmosfera de oxigênio.</b>	58
<b>Figura 5.12: Evolução do espectro de emissão da amostra A126 tratada termicamente em atmosfera de oxigênio.</b>	59
<b>Figura 5.13: Evolução do espectro de excitação UV/vis da amostra A126 tratada termicamente em atmosfera de oxigênio.</b>	60
<b>Figura 5.14: Evolução do espectro de emissão UV/vis da amostra A126 tratada termicamente em atmosfera de hélio. <math>\lambda = 557\text{nm}</math>.</b>	61
<b>Figura 5.15: Evolução do espectro de excitação da amostra A126 tratada termicamente em atmosfera de hélio.</b>	62
<b>Figura 5.16: Evolução do espectro de emissão UV/vis das amostras de Rodamina com diferentes concentrações.</b>	63

<b>Figura 5.17: Gráfico do <math>\lambda</math> máximo de emissão em função da temperatura de tratamento térmico das amostras da série A126. Todas foram excitadas com <math>\lambda</math> igual a 557nm.</b>	<b>64</b>
<b>Figura 5.18: DSC da amostra A126. A taxa de aquecimento utilizado foi de 10 °C/min.</b>	<b>66</b>
<b>Figura 5.19: Espectro de infravermelho da Rodamina B pura.</b>	<b>67</b>
<b>Figura 5.20: Espectro de infravermelho da Rodamina B obtido da literatura.</b>	<b>68</b>
<b>Figura 5.21: Espectro de infravermelho do xerogel de sílica dopado com Rodamina B (A126).</b>	<b>69</b>
<b>Figura 7.1: Amostra do xerogel dopado com Rodamina mostrando a “descolorização” de uma pequena área onde foi focado uma alta energia de radiação solar.</b>	<b>73</b>

## **ÍNDICE DE TABELAS**

<b>Tabela 01: Equivalência dos nomes comerciais dos corantes (Catálogo Exciton AS).</b>	<b>17</b>
<b>Tabela 02: Atribuições tentativas dos grupos funcionais e suas respectivas frequências referentes ao espectro IV do pó de rodamina pura.</b>	<b>67</b>
<b>Tabela 03: Atribuições tentativas dos grupos funcionais e suas respectivas frequências referentes ao espectro IV do xerogel de sílica dopado com rodamina.</b>	<b>69</b>

## RESUMO

Este trabalho descreve sistematicamente a preparação de xerogéis de sílica dopados com rodamina B utilizando em baixa temperatura (ambiente), o processo sol-gel. As amostras foram obtidas após a sono-hidrólise do tetraetilortosilicato [TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ], em meio ácido pH~2, (HCl). A dopagem foi realizada adicionando-se soluções alcoólicas de rodamina previamente definidas à solução hidrolisada e o pH ajustado para ~ 5 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). A secagem e o envelhecimento foram realizados à temperatura de 40 °C por até 90 dias. Os xerogéis foram tratados em temperaturas de até 500 ° em atmosfera de Hélio e Oxigênio. As caracterizações foram realizadas através da Espectroscopia de Absorção e Emissão UV/Vis , Infravermelho e Análise Térmica Diferencial (DTA). Os espectros de absorção apresentam bandas centradas em 557 nm e mostra o máximo de intensidade para as amostras sem tratamento térmico. Comportamento semelhante foi observado para os espectros de emissão. O espectro de infravermelho foi feito para o pó de rodamina puro e para o xerogel dopado e encontro-se que a maioria dos picos presentes para o pó puro eram ausentes no espectro do xerogel. Estudos de Análise Térmica Diferencial (DTA) foram realizados e não se observou nenhum pico associado à presença do corante no xerogel

*Palavras chaves: Sol-Gel, Rodamina B, Absorção Óptica, Luminescência, Infravermelho*

## ABSTRACT

This work describe systematically the preparation of rhodamine B doped silica xerogels using the low temperature sol–gel process. The samples were obtained after hydrolysis under ultrasonic stimulation of tetraethylorthosilicate [TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ], in acid conditions pH~2, (HCl). The doping was carried out adiction of ethanolic rhodamine B previously defined to the hidrolysis solution and the pH of resulting sol was adjusted to ~5 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). The drying and aging of samples were carried out at 40 °C for until 90 days. The xerogels were treated in temperatures of until 500 °C in atmospheres of Helium and Oxygen. The characterizations were carried out through Spectroscopy of Absorption and Emission UV/Vis, Infrared and Differential Thermal Analysis (DTA). Absorption spectra shows bands centered at 557 nm and shows maximum intensity for samples without treatment thermal. Identical behavior was observed in the emission spectra. IR spectra were taken for pure rhodamine powder and rhodamine doped silica xerogels and found that most of the peaks present in pure rhodamine powder spectrum were absent in the spectra of trapped rhodamine  $\text{SiO}_2$  xerogels. Studies of Thermal Differential Analysis (DTA) were carried out and no peaks were associated to the presence of the dye in the xerogel.

*Key words: Sol-Gel, Rhodamine B, Optic Absorption, Luminescence, Infrared.*

# Capítulo 1

---

## 1 Introdução

Historicamente, o processo sol-gel, hoje muito utilizado na preparação de materiais vitro-cerâmicos teve início em 1846, quando Ebelman [1,2] sintetizou o primeiro alcoóxido metálico a partir do  $\text{SiCl}_4$  e álcool, o Tetraetil Ortosilicato, ou Tetraethoxysilane (TEOS). Foi observado que nas condições ambientais normais, o produto lentamente se convertia em um gel vítreo imerso num meio aquoso. Verificou também que a conversão se dava devido à reação de hidrólise provocada pela água presente na atmosfera. Nessa época, só os químicos mostraram interesse pela nova técnica [3].

Em 1864, Graham [4] 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 sólida com poros comunicantes. Em 1938, Hurd [5] mostrou que os géis de sílica consistiam de um esqueleto polimérico embebido por uma fase líquida independente.

O processo de secagem supercrítica para a preparação de aerogéis, já tinha sido descoberto em 1932 por Kistler [6] e foi de grande importância para demonstrar que o gel era formado por um esqueleto sólido.

Em 1939, Geffcken [7] usou o alcoóxido para a preparação de filmes finos. Esse processo foi desenvolvido pela companhia alemã Scott Glass e foi muito bem compreendido e explicado por Schroeder [8].

Ao longo do tempo, inovações e misturas apropriadas permitiram a produção de pós com distribuição homogênea de grãos [9,10]. 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 microns de diâmetro, para serem utilizadas nas células de combustível dos reatores nucleares [11,12].

A partir daí, surgiram diversas contribuições e novos procedimentos foram utilizados para a preparação de vidros e cerâmicas sem a utilização do processo convencional de fusão [13].

O aumento no interesse na investigação do processo Sol-Gel surgiu em meados de 1970, quando a maioria dos metais da tabela periódica foi sintetizada em alcoxido. Surgiu então, uma grande variedade de alcoxidos o que ampliou as vantagens do processamento de materiais com novas composições, como, por exemplo, materiais com multicomponentes. Tal fato atraiu rapidamente a atenção da comunidade científica e tecnológica visto que a partir desta década um grande número de trabalhos foi publicado.

Em 1984, inicia-se no Brasil o estudo do processo Sol-Gel na Universidade de São Paulo – USP São Carlos, por um grupo liderado pelo Prof. Dr. Michael André Aegerter com a colaboração do Prof. Zarzycki da Academia de Montpellier (Universite des Sciencises et Techniques du Languedoc, France).

Em 1993, foi formado o Grupo de Novos Materiais do Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas de Rio Claro – Unesp. O grupo iniciou, então, seus trabalhos na área de Sol-Gel estudando os processos de hidrólise e policondensação do TEOS e TMOS, seguidos de envelhecimento e secagem.

Devido a esses estudos foi possível determinar os parâmetros essenciais para a preparação de xerogéis monolíticos puros, dopados com íons metálicos como Cromo, Ferro, Cobre e com corantes orgânicos como Rodamina e anilinas, e até com o polímero PPV, Poly(P-Phenylene Vinylene) [14].

A dopagem de uma matriz sólida com corante orgânico, o qual tem tamanho de poros menores que 20 nm, é um processo chave no controle de uma variedade de características dos materiais com propriedades especialmente ópticas.

Os corantes orgânicos são superiores aos corantes inorgânicos do ponto de vista da intensidade de absorção da luz, o qual é muito mais elevado, e também pelo fato de haver uma grande diversidade destes corantes disponível.

As matrizes sólidas dopadas com corantes orgânicos têm um grande número de aplicações importantes, tais como lasers [15], concentradores de luminescência solar [15,16], vidros com redução de transmissão de calor solar [17,18] e imagináveis detectores [13,16]. A Rodamina B tem sido uma das mais

freqüentemente utilizadas na investigação destes estudos devido à alta eficiência quântica de fluorescência (absorção e emissão) na faixa visível. Um dos maiores problemas nos estudos destas pesquisas e na aplicação dos corantes orgânicos é a matriz, o qual hospeda o corante porque a natureza da rede afeta todas as características do corante, isto é, causa mudanças espectrais, tanto na absorção como na emissão, afeta a fotoestabilidade e altera a distribuição entre os processos do estado excitado podendo sofrer perda de energia e conseqüentemente diminuição do tempo de vida fluorescente.

O objetivo deste trabalho foi estudar os processos de absorção e emissão deste corante orgânico dentro da matriz de sílica, e verificar possíveis aplicações fotônicas desse material. Os xerogéis de sílica dopados com Rodamina foram preparados a partir da Sono-Hidrólise do TEOS sob catálise ácida de HCl. A dopagem foi realizada misturando solução alcoólica de Rodamina 610 com água em diferentes concentrações logo após a reação de hidrólise. A máxima relação de massa Rodamina/Sílica utilizada foi de  $1.07 \times 10^{-4}$ . A geleificação foi acelerada com a adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  até o sol atingir  $\text{pH} \sim 5$ . O envelhecimento e a secagem foram realizados em temperatura de  $40^\circ\text{C}$  durante 60 dias. Esses xerogéis foram tratados em temperaturas de até  $400^\circ\text{C}$  em atmosfera de hélio e oxigênio. O estudo foi realizado utilizando as técnicas de Espectroscopia de Absorção UV/Vis e Infravermelho e Emissão UV/Vis e Análise Térmica Diferencial (DTA).

A apresentação deste trabalho se inicia com uma descrição de todo o processo Sol-Gel. No capítulo seguinte têm-se os aspectos experimentais onde são detalhadas as preparações das amostras. As técnicas experimentais empregadas são explicadas no capítulo 4. Os resultados e discussões são apresentados no capítulo 5. Nas conclusões, capítulo 6, descreve-se o que essa experiência revelou e no capítulo 7, sugestão para trabalhos futuros.

## Capítulo 2

---

### 2 Processo Sol-Gel

#### 2.1 Soluções coloidais

Os sóis são sistemas dispersos constituídos de duas fases, onde a fase líquida dispersante é um líquido e a dimensão média das partículas está entre 10 e 100 Å. Dependendo do seu tamanho, partículas coloidais são formadas por  $10^3$  a  $10^9$  átomos, e são notadamente maiores que moléculas de dimensões comuns [19,20]. Este estado de matéria dispersa dá às soluções coloidais um conjunto de características que justificam o seu reagrupamento (movimento browniano, pressão osmótica, difusão da luz). Contudo, as partículas dispersas podem ter estruturas e formas muito diferentes, o que determina suas diferentes propriedades.

Nos colóides, 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 por algum motivo o sol é desestabilizado e a conectividade das partículas é aumentada, a viscosidade deste pode aumentar até que este se torne rígido. Neste caso se diz que o sol geleificou e o material rígido recebe o nome de gel. Diversos fatores como, por exemplo, o pH do sol, a temperatura, influenciam a velocidade de transformação do sol em gel.

#### 2.2 Transição Sol-Gel

O Gel é um estado intermediário de matéria entre os estados sólido e líquido [21]. Têm-se sistemas orgânicos, os quais consistem de polímeros (gel polimérico) ou moléculas de longas cadeias interligadas criando uma complicada rede que se estende através de um líquido. Um outro tipo de gel é o inorgânico como, por exemplo, a sílica gel obtida por meio de agregação de

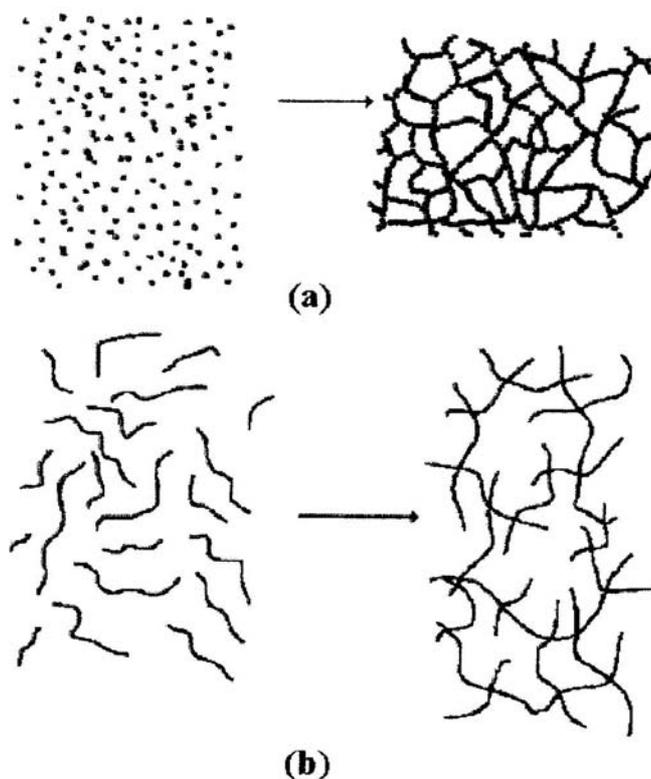
moléculas de ácido monossilícico em solução aquosa. Opondo-se com os polímeros orgânicos, géis aquosos freqüentemente consistem de partículas coloidais (gel particulado) discretas que se unem de modo a criar cadeias ramificadas que formam redes extensas no meio líquido. Porém, não há nenhuma relação ou semelhança entre o ácido silícico polimerizado em um sistema aquoso e o gel orgânico polimerizado por hidrólise e condensação.

A síntese de géis de sílica pode ser realizada por duas maneiras:

- a) Desestabilização de soluções coloidais;
- b) Hidrólise e policondensação de alcoóxidos metálicos.

As dimensões dos seus poros são submétricas ( $<10^{-6}$  m) [19]. Um esquema de transição Sol-Gel é mostrada na figura 2.1.

Existem diversos processos para a obtenção de sols [21,22]. No processo Sol-Gel, o precursor para a preparação da solução coloidal, consiste de um elemento metálico rodeado por vários elementos ligantes, os quais podem ser orgânicos ou inorgânicos. Um exemplo de precursor inorgânico para o óxido de alumínio é o Nitrato de Alumínio, o  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Este estudo será dedicado ao processo Sol-Gel tendo como semimetal o Silício e como ligante um composto orgânico.



**Figura 2.1: Esquema da transição Sol-Gel: a) Formação de Gel Particulado e b) Formação de Gel Polimérico.**

Um alcano é uma molécula que contém somente carbono e hidrogênio ligados exclusivamente por uma ligação covalente simples, como o metano ( $\text{CH}_4$ ), o etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) 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 do alcano, produzindo, por exemplo, o metil ( $\bullet\text{CH}_3$ ) ou o 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 ( $\text{OH}$ ) a uma molécula de um alquil, como no metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ou etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Um alcoóxido é um ligante formado pela remoção do 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 ( $\text{M}$ ) 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 Tetraetil Ortosilicato (TEOS), cuja fórmula química é

expressa por:  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  e o Tetrametóxido de Silício, ou Tetramethoxysilane, ou Tetrametil Ortosilicato (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 freqüentemente 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 se preocupar como esses grupos estão ligados aos átomos de silício. Dessa forma, precisa-se 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

Hidrólise significa decomposição pela água, mas são raros os casos em que esta ocorre somente na presença de água. Para favorecer a reação de hidrólise utiliza-se um agente catalisador. Abaixo estão descritos as três reações usadas para o processo Sol-Gel [2]:



Onde: R é um radical alquil.

Si é um elemento metálico.

ROH é o álcool formado na reação.

A reação de hidrólise representada pela equação 2.1 troca grupos alcoóxidos (OR) por grupos hidroxila (OH). Depois as reações de condensação (eqs. 2.2 e 2.3) que envolvem os grupos silanol (Si – OH) produzem ligações siloxano (Si –O Si) mais os produtos álcool (eq. 2.2) ou água (eq. 2.3).

De acordo com a quantidade de água e de catalisador, a hidrólise do TEOS pode ocorrer até se completar, isto é, até que todos os grupos OR sejam substituídos por OH, assim:



Como a água é um produto da reação de condensação subsequente, uma quantidade de água presente de modo que a razão molar  $r = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Si}]$  seja igual a dois é teoricamente suficiente para completar a hidrólise e produzir uma sílica anidra, como descrita na reação líquida abaixo:

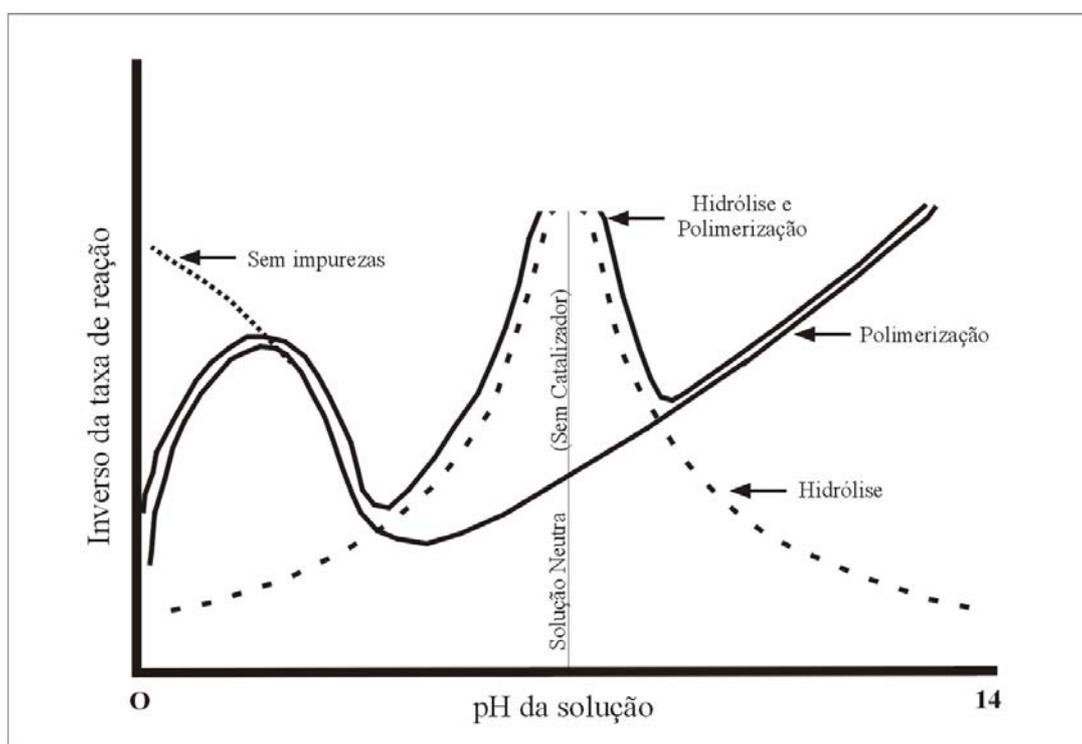


Contudo, mesmo em condições de excesso de água ( $r > 4$ ), a reação de hidrólise não se dá por completo. O motivo deste é devido principalmente aos efeitos de impedimento de fatores estéricos [2,23] e também por causa da ação das reações reversas das equações 2.1 (esterificação) e 2.2 (alcoólise) [2] que estariam restabelecendo novamente as ligações Si – OR dos alcoóxidos.

A condensação da sílica em meio ácido com  $\text{pH} < 2$ , 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 a formação de cadeias mais ramificadas.

Estudo de NMR [30] no sistema TEOS – Álcool – Água revelou que a técnica somente consegue separar as reações de hidrólise e policondensação para altas quantidades de água. Para o sistema TMOS-Metanol-Água, a técnica [23, 25] 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 [23,25]. 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 [25, 26]. Pope e Mackenzie [27], 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 2.2.



**Figura 2.2: Inverso da taxa de reação de hidrólise e policondensação em função do pH dos Sols [27].**

A preparação de materiais monolíticos, usando 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<sub>2</sub>** 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 [28,29], 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,  $pH < 2$  e  $r > 4$ , promove-se à hidrólise.
- 2) Em seguida promove-se a policondensação elevando o pH para valores próximos de 5.

Tarasevich [30,31] 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, ( $\sim 20$  kHz) que é 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, então, é desligada, para transferir o sol para um molde aonde irá geleificar. Géis assim preparados recebem o nome de Sonogéis.

## 2.4 Hidrólise por ultra-som

Em virtude da imiscibilidade do sistema alcoóxido-água [25], um solvente concomitante, geralmente álcool, é usado como agente homogeneizante no processo convencional. Contudo, o álcool tem efeito na reação de hidrólise (eq. 2.1) e também na de condensação (2.2), porque este é produto da reação nos dois casos. O ultra-som tem sido utilizado para dar início à reação de hidrólise de alcoóxidos sem a utilização de solventes alcoólicos

[31,33,34]. O próprio álcool produzido após o início da hidrólise ajuda a dissolução mútua do alcoóxido (TEOS) e água, aumentando a taxa de reação durante a ação externa do ultra-som. A hidrólise do TEOS é realmente catalisada pelo ultra-som, visto que, há uma maior reatividade da sono-solução, quando comparado com a reatividade de uma solução resultante de uma hidrólise estimulada por uma agitação mecânica, a qual um maior grau de policondensação tem sido encontrado [33]. Portanto, a ação do ultra-som aplicada a misturas acidificadas de TEOS – Água sem solventes alcoólicos parece estimular, principalmente a formação de grupos silanol no estágio de irradiação [26].

## **2.5 Sinérise**

Este é a denominação do fenômeno de encolhimento da rede do gel, do qual resulta a expulsão dos líquidos dos poros. Geralmente ocorre por causa da formação de novas ligações resultantes da reação de policondensação ou da ligação de hidrogênio. É um processo irreversível na maioria dos sistemas de géis inorgânicos [2,21].

## **2.6 Envelhecimento**

Sabe-se que o mecanismo de ligação interpartículas que leva a formação de microgéis e, mais tarde, de géis envolve a ligação de duas partículas vizinhas através da formação de pontes do tipo Si – O – Si. Entretanto, a presença de sílica solúvel ou monômero próximo do ponto de contato, pode contribuir para o reforçamento das ligações entre as grandes partículas. Este reforço da rede se dá por meio de um mecanismo de coalescência de partículas.

Estas reações acompanham o processo de polimerização e continuam com menores intensidades, até que os componentes reagentes se esgotem. A mudança na estrutura é função de parâmetros tais como a temperatura, concentração dos solventes, pH ou mesmo do processo utilizado para remoção do solvente. Em sistemas de sílica este período pode ser significativamente

longo comparado com outros sistemas. De maneira geral, soluções e géis de sílica são bastante afetados pelo envelhecimento, especialmente sobre condições de excesso de água. Na figura 2.3 tem-se um gráfico apresentado por Yoldas [35] onde o teor de pontes de oxigênio é relacionado à porcentagem de TEOS presente nos géis para diferentes períodos de tempo e temperatura de envelhecimento. A polimerização continua por dias e este efeito é mais pronunciado em altas concentrações e temperaturas.

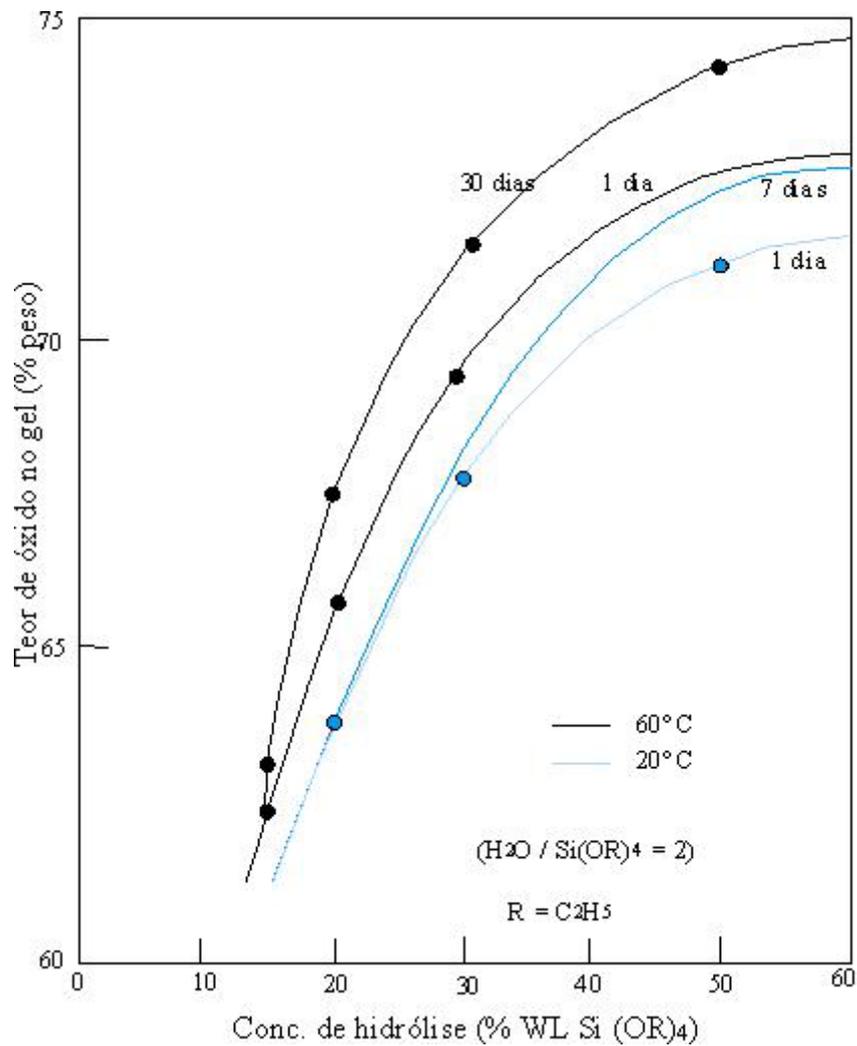


Figura 2.3: Efeito da dissolução e da temperatura no teor de óxido contido no gel de sílica [35].

## 2.7 Secagem

### 2.7.1 Xerogéis

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. Para a obtenção de peças monolíticas, o procedimento acima deve ser realizado lentamente para evitar trincas, pois nesse estágio, a tensão superficial exercida pelo líquido nas paredes dos poros na interface vapor-líquido pode chegar a 20t/cm<sup>2</sup> para diâmetros de poros da ordem de 20 nm, em temperaturas de 150 °C.

Três estágios distintos normalmente podem ser identificados com relação à taxa de evaporação da fase líquida num processo usual de secagem para obtenção de xerogéis: o período de taxa constante (CRP), o primeiro período de queda de taxa e o segundo período de queda de taxa [36]. No período de taxa constante ocorrem as maiores modificações no volume, peso e estrutura do gel, e é controlado por evaporação 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 [36]. O primeiro período de queda de taxa se inicia quando a rede sólida do gel se torna suficientemente forte para resistir as maiores contrações. O raio do menisco, citado acima, torna-se suficientemente pequeno para o menisco entrar no poro que começa a se esvaziar. Este estágio é controlado por fluxo do líquido através de pequenos poros e camadas de líquido sobre a superfície de poros, o que resulta em variações pequenas no peso e no volume do gel [37]. Neste estágio, as tensões internas provocadas pelo dissimilar esvaziamento dos poros freqüentemente causam aparecimento de trincas nos géis. Portanto, apenas taxas de aquecimento muito pequenas permitem manter a monoliticidade dos géis durante o tratamento térmico. O segundo período de queda de taxa se inicia quando a trajetória do líquido até a superfície externa torna-se descontínua, sendo este processo controlado por evaporação dentro

dos poros e difusão do vapor até a superfície, proporcionando apenas uma perda de peso muito pequena até o equilíbrio final.

De modo a promover a estrutura final do gel seco, Zarzycki [38] determinou alguns parâmetros:

- 1) O tamanho das partículas primárias no momento da geleificação
- 2) A concentração de partículas na solução
- 3) O pH, a concentração de sais, a temperatura e o tempo de envelhecimento ou qualquer outro tratamento de gel úmido
- 4) Forças mecânicas atuantes durante a secagem
- 5) Pressão, tensão superficial do meio líquido durante a secagem
- 6) Tempo e atmosfera sobre os quais o material é submetido durante a secagem.

### **2.7.2 Aerogéis**

Os aerogéis são obtidos quando a fase líquida é retirada por processo supercrítico. Neste processo evitam-se as forças capilares, pois acima da temperatura e pressão crítica não existe descontinuidade entre a fase líquida e gasosa.

Numa primeira etapa, troca-se a fase líquida (remanescente das reações de hidrólise e policondensação) por um único solvente, tais como: etanol, metanol, acetona, CO<sub>2</sub> líquido ou água. Em seguida, em uma auto clave, o solvente é removido por extração supercrítica, isto é, em condições de temperatura e pressão acima das do ponto crítico do solvente usado [39,40]. Os aerogéis assim obtidos possuem características muito próximas das do gel úmido e podem apresentar até cerca de 98% de espaço livre (alta porosidade).

### **2.7.3 Criogéis**

São obtidos quando a fase líquida da amostra é congelada e removida por sublimação sob vácuo [41]. Dessa maneira também se evitam as forças

capilares (não há menisco líquido/vapor). Os géis obtidos possuem propriedades estruturais bem parecidas com as dos aerogéis, porém exigem um tempo mais longo de preparação. É o menos usual dos processos.

## **2.8 Aplicações do processo Sol-Gel**

Num contexto geral, a aplicação de uma nova tecnologia requer que a mesma seja capaz de produzir mais benefícios e comodidade quando comparada à em uso corrente.

Quando comparado aos métodos convencionais de fusão para obtenção de vidros e cerâmicas, o processo Sol-Gel surge como uma potencial alternativa na obtenção de materiais com propriedades singulares produzidos a temperaturas relativamente baixas.

Com isso, monólitos, pós, fibras e filmes podem ser produzidos via este processo e as aplicações mais bem sucedidas certamente serão as que utilizarem um conjunto satisfatório de vantagem tais como custo, pureza e homogeneidade dos reagentes combinadas com a capacidade de se produzir objetos moldados a baixas temperaturas.

Filmes e recobrimentos representam a aplicação comercial mais antiga envolvendo o processo sol-gel. Filmes com espessuras menores que  $1\mu\text{m}$  consomem pequenas quantidades de reagentes e pode ser formado rapidamente sem craqueamento, superando a maioria das desvantagens do processo sol-gel. Hoje em dia, filmes de óxidos preparados por este método capazes de refletir a luz têm sido empregado na construção de edifícios [46]. Outra aplicação no campo da óptica visa à produção de discos de memória óptica. Ainda têm-se aplicações como materiais passivadores, sensores e em eletrônica.

## 2.9 Desvantagens do processo

Apesar de muitas vantagens como foram citadas acima, o processo Sol-Gel também apresenta algumas desvantagens, tais como:

- 1) Alto custo da matéria prima
- 2) Grande contração (redução volumétrica) na produção de vidros
- 3) Permanência de poros finos residuais
- 4) Permanência residual de grupos hidroxilas e carbono
- 5) Manuseio de materiais perigosos à saúde
- 6) Longo tempo de processamento
- 7) Dificuldades tecnológicas para a preparação de produtos monolíticos de forma pré-determinada.

## 2.10 Rodamina

As Rodaminas pertencem à família dos xantenos, sendo derivativos de um anel tricíclico substituído com uma ponte de oxigênio, conhecido por anel xanteno (fig. 2.4a)

Estes se dividem em dois grupos: a) Rodaminas nas quais as posições 2 e 7 (Figura 2.4a) do anel xanteno são substituídas por grupos aminas ( $\text{NH}_2$ , Fig. 2.4b); b) Fluoresceína onde as posições 2 e 7 são substituídas por grupos cetona ( $\text{O}=\text{C}$ ) e hidroxilas ( $\text{HO}$ , Fig. 2.4c) [42].

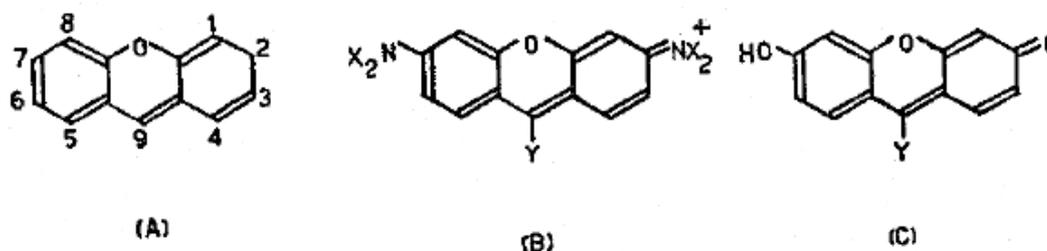


Figura 2.4: Estrutura química a) anel xanteno, b) rodamina e c) fluoresceína (43).

As Rodaminas são corantes muito eficientes para laser, chegando em certos casos a 50% de eficiência na conversão de energia e possui uma estabilidade química muito boa. São consideradas as famílias mais importantes de materiais para lasers de corante, e apenas três corantes, as Rodaminas 110, 6G e 101, cobrem grande parte do espectro visível indo de 540 a 690 nm.

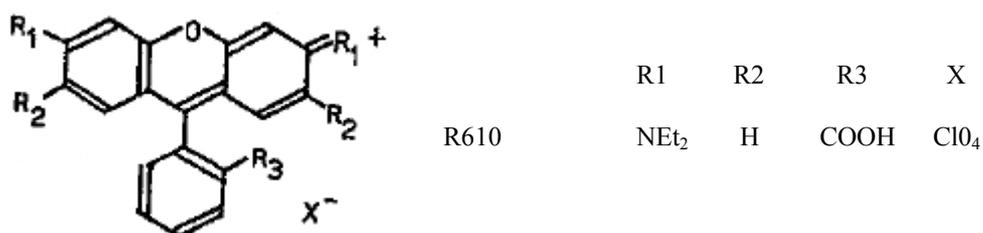
Os solventes mais comuns para as Rodaminas são os alcoóis. Ao utilizar-se de água costuma-se adicionar poucos por cento de tensoativos, para evitar a dimerização [43].

Na Tabela 01 são apresentadas as principais características das Rodaminas mais conhecidas na literatura, além de seus nomes comerciais e alternativos.

**Tabela 01: Equivalência dos nomes comerciais dos corantes (Catálogo Exciton AS).**

Nome da <i>Exciton</i>	Nome alternativo	Peso molecular (gr)	Ânion
Coumarina 440	Coumarina 120	175,19	-
Coumarina 460	Coumarina 1	231,30	-
Rodamina 560	Rodamina 110	366,80	C <sup>-</sup>
Rodamina 590	Rodamina 6G	530,38	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Rodamina 610	Rodamina B	543,02	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Rodamina 640	Rodamina 101	591,00	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

A seguir temos a estrutura molecular das Rodaminas (fig. 2.5).



**Figura 2.5: Estrutura molecular da rodamina R610.**

## 2.11 Dimerização ou Polimerização

Sabe-se que os corantes orgânicos têm tendência, em solução, a formarem dímeros ou polímeros, que são agregados de moléculas. Estas formações alteram de maneira significativa o espectro do corante, o que depende muito da concentração da solução, principalmente quando o solvente é constituído, como no caso da água, por pequenas moléculas altamente polares.

Na figura 2.6 tem-se alteração do espectro do corante. Os dímeros geralmente possuem uma banda de absorção forte em comprimentos de onda menores que os monômeros e às vezes uma banda menos intensa adicional no lado de comprimentos de onda maiores que a banda de absorção do monômero. Além disso, os dímeros geralmente são fracamente, ou quase nada, fluorescentes. O equilíbrio monômero + monômero  $\leftrightarrow$  dímero, desloca-se para o lado do dímero com o aumento da concentração.

As Rodaminas B e 6G mostram dimerização em solução aquosa a partir de  $10^{-4}$  M e praticamente não mostram dimerização em solventes como os alcóois.

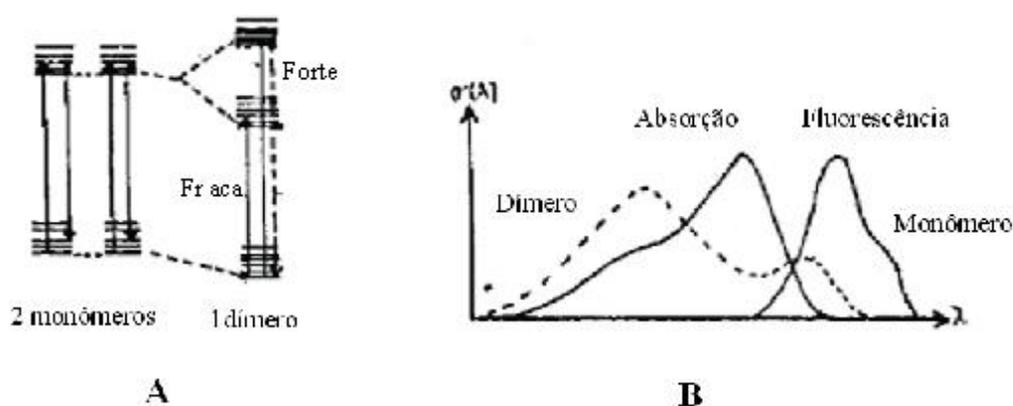


Figura 2.6: Alteração do espectro de um corante, com a formação de um dímero. A) Níveis de energia de dois monômeros e um dímero formado por eles. B) Espectro resultante (44)

A dimerização pode ser explicada devido ao aparecimento de forças de dispersão atrativas entre os cromóforos das moléculas de corante, que são altamente polarizáveis. Isto faz com que as moléculas de corante permaneçam juntas com seus planos moleculares paralelos, de modo que a energia de interação seja maior. Por outro lado, como as moléculas de corantes são carregadas surge uma força de repulsão Coulombiana, que será reduzida em solventes com constantes dielétricas altas, como na água.

Observa-se geralmente um tempo de vida longo do estado excitado do dímero, anulando a fluorescência que é amenizada pelas transições não radiativa de energia.

## Capítulo 3

---

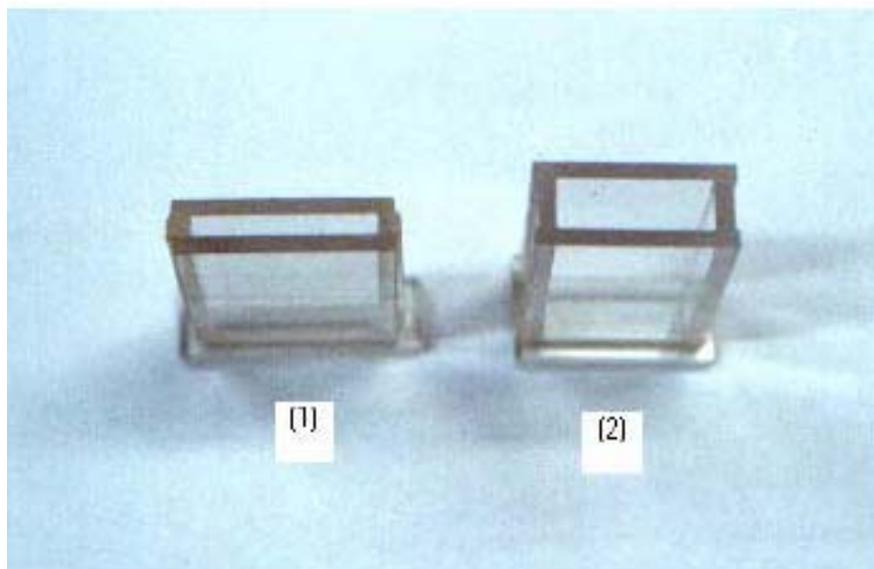
### 3 Aspectos Experimentais

#### 3.1 Preparação das amostras Puras

As amostras foram preparadas a partir de 25 mL de TEOS (Tetraetilortosilicato) (Aldrich 98%), 8 mL de H<sub>2</sub>O destilada e deionizada e 5 mL de solução de HCl (0,1N). Nessas condições, a fração molar de TEOS:H<sub>2</sub>O:HCl é de 1:6,45:0,0045 respectivamente. A mistura bifásica obtida (TEOS-água-HCl) de ~38 mL foi submetida à estimulação ultra-sônica por 9 minutos com potência de 60W e frequência de 20kHz utilizando um equipamento da Ultrasom Unique. Nessas condições, a reação de hidrólise atinge o máximo em aproximadamente 4 minutos após a aplicação do ultra-som. Neste momento, observa-se que o composto anteriormente pouco transparente e cheio de bolhas, torna-se totalmente translúcido e simultaneamente nota-se o desaparecimento total do ruído ultra-sônico. Em seguida, adiciona-se 14,3 mL de H<sub>2</sub>O para o sistema atingir a relação molar [H<sub>2</sub>O]/[TEOS] ~ 15 e, novamente, submete-se a mistura a mais 2 minutos de ultra-som para a homogeneização total. A alta fração molar de H<sub>2</sub>O foi utilizada a fim de favorecer a produção de peças monolíticas [45]. O Sol apresenta pH ~ 2 e sua temperatura em torno de 70°C, em seguida, este fica sob agitação mecânica para que sua temperatura retorne a ambiente. A reação de policondensação é acelerada adicionando-se lentamente 3,5 mL de solução NH<sub>4</sub>OH (0,1N), deixando o pH em torno de 4,5. O monitoramento do pH é feito através de papel indicador Merck (0–14). A relação molar final de TEOS:H<sub>2</sub>O:HCl:NH<sub>4</sub>OH é de 1:15.3:0.00045:0.00031, respectivamente.

Então, a solução é transferida para moldes de policarbonato e mantidos hermeticamente fechados durante o envelhecimento a uma temperatura de 40°C em atmosfera de vapor de H<sub>2</sub>O/Etanol. A figura 3.1

apresenta dois recipientes especialmente construídos para a obtenção de amostras em forma laminar.

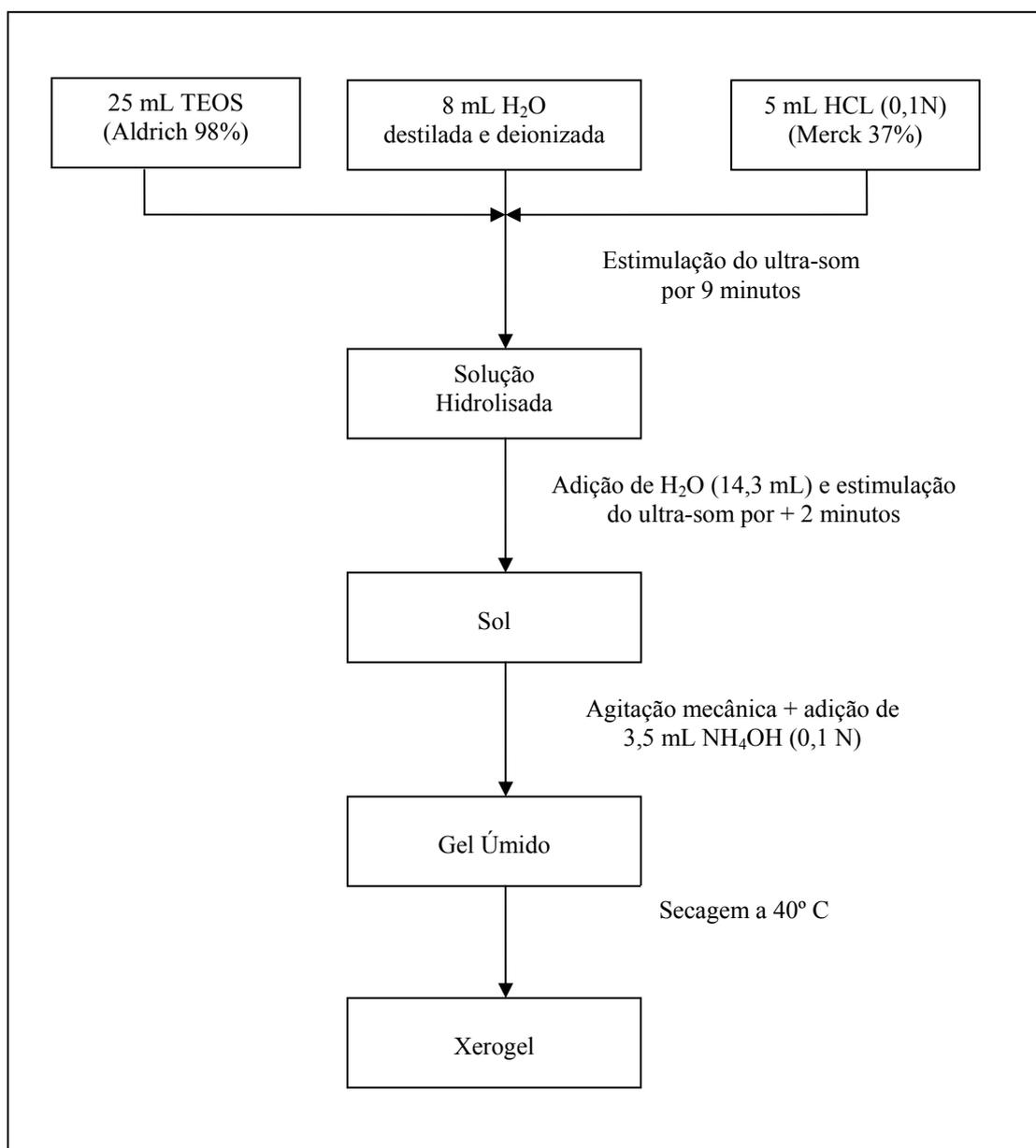


**Figura 3.1: Fotografia dos suportes utilizados para acomodação das amostras com diferentes espessuras.**

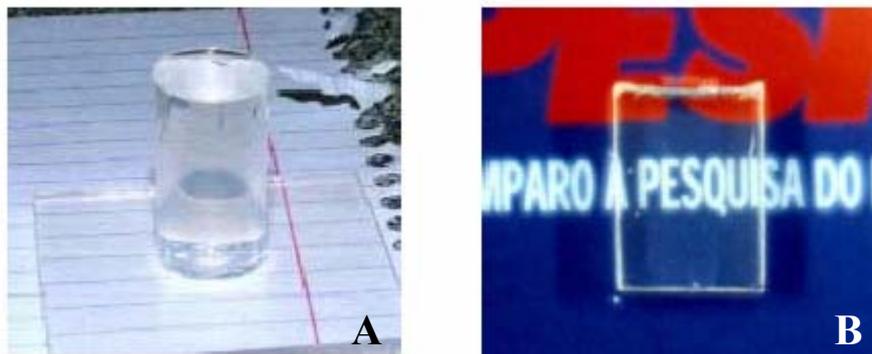
No fluxograma da fig. 3.2 é apresentada as etapas para a obtenção das amostras puras.

Para se obter os Xerogéis, as amostras envelhecidas são transferidas e acomodadas em recipientes de polipropileno que permitem a evaporação dos solventes. A secagem destes é realizada à temperatura de 40 °C e as amostras são mantidas por um período de 40 dias. Nesse processo, a taxa de evaporação não deve ultrapassar o valor de 0,08 g/h. A figura 3.3 apresenta uma fotografia de duas amostras de Xerogéis puros em diferentes formatos.

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



**Figura 3.2: Fluxograma representativo do processo de preparação de amostras de xerogéis puros.**

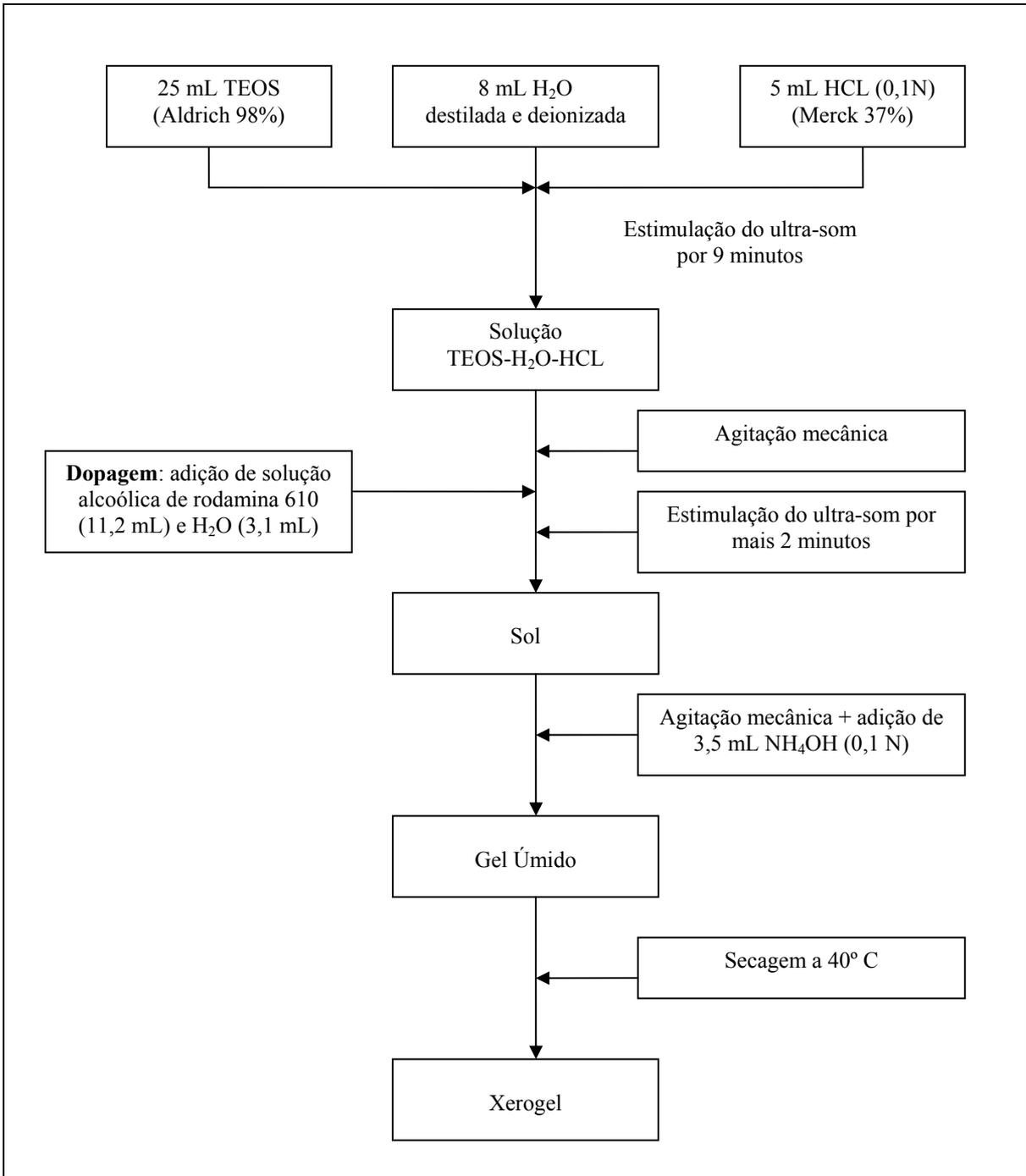


**Figura 3.3: Fotografias ilustrativas de xerogéis puros com diferentes formas: A) cilíndrica e B) laminar.**

### **3.2 Preparação das amostras dopadas**

De maneira semelhante à das amostras puras, os xerogéis dopados com Rodamina foram preparados. As dopagens aconteceram após o término da reação de hidrólise e foi realizada misturando solução alcoólica de Rodamina 610 com água e então adicionadas ao sol. A máxima relação de massa Rodamina/Sílica foi de  $1,07 \times 10^{-4}$ . Dependendo da concentração final desejada, diferentes frações da solução foram adicionadas ao sol juntamente com etanol. Em seguida, o sol foi mantido por mais 2 minutos sob radiação ultra-sônica para garantir a homogeneização. Igualmente ao sol puro, o sistema foi mantido sob agitação mecânica até que sua temperatura retornasse à ambiente, e em seguida corrigiu-se o pH. A figura 3.4 apresenta o esquema para a síntese dos xerogéis de sílica dopados com Rodamina.

A secagem dos xerogéis foi realizada à temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$  sendo mantidos por um período mínimo de 60 dias. Na figura 3.5 tem-se a fotografia dos xerogéis dopados com diferentes concentrações.



**Figura 3.4:** Diagrama esquemático contendo as etapas de preparação de amostras dopadas com rodamina.

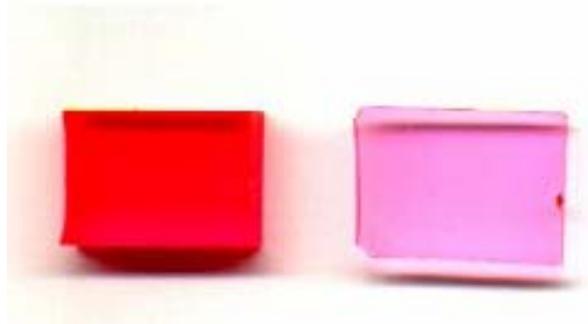


Figura 3.5: Xerogéis dopados com rodamina 610.

### 3.3. Tratamento térmico

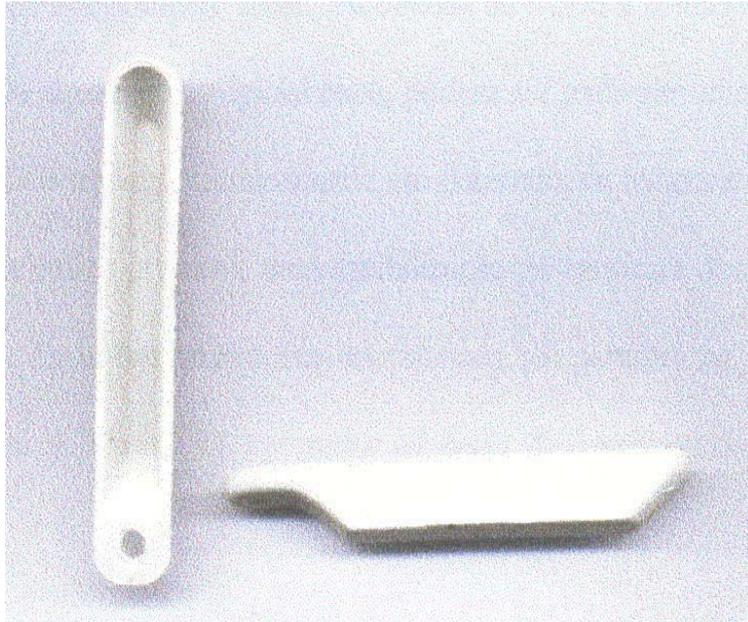
O tratamento térmico foi realizado utilizando um equipamento da BP Engenharia, constituído de um forno acoplado a um sistema PID (controlado por um microcomputador, fig. 3.6). Este forno permite que os tratamentos das amostras sejam realizados em atmosfera controlada.

As amostras foram introduzidas no interior do forno através de dois tubos de quartzo acoplados a cilindros de Hélio e Oxigênio respectivamente. O fluxo dos gases foi mantido constante e as amostras mantidas em cadinhos de alumina (fig. 3.7).



Figura 3.6: Arranjo experimental do forno com o acoplamento dos tubos de quartzo.

Com a finalidade de se evitarem trincas e quebras das amostras, foram utilizadas taxas de aquecimento muito lentas, inferiores a  $1^{\circ}$  C/h. Terminado o tratamento, essas amostras foram resfriadas à temperatura ambiente, com a taxa de resfriamento do próprio forno.



**Figura 3.7: Cadinhos de alumina utilizadas como suporte das amostras no tratamento térmico**

## Capítulo 4

---

### 4 Técnicas Experimentais

Foram utilizadas quatro técnicas para caracterizar os xerogéis: Espectroscopia de Absorção UV/Vis, Espectroscopia de Emissão UV/Vis, Espectroscopia de Absorção Infravermelho e Análise Térmica Diferencial.

#### 4.1 Introdução

##### 4.1.1 Átomo de Bohr

No átomo de Bohr, para o movimento dos elétrons ao redor do núcleo valem as leis de Newton, mas eles só podem ocupar as órbitas para as quais o seu momento angular é quantizado:

$$L = nh / 2\pi \quad (4.1)$$

onde  $n = 1, 2, 3, \dots$  e  $h$  é a constante de Planck. E um elétron pode passar de uma órbita a outra por emissão ou absorção de radiação eletromagnética com frequência dada por  $\nu = \Delta E / h$ , onde  $\Delta E$  é a diferença de energia associada às órbitas. Para o átomo de hidrogênio, por exemplo, os raios das órbitas e as correspondentes energias valem:

$$R_n = a_0 n^2 \text{ e } E_n = E_0 / n^2 \quad (4.2)$$

onde  $a_0 \approx 5,26 \times 10^{-11} \text{ m}$  e  $E_0 \approx 13,69 \text{ eV}$  e  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Cada inteiro  $n$ , chamado número quântico, identifica uma particular órbita (ou estado estacionário) do átomo. O raio da órbita mais próxima do núcleo,  $a_0$ , corresponde a  $n = 1$  e é chamado raio de Bohr.

### 4.1.2 Diagrama de níveis de energia

Um elétron pode passar de uma órbita a outra por emissão ou absorção de radiação eletromagnética com frequência dada por:

$$\nu = |E_f - E_i| / h \quad (4.3)$$

onde  $E_i$  e  $E_f$  são as energias associadas aos estados estacionários inicial e final do átomo. Se  $E_i > E_f$ , um fóton com energia  $h\nu$  é emitido, e se  $E_i < E_f$ , um fóton com a mesma energia é absorvido pelo átomo. Neste último caso, dizemos que o átomo fica num estado excitado. O diagrama de níveis de energia para o átomo de hidrogênio é dado na figura 4.1. A cada estado estacionário se associa uma linha horizontal. A separação entre duas linhas quaisquer é proporcional à diferença de energia entre os estados estacionários correspondentes. A linha inferior representa o estado fundamental, de menor energia ( $n = 1$ ), e a linha superior, o estado de energia zero ( $n = \infty$ ), correspondendo ao próton e o elétron separados de uma distância infinita, ou seja, ao átomo ionizado. Pela forma desse diagrama, em que os estados estacionários são representados por linhas desenhadas em diferentes níveis horizontais, a expressão “nível de energia” se tornou sinônima da expressão “energia de estado estacionário” e, também, da expressão “órbita estacionária”. As flechas verticais indicam transições atômicas, do nível inicial ao final.

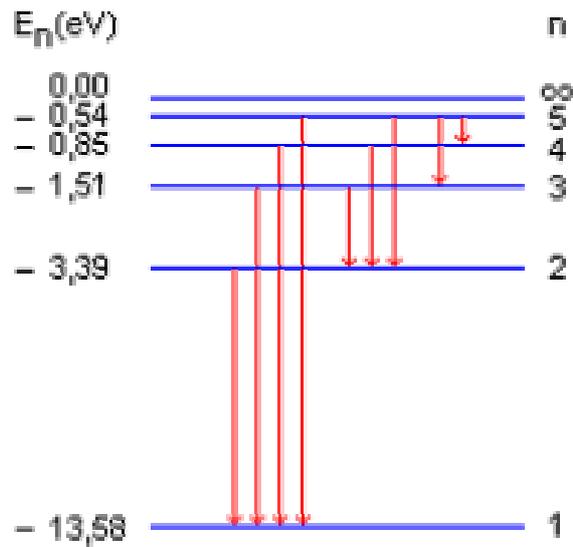


Figura 4.1: Diagrama de nível de energia do átomo de hidrogênio

### 4.1.3 Elétrons em sólidos

Um átomo qualquer pode ser pensado como constituído pelos elétrons mais externos (de valência) ligados fracamente ao íon positivo correspondente ao átomo considerado sem esses elétrons. Quando um grande número de átomos se agrupa para formar um sólido, os elétrons de valência, perturbados pelos átomos vizinhos, se tornam mais ou menos livres para se mover pelo sólido inteiro.

Se os níveis de energia são bem espaçados num átomo isolado, no sólido, esses níveis passam a formar bandas de energia, isto é, conjuntos de um número muito grande de níveis de energia muito pouco espaçados. E se o princípio de exclusão de Pauli limita o número de elétrons que podem ocupar certo nível de energia num átomo isolado, da mesma forma ele limita o número de elétrons que podem ocupar cada banda de energia. Por exemplo, tem-se a distribuição eletrônica do átomo de sódio:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . Como cada nível atômico  $s$  pode conter apenas 2 elétrons, num sólido constituído de  $N$  átomos de sódio, a banda de energia  $3s$  pode conter até  $2N$  elétrons. E como cada átomo de sódio contribui com apenas um elétron  $3s$  ao se formar o sólido, a

correspondente banda, chamada banda de valência, está preenchida até a metade de seus níveis.

De modo geral, todos os níveis dos átomos (qualquer elemento) estão preenchidos completamente, exceto o último, que pode estar incompleto. Então, as bandas de energia correspondentes aos níveis inferiores estão completamente preenchidas enquanto que a banda de valência pode estar completa ou incompletamente preenchida. No primeiro caso, o sólido é um isolante, e no segundo caso, um condutor. A banda que se segue à banda de valência é chamada banda de condução.

## 4.2 Espectroscopia 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 mais interessante neste trabalho 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,  $I_0$ .

Os efeitos associados à intensidade de radiação estão relacionados entre si por uma expressão linear :

$$I_0 = I_r + I_e + I_a + I_t \quad (4.4)$$

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.

As medidas espectrofotométricas usuais são associadas a uma banda de radiação (feixe com vários  $\lambda$ ). Em medidas convencionais, os efeitos de reflexão e espalhamento podem ser desprezados quando comparados ao efeito da absorção. Desta forma, a intensidade da radiação absorvida e transmitida, pode ser descrita pela equação

$$I_0 = I_a + I_t \quad (4.5)$$

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  $I_t$ .

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

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 se aumenta o número de partículas que interagem com a radiação. Esta lei ficou conhecida como Lei de Beer (equação 4.6) [62].

$$I = I_0 \times e^{-\alpha x} \quad (4.6)$$

Onde:

$I$  é a intensidade do feixe de luz transmitido.

$I_0$  é a intensidade do feixe de luz incidente.

$x$  é a espessura da amostra.

$\alpha$  é o coeficiente de absorção.

Os resultados espectroscópicos podem ser apresentados utilizando o coeficiente de absorção  $\alpha$ , 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:

$$DO = \log \frac{I_0}{I} \quad (4.7)$$

Onde:

$I_0$  é a luz incidente.

$I$  é a luz transmitida.

DO a densidade Óptica.

Pela equação 4.7 observa-se que a densidade óptica não leva em conta a espessura da amostra, pois é uma medida relativa. Já o coeficiente de absorção  $\alpha$  representa o número de centros que interagem com a radiação:

$$\alpha = \frac{2,303 \times DO}{x} \quad (4.8)$$

onde

$\alpha$  = Coeficiente de Absorção (inverso da unidade de comprimento).

DO = Densidade Óptica.

$x$  = Espessura da amostra ou objeto.

### 4.2.1 Espectrofotômetros de absorção

Um espectrofotômetro em geral é composto de 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.

Na figura 4.2 tem-se um diagrama do espectrofotômetro de absorção Varian Cary 50.

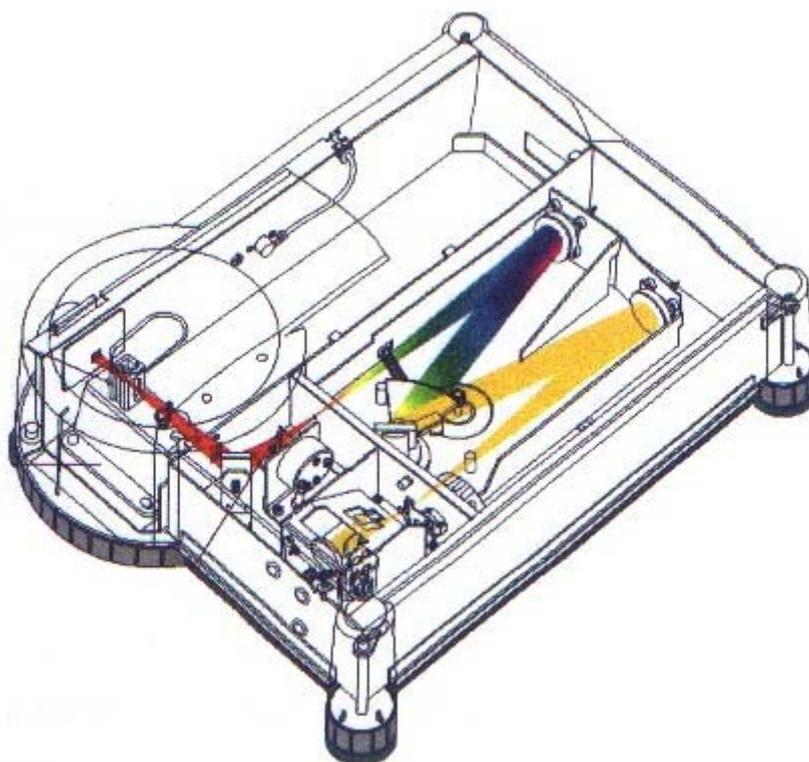
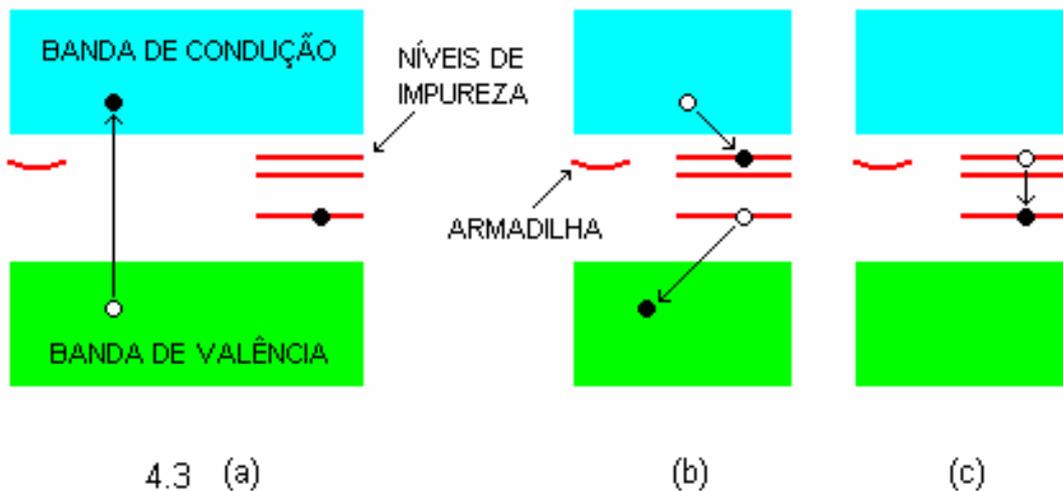


Figura 4.2: Diagrama óptico do espectrofotômetro de absorção UV/vis Varian Cary 50

### 4.3 Espectroscopia de emissão UV/vis

De um modo geral, quando os elétrons de um sólido são excitados por absorção de radiação eletromagnética ou por outro processo qualquer, eles não permanecem por muito tempo nos respectivos níveis mais altos, decaindo por vários processos competitivos. Se o processo de decaimento mais provável envolve a emissão de radiação eletromagnética na região visível do espectro, dizemos que existe luminescência. Nos sólidos, a luminescência está ligada às impurezas e aos defeitos da estrutura cristalina. Quando um elétron da banda de valência é transferido para a banda de condução, deixa naquela uma lacuna, ou seja, um nível incompleto (fig.4.3(a)). Se a estrutura cristalina do sólido em questão não contém defeitos nem impurezas o elétron volta à banda de valência com a emissão de radiação eletromagnética com uma energia muito alta para ficar na região visível do espectro. Se a rede contiver algumas impurezas que originem níveis de energia entre as bandas de valência e de condução, um elétron de um nível de energia de impureza inferior pode

preencher a lacuna na banda de valência e um elétron da banda de condução pode preencher um dos níveis de energia de impureza superiores (Fig.4.3(b)), com a emissão, nos dois casos, de radiação eletromagnética com energia muito baixa para ficar na região visível do espectro. Um elétron pode passar de um nível de energia de impureza superior para um nível de energia de impureza inferior que esteja vazio, com a emissão de radiação eletromagnética com energia que a situe na região visível do espectro, e isso é o que constitui a luminescência (Fig.4.3(c)).



**Figura 4.3:** Figura esquemática ilustrando o processo de luminescência: a) elétron da banda de valência transferido para a banda de condução, b) elétron da banda de condução passando para um nível de energia chamado armadilha, c) emissão de radiação eletromagnética (luminescência).

Em certos casos, em vez de passar pelo processo ilustrado na figura 4.3(b), o elétron da banda de condução pode passar para um nível de energia chamado armadilha (Fig.4.4), do qual ele não pode passar ao nível de energia de impureza mais baixo por uma transição sem violar um ou outro princípio de conservação. O elétron se encontra, então, num estado metaestável, e permanece nesse estado por um tempo que pode ser de muitos segundos (muito grande para a escala atômica), até que algum processo o faça regressar à banda de condução. Então, ele pode passar pelas etapas descritas acima. O processo como um todo se chama fosforescência porque o sólido permanece brilhando muitos segundos após o término da excitação. Um exemplo de

substância onde ocorre fosforescência é o sulfato de zinco. Substâncias fosforescentes são usados em tubos de televisão e em detetores de partículas elementares

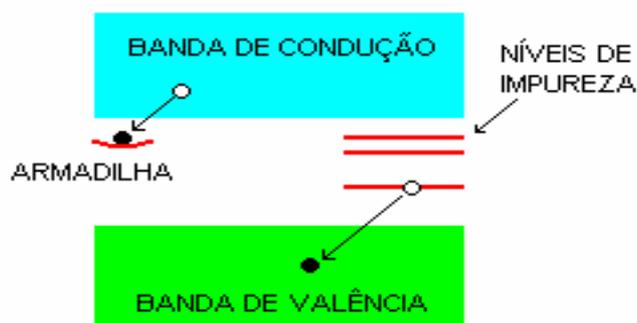


Figura 4.4: Figura esquemática ilustrando o processo de fosforescência.

### 4.3.1 Espectrofluorímetro

Um espectrofluorímetro é, em geral, composto por dois monocromadores, um de excitação e um de emissão, um sistema de excitação (normalmente uma lâmpada de mercúrio ou de xenônio) e um sistema de detecção (normalmente é um tubo fotomultiplicador).

Um monocromador é composto por um arranjo óptico no qual uma fonte de luz policromática incidente se decompõe em seus diferentes comprimentos de onda através de uma rede de difração. Os comprimentos de onda para a excitação da amostra são selecionados pelo monocromador de excitação, e a radiação emitida é analisada pelo monocromador de emissão, sendo a intensidade da radiação emitida determinada pelo tubo fotomultiplicador.

Neste trabalho utiliza-se um espectrofluorímetro da Varian Cary (fig. 4.5), operando na região espectral de 190 nm a 1100 nm. As medidas da luminescência da amostra são apresentadas com intensidade de unidade arbitrária em função do comprimento de onda.

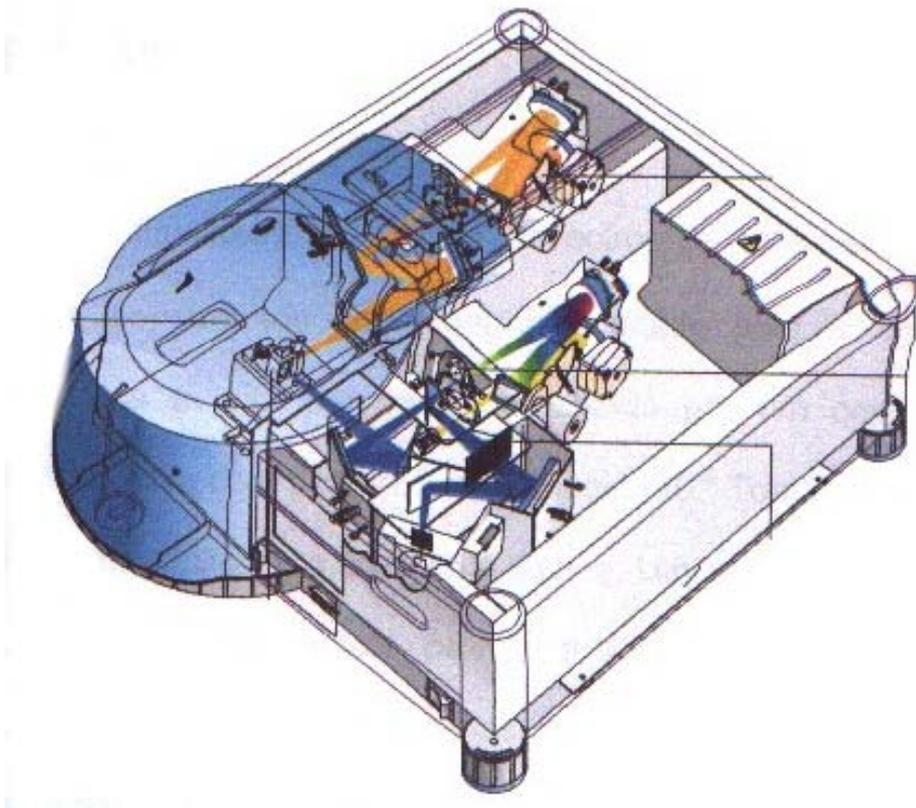


Figura 4.5: Diagrama óptico do espectrofluorímetro da Varian Cary.

## 4.4 Espectroscopia de absorção infravermelho

### 4.4.1 Introdução

A espectrofotometria é o processo instrumental de medição baseado nas propriedades de absorção e emissão de energia eletromagnética em alguma região do espectro eletromagnético. A porção do espectro percebida pelo olho humano (região visível) está compreendida entre comprimentos de onda de 380 nm e 780 nm e, acima desse limite, até cerca de 50.000 nm (faixa entre as regiões do visível e das microondas), a radiação é chamada infravermelha (IV). A região do infravermelho entre 2,5 nm e 15,0 nm (2.500 nm a 15.000 nm) concentra o maior interesse dos cientistas, embora as regiões do infravermelho próximo (0,7 nm a 2,5 nm) e do infravermelho distante (14,3 nm a 50 nm) venham ganhando maior atenção, ultimamente.

O objetivo da espectroscopia de absorção no IV é a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo absorve em frequência

característica de radiação na região do IV. Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectrograma de IV, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido.

Mesmo moléculas das mais simples podem produzir espectros extremamente complexos. O pesquisador utiliza este fato vantajosamente, comparando o espectro de um composto desconhecido com o de uma amostra conhecida. Determinado o espectrograma da amostra desconhecida, a correlação pico a pico constitui boa prova de identidade, visto ser pouco provável a coincidência de espectros de dois compostos diferentes. Embora o espectro no IV seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos originam bandas mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença dessas bandas características de grupos funcionais que permite a obtenção de informações úteis para a identificação de estruturas, através de simples exame do espectro e consulta a tabelas. Os espectros de IV, em conjunto com outros dados espectrais, são úteis para a determinação das estruturas de moléculas.

#### **4.4.2 Espectrometria no infravermelho**

Basicamente, o termo espectroscopia tem sido utilizado para designar métodos analíticos em que se estuda a interação de radiações eletromagnéticas com moléculas ou partículas. Tanto radiações, como moléculas, porém, possuem energias características, cuja consequência é a propriedade de uma molécula absorver energia proveniente de uma radiação. O fenômeno, no entanto, não ocorre em todos os casos, mas somente naqueles onde a energia do fóton for compatível com a energia da vibração molecular.

Deste modo, se um feixe de fótons com intensidade  $I_0$  incidir sobre uma amostra com moléculas que apresentam energia de vibração incompatível com a energia dos fótons, nenhuma energia será absorvida e todos os fótons passarão pela amostra, isto é, o feixe  $I$ , que emerge da amostra, tem a mesma intensidade que o feixe  $I_0$  ( $I_0 = I$ ). Por outro lado, se a energia dos fótons for compatível com a energia vibracional, cada molécula absorverá um fóton,

aumentando seu movimento vibracional. Como consequência, a intensidade dos fótons que deixa a amostra será menor do que a intensidade incidente ( $I_0 > I$ ), pois parte dos fótons foi absorvido. Depreende-se que, quanto maior for o número de moléculas presente na amostra, menor será a intensidade final, pois maior será a chance dos fótons serem absorvidos.

Vários modelos são propostos para explicar o comportamento vibracional das moléculas, porém, nenhum deles é tão eficiente quanto o da bola-mola. De acordo com este modelo, os átomos são representados por bolas de tamanho variável, ao passo que as ligações são descritas como molas com elasticidades diferentes. Uma molécula só estaria na posição estática a 0 K. Em qualquer temperatura diferente, existe o movimento vibracional, representado por vários estágios de estiramento da “mola”, nos limites dos estiramentos máximo e mínimo. Estas vibrações e seus respectivos estados de estiramento dependem fundamentalmente dos tipos de átomos envolvidos (“tamanho das bolas”) e da força de ligação (“força da mola”). Dependendo dos fatores citados, cada vibração apresenta uma energia característica, denominada energia vibracional. Além da abordagem baseada no movimento de alongação da “mola”, porém, o fenômeno pode ser estudado de outra maneira. Existem outros tipos possíveis de vibrações, cada um deles com energia própria e, portanto, apto a absorver fótons com número de ondas diferentes.

Alguns exemplos de vibrações de um grupo  $-\text{CH}_2$  são o estiramento assimétrico ( $3.080 \text{ cm}^{-1}$ ), o estiramento simétrico ( $3.010 \text{ cm}^{-1}$ ), a deformação ( $1.415 \text{ cm}^{-1}$ ), o rock ( $720 \text{ cm}^{-1}$ ) e o waggin ( $1.200 \text{ cm}^{-1}$ ). O grupo  $-\text{CH}_3$  pode apresentar vibrações do tipo estiramento em fase ( $2.870 \text{ cm}^{-1}$ ), deformação fora de fase ( $1.463 \text{ cm}^{-1}$ ), deformação em fase ( $1.378 \text{ cm}^{-1}$ ), torção (variável) e rock (variável).

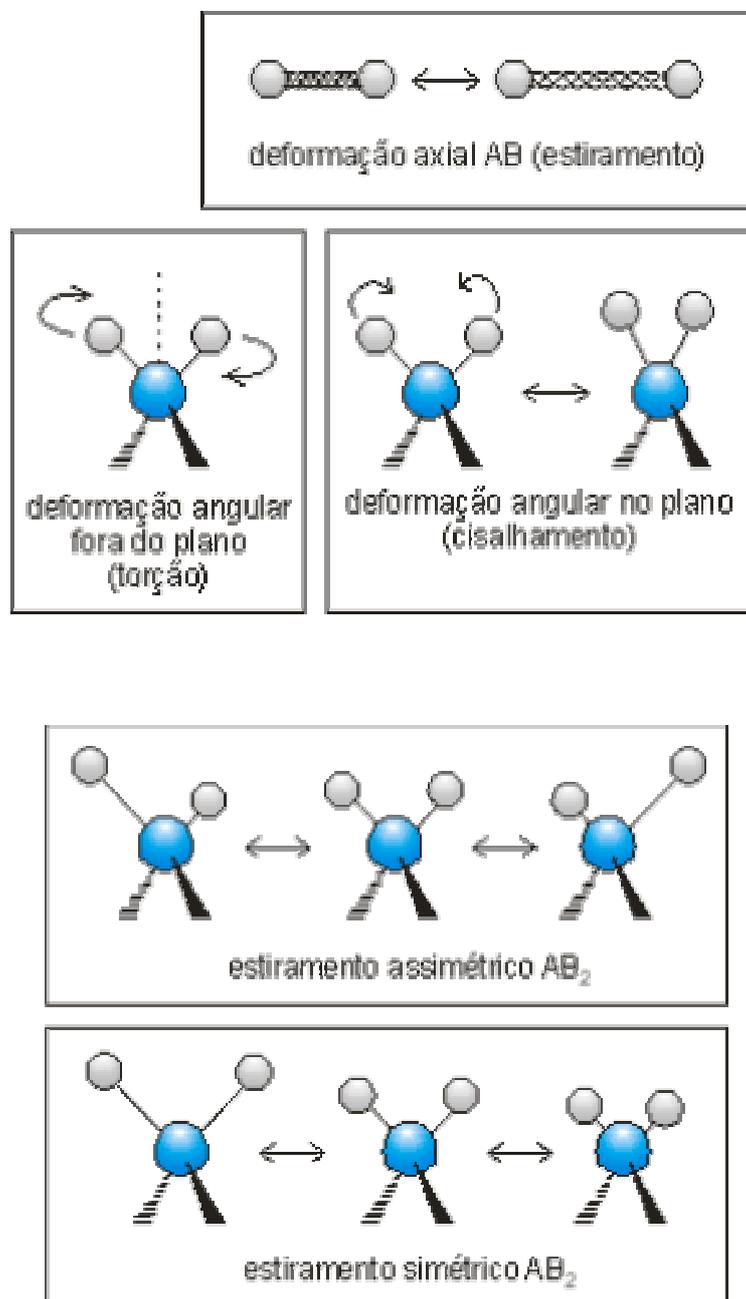


Figura 4.6: Modos de vibrações das moléculas.

### 4.4.3 Os picos de absorção no infravermelho

A frequência de uma vibração de estiramento no espectro de IV pode se relacionar com dois fatores: as massas dos átomos ligados (átomos mais leves vibram com frequências maiores) e a rigidez relativa da ligação. As ligações triplas vibram com frequências mais altas que as duplas e estas, com frequências mais altas que as simples. Isto porque, enquanto uma ligação simples, sendo mais maleável, permite um estiramento mais longo, as duplas e triplas têm menor capacidade de alongar-se. Logo, enquanto uma ligação simples sofre um estiramento máximo, as duplas e triplas sofrem estiramentos menores, porém, mais vezes, num mesmo intervalo de tempo.

Nem todas as vibrações moleculares provocam absorção de energia no IV. Para que uma vibração ocorra com absorção de energia no IV o momento de dipolo da molécula deve se alterar quando a vibração se efetua. Assim, quando os quatro átomos de hidrogênio do metano vibram simetricamente, o metano não absorve energia no IV. As vibrações simétricas das ligações carbono-carbono duplas ou triplas do eteno e do etino não provocam, também, absorção de radiação no IV. As absorções vibracionais podem estar fora da região de medida de um espectrômetro particular e também podem estar tão próximas que os picos se sobrepõem uns sobre os outros. Nesses casos é muito difícil interpretar esses sinais, já que eles se aglomeram, formando o que chamamos de *harmônicos*. É possível observar nos espectros de IV os harmônicos das bandas de absorção fundamentais, embora estes apareçam com intensidades muito reduzidas. Também aparecem no espectro bandas de combinação e bandas de diferença. Como o espectro de IV tem muitos picos de absorção, a possibilidade de dois compostos terem o mesmo espectro é praticamente inexistente. Por isso, o espectro de IV é a "impressão digital" da molécula.

Como exemplo, abaixo é apresentado o espectro da molécula de butirolactona (um éster cíclico). No gráfico pode-se ver alguns picos, correspondentes às diversas deformações das ligações C-H, C-O e C=O (as deformações das ligações C-C não aparecem porque absorvem energia fora da

faixa do IV). Também podemos notar alguns harmônicos, localizados entre 1.000 e 900  $\text{cm}^{-1}$ .

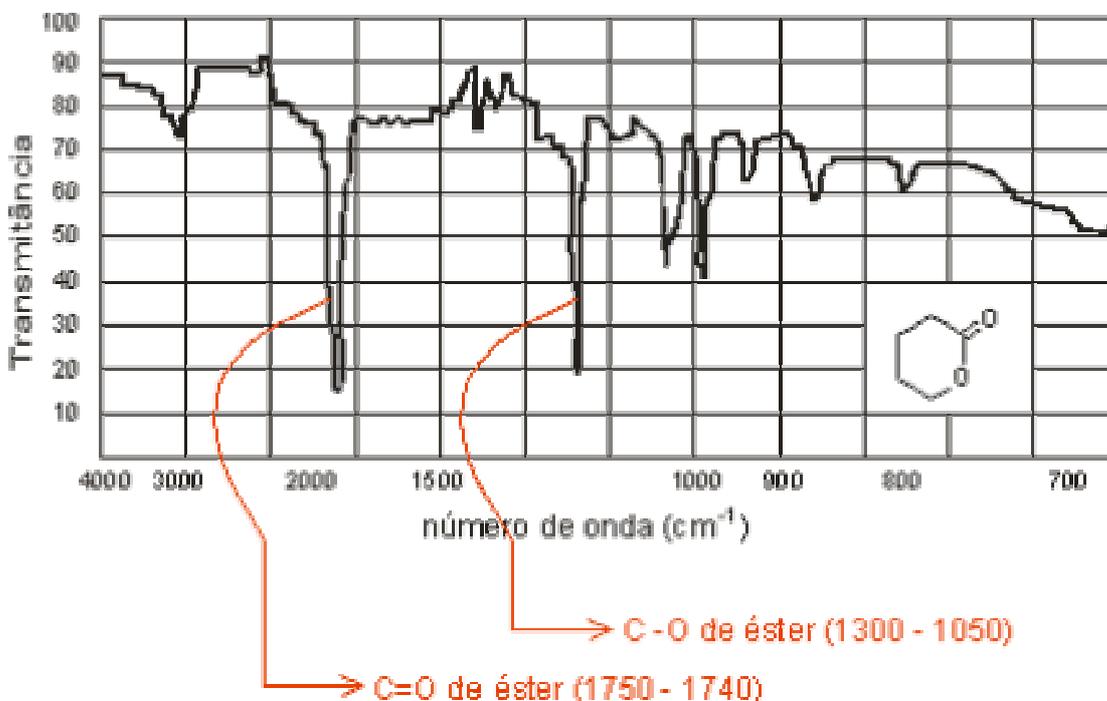


Figura 4.7: Espectro de infravermelho da molécula de butirrolactona [47].

O espectro acima foi interpretado com base numa tabela de valores de absorção no infravermelho.

Não é possível desenvolver uma técnica de interpretação completa dos espectros de IV, mas pode-se reconhecer a presença de picos de absorção provenientes de vibrações de grupos funcionais característicos. Vale ressaltar, no entanto, que, somente com um espectro de infravermelho não se pode determinar a estrutura molecular de um composto. O IV nos fornece apenas parte das informações, indicando quais os principais grupos funcionais presente. Portanto, um espectro completo, aparentemente, é complexo. Porém, para a identificação, utilizam-se apenas os picos mais intensos, por exemplo, com absorção maior do que 20%.

#### 4.4.4 Identificação de bandas características

Algumas vibrações geram bandas e picos característicos no espectro de IV, sendo facilmente identificados com um pouco de prática. Abaixo se têm as formações características de algumas dessas vibrações no espectro de IV:

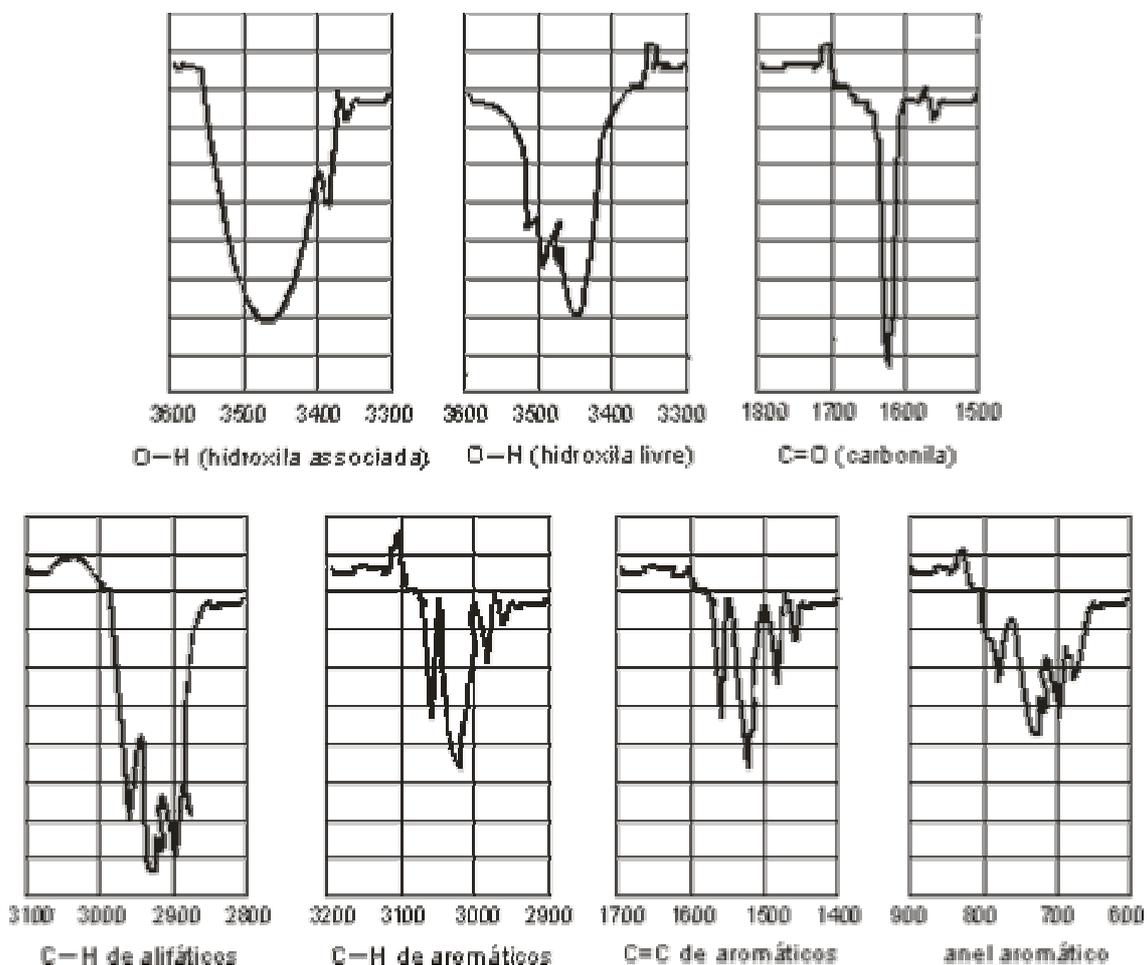


Figura 4.8: Características de algumas vibrações no espectro de IV.

A hidroxila associada, isto é, que efetua ligação de hidrogênio, aparece como uma banda forte e larga, muito arredondada, numa região por volta de

$3.500\text{ cm}^{-1}$ . O composto pode ser um álcool, um fenol ou um ácido carboxílico, por exemplo. Quando a hidroxila está na forma livre, isto é, sem efetuar ligação de hidrogênio, aparece como uma banda mais estreita e não muito arredondada. O composto nesse caso encontra-se na fase gasosa ou bastante diluído, pois isso não permite que se formem ligações de hidrogênio.

As carbonilas dão picos muito intensos e geralmente estreitos, na região por volta de  $1.800 - 1.700\text{ cm}^{-1}$ . Os compostos alifáticos possuem muitas ligações C-H, que geram bandas com picos múltiplos, na região por volta de  $2.900\text{ cm}^{-1}$ . Já nos aromáticos, as ligações C-H existem em menor quantidade (devido as insaturações), e geram bandas, também com picos múltiplos, porém, de menor intensidade, numa região próxima, por volta  $3.000\text{ cm}^{-1}$ . As ligações C=C de anéis aromáticos absorvem radiação numa região por volta de  $1.600 - 1450\text{ cm}^{-1}$ . Nos compostos aromáticos podemos também identificar uma banda de picos múltiplos por volta de  $690 - 800\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a deformações angulares de átomos de hidrogênio adjacentes no anel aromático.

#### **4.5 Análise térmica diferencial (DTA)**

A análise Térmica Diferencial 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 ( $T_r$ ), alumina, por exemplo, e a amostra ( $T_a$ ) quando o processo de aquecimento ou resfriamento 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.

Na figura 4.9 tem-se um diagrama esquemático de um Termograma Diferencial. Este fornece duas curvas dos processos térmicos ocorridos podendo ser endotérmicos ou exotérmicos.

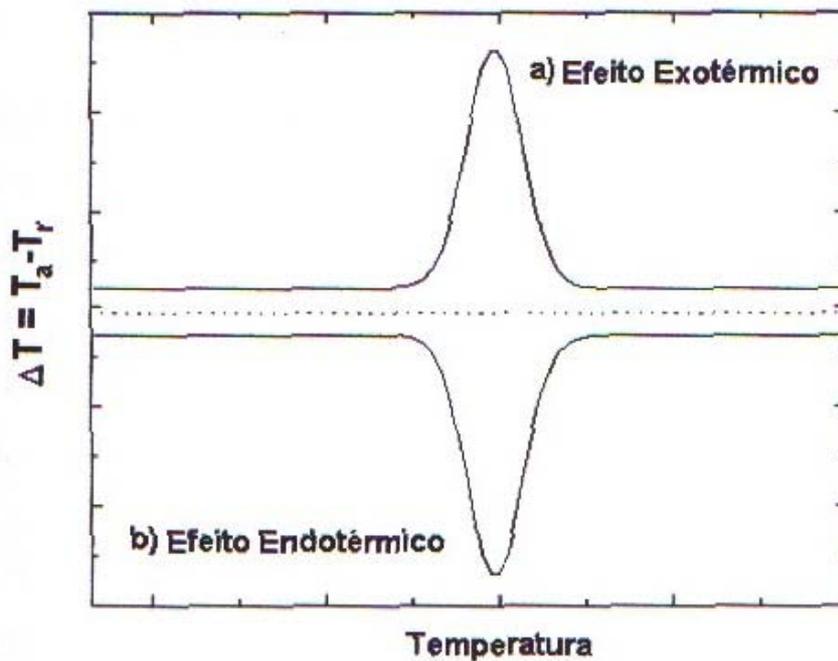


Figura 4.9: Curvas representativas de um termograma diferencial.

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.

O equipamento utilizado foi o Sistema de Análises Térmicas BP-3000 da BP Engenharia, operando em temperaturas de até 1.200 °C com taxas de aquecimento que podem ser controladas. Na figura 4.10 tem-se um diagrama básico de um analisador térmico diferencial.

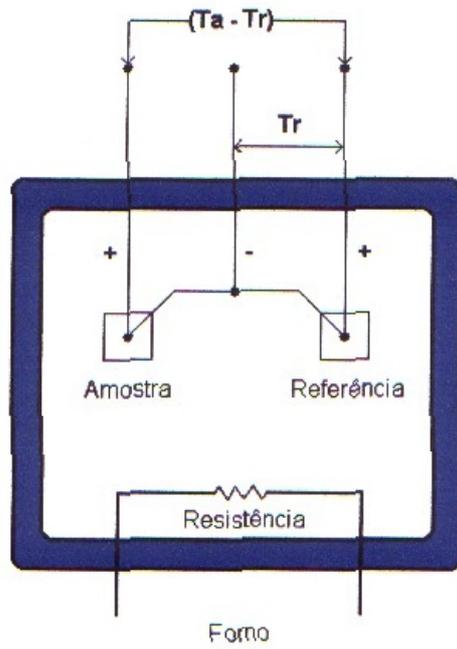


Figura 4.10: Diagrama ilustrativo de um termograma diferencial.

## Capítulo 5

---

### 5 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados e as discussões experimentais referentes às medidas dos espectros de absorção e emissão UV-Vis em função dos tratamentos térmicos realizados em atmosfera de Hélio e Oxigênio e medidas de análise térmica diferencial e infravermelho. Estes foram obtidos através das medidas de amostras puras e de três séries de amostras dopadas com diferentes concentrações de rodamina

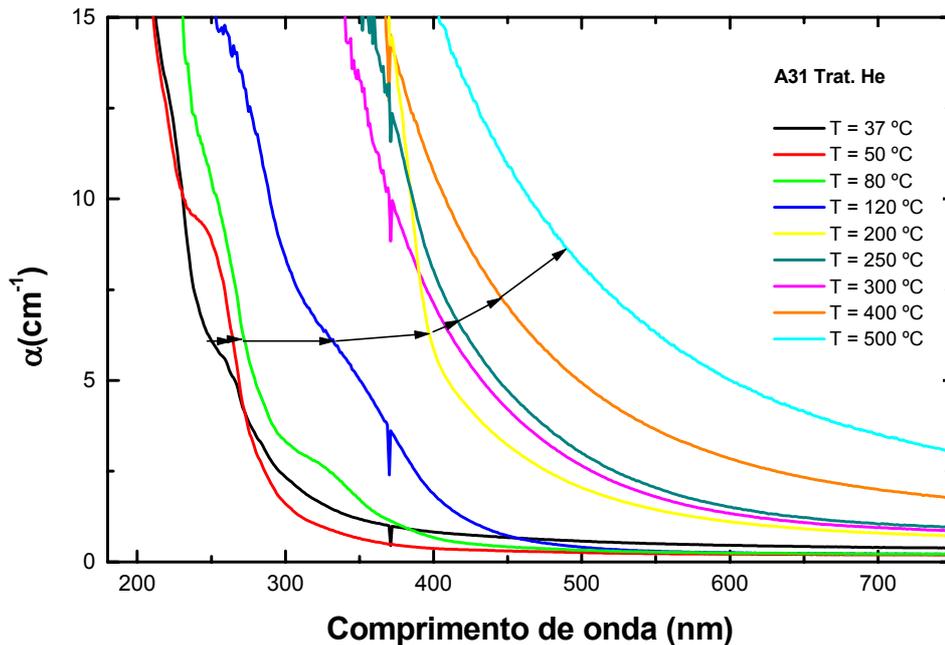
[A129] = 10 mg/L

[A123] = 30 mg/L

[A126] = 60 mg/L

#### 5.1 Espectros de absorção UV-Vis dos xerogéis puros

Os espectros de absorção foram obtidos com o espectrofotômetro Cary 50 no intervalo de 200 nm a 1100 nm. A figura 5.1 apresenta o comportamento da absorção UV/Vis de um xerogel puro tratado em atmosfera Hélio com temperaturas de até 500 °C. Nota-se que a absorção UV-Vis aumenta com o aumento da temperatura e atinge seu máximo em 500 °C. De acordo com Stevels [48], a absorção UV dos vidros se dá devido à excitação dos elétrons de valência dos íons de oxigênio presentes na rede. Dessa forma, a diferença de absorção observada entre xerogel seco e o tratado termicamente, pode estar relacionada com os íons de oxigênio e, também, com o aumento de defeitos na rede (-O-C-O-) ou (-Si-C-) que estão sendo formados com a eliminação dos grupos hidroxilas.



**Figura 5.1: Evolução do espectro de absorção UV/vis de um xerogel puro tratado termicamente em atmosfera de hélio.**

Já na figura 5.2, tem-se o espectro de absorção UV/vis de um xerogel puro tratado em atmosfera de Oxigênio. Sua absorção aumenta com a temperatura de até 200 °C indicando um aumento do número de defeitos na rede que apareceram após a eliminação de grupos hidroxilas e, conseqüentemente, a incorporação de radicais orgânicos durante o tratamento térmico, formando ligações (-O-C-O) ou (-Si-C-). Com tratamento entre de 250 °C e 500 °C, observa-se uma diminuição da absorção UV. Tal fato está ligado à oxidação de radicais orgânicos que impediam a formação das ligações do oxigênio com o Silício (Si-O-Si). Com a oxidação 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.

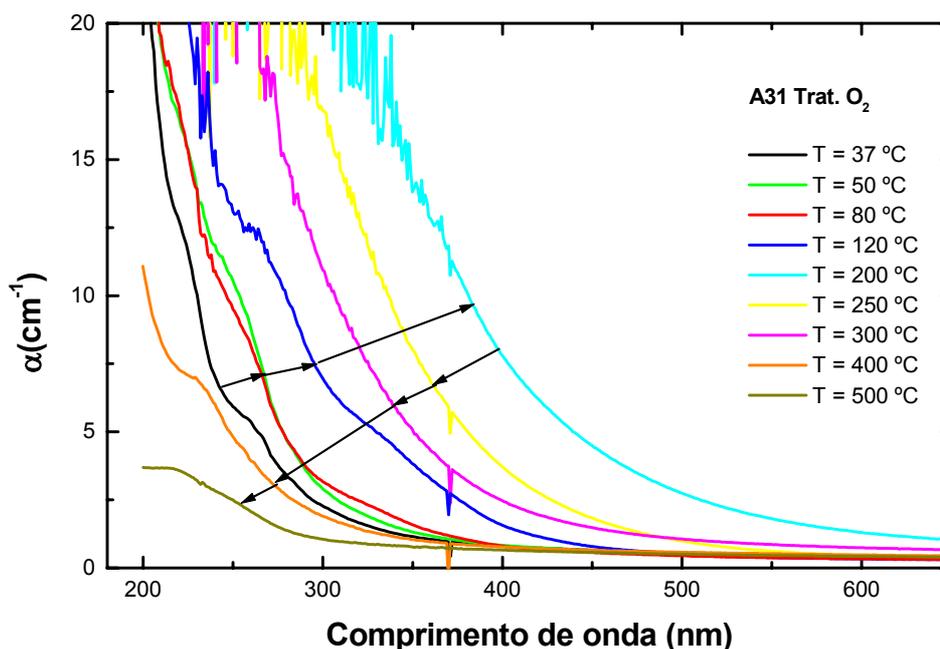


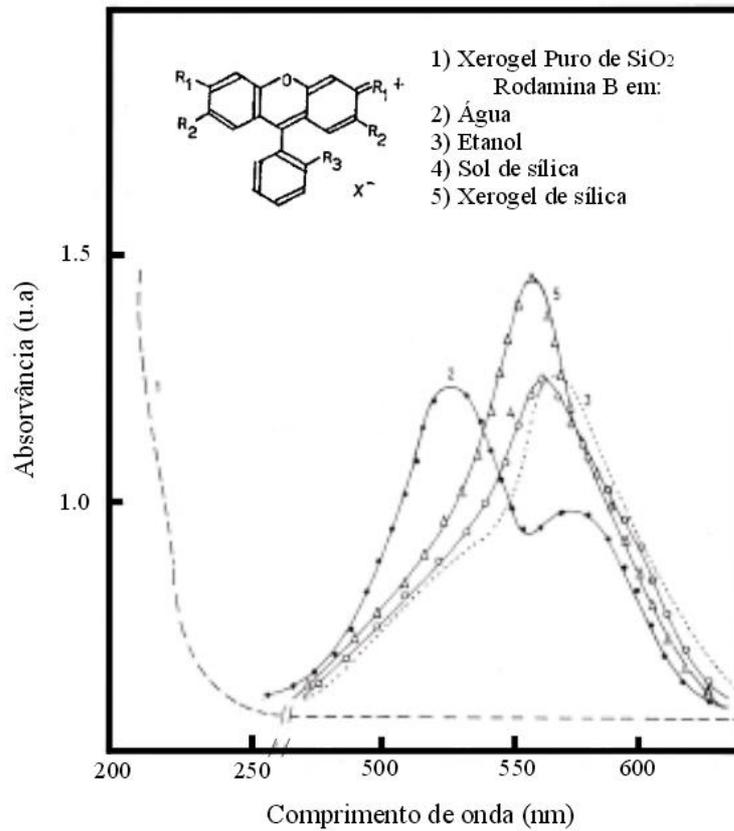
Figura 5.2: Evolução do espectro de absorção UV/vis de um xerogel puro tratado termicamente em atmosfera de oxigênio.

## 5.2 Espectros de absorção UV/vis dos xerogéis dopados com Rodamina

Antes de analisar os resultados obtidos, se faz necessário observar o espectro UV-visível da rodamina em seu estado livre e presa à matriz de sílica. A figura 5.3 mostra o espectro da absorção da sílica pura, da rodamina em água, em etanol, no sol de sílica e no xerogel com uma concentração de rodamina de  $1.6 \times 10^{-4}$  M [49]. Foi observado que havia dois picos no espectro da rodamina em água, um era um intenso pico em 525nm e outro com baixa intensidade em 557nm, o qual foi relacionado com a monomerização e dimerização das moléculas de rodamina, respectivamente. A razão disso é que a natureza altamente polar da água causa agregações nas moléculas deste corante, então um pico alto em 525nm no espectro da rodamina em água é obtido [50,51,52]. Somente um pico foi observado em 557nm e ausência do centro da banda em 525nm no espectro da rodamina em etanol, no sol de sílica

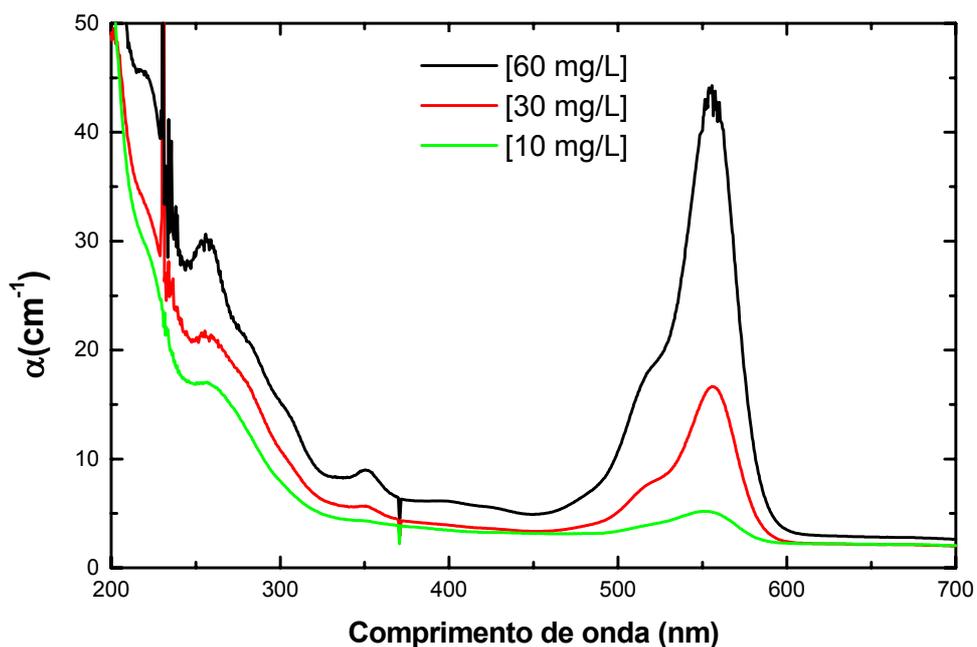
e no xerogel. Isso é explicado porque a natureza menos polar do etanol, do sol e do xerogel, comparada a água, faz com que haja uma redução ou um impedimento da dimerização ou agregação das moléculas de rodamina. E também as constantes dielétricas dos solventes com uma força estabilizando, reduzindo a repulsão Coulumbiana causam o monomerização da molécula de rodamina na rede SiO<sub>2</sub>

As propriedades ópticas desse corante (absorção - luminescência) resultam nas transições  $\pi-\pi^*$  provindo dos elétrons  $\pi$  deslocalizados [49]. O espectro UV-vis individual e das composições indicam que há uma conversão quantitativa da rodamina para estrutura conjugada com a matriz de sílica. Isso conduz a uma forte absorção em 557nm. A agregação e dimerização reduzem significativamente a eficiência quântica da fluorescência. É importante notar que a dimerização é grandemente reduzida na rodamina quando presa a matriz de sílica. Essa desagregação confirma que a polaridade do óxido é menor que da água e o isolamento das moléculas de rodamina. A desagregação das moléculas de rodamina na matriz de sílica é superior em muitos aspectos quando comparadas aos portadores orgânicos. Os óxidos inorgânicos são foto quimicamente e termicamente estáveis. Isto é um fator importante quando as moléculas fotoativas estão incorporadas, desde que os estados excitados da rodamina estejam impossibilitados de reagirem com os ambientes. A rede do polímero deve ser mais rígida, então isso restringe a extensão de graus de liberdade rotacional e transicional do corante [49]. No xerogel há dois tipos de sílica que formam a parede da sílica vítrea. Silanóis Si-OH e Siloxanos Si-O-Si, ambos estes grupos são realmente menos polares que a água. Nesse ambiente, o corante utilizado é mais propenso a monomerização do que a dimerização fazendo, então, que o xerogel de sílica dopado com rodamina seja luminescente.



**Figura 5.3: Espectro de absorção de um xerogel puro, da rodamina em água, etanol, sol de sílica e xerogel de sílica (modificado de [49]).**

A figura 5.4 apresenta o espectro de absorção comparativo das três amostras em estudo levando em consideração a influência da concentração de rodamina na matriz de sílica. Observa-se que a intensidade das bandas aumenta com o aumento da concentração.



**Figura 5.4: Espectro comparativo de absorção UV/vis da rodamina em diferentes concentrações.**

Observa-se uma pequena mudança para o vermelho em comprimento de onda do máximo da absorção com o aumento da concentração de rodamina. Esse deslocamento pode ser atribuído a uma absorção específica do estado excitado das moléculas do corante na matriz polimérica. Tal fenômeno leva ao surgimento de uma estabilização do estado excitado restringindo a liberdade dos momentos rotacionais do corante. Essa mudança pode ser interpretada como uma reflexão, diminuição do momento dipolar do estado excitado da molécula. Como a concentração do corante aumenta com o aumento da relação molar RB/TEOS, os poros do gel tornam-se mais e mais comprimidos com as moléculas da rodamina e com uma diferente conjugação assim adotada pelo corante.

Em seguida, tem-se o espectro de absorção da matriz de sílica dopada com rodamina (Fig. 5.5) e tratada a 50, 80, 120, 150, 180, 200, 250 e 400 °C em atmosfera de oxigênio (amostra A129).

Nessas amostras observa-se uma banda de menor energia o qual apresenta um ombro a um comprimento de onda mais baixo que o

correspondente ao máximo de absorção. Esse ombro sobrepõe-se parcialmente a uma das bandas do dímero, e a banda de menor energia é quase coincidente com a da absorção do monômero.

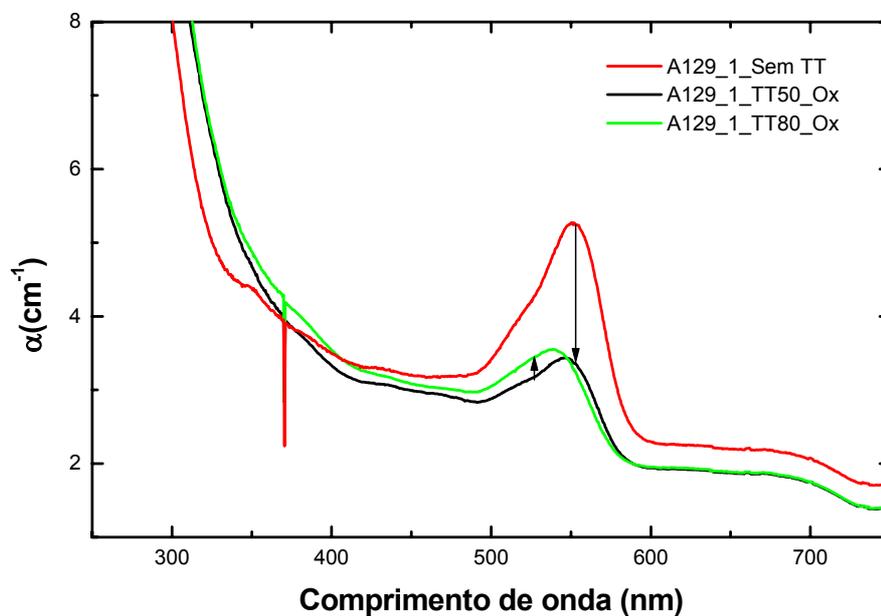


Figura 5.5a: Evolução do espectro de absorção UV/vis da amostra A129 tratada até 80 °C em atmosfera de oxigênio.

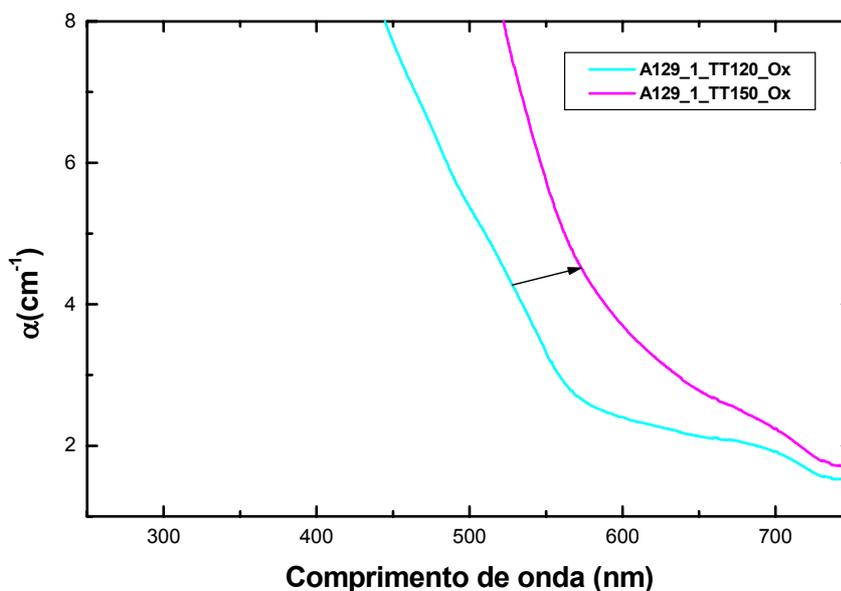
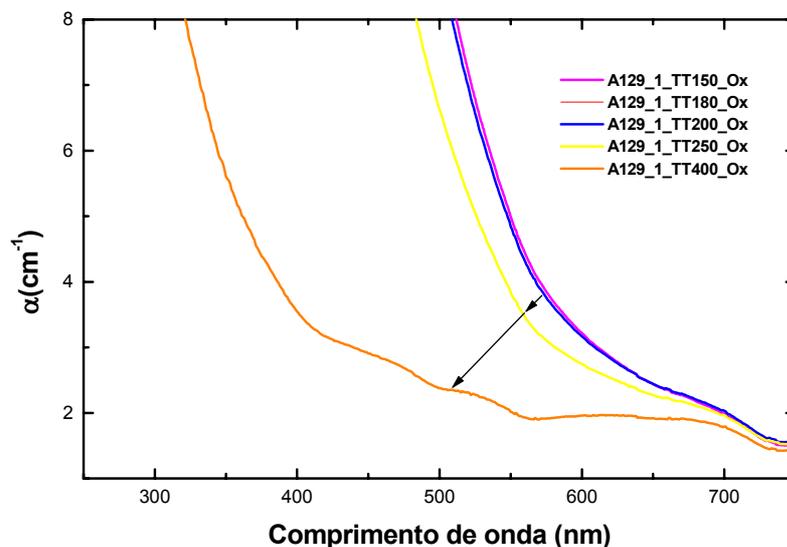


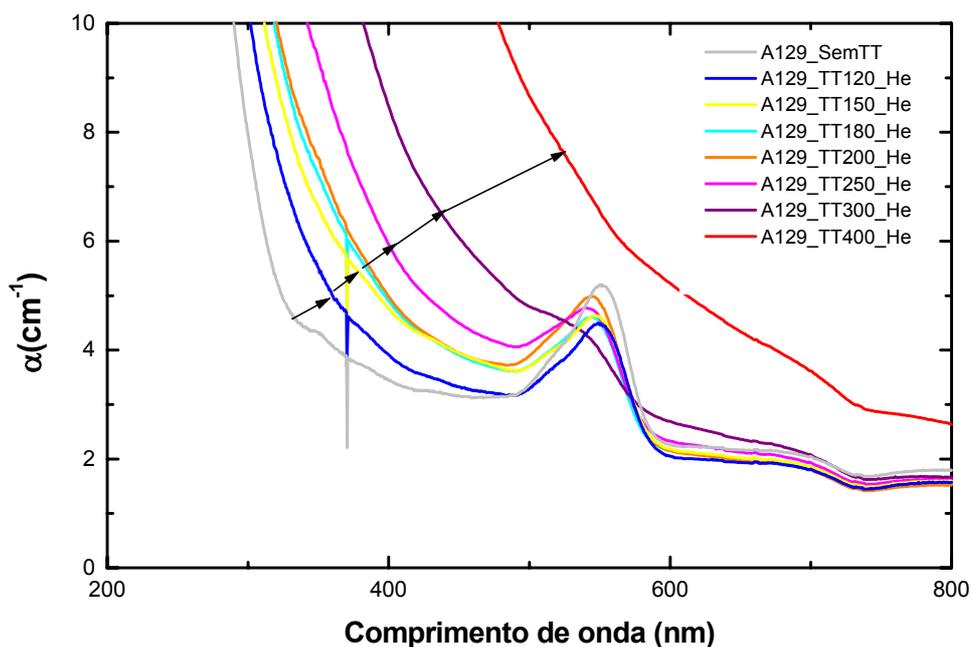
Figura 5.5b: Evolução do espectro de absorção UV/vis da amostra A129 tratada em 120 ° e 150 °C em atmosfera de oxigênio.



**Figura 5.5c: Evolução do espectro de absorção UV/vis da amostra A129 tratada de 150 ° até 400 °C em atmosfera de oxigênio.**

A amostra sem tratamento apresenta uma banda de absorção centrada em 557nm, que é atribuído ao monômero da rodamina, com um coeficiente de absorção de aproximadamente  $4 \text{ cm}^{-1}$  e as tratadas em 50° C e 80° C apresentam um pequeno deslocamento nas bandas em 548nm e 538nm, respectivamente, com intensidades um pouco abaixo da amostra sem tratamento (5.5a). A banda de absorção nas amostras dopadas desloca-se para maiores comprimentos de onda para temperaturas de tratamento térmico de até 150° C (Fig. 5.5b), este fato está novamente ligado ao aumento do número de defeitos na rede que aparecem após a eliminação de grupos hidroxila, e conseqüentemente, a incorporação de radicais orgânicos durante o tratamento térmico formando ligações (-O-C-O-) ou (-Si-C-) [53 e 54]. Após tratamentos em temperaturas acima de 200° C observa-se uma redução na absorção UV/Vis igual ao observado para os Xerogéis Puros (5.5c).

A figura 5.6 mostra o espectro de absorção da amostra A129 tratada termicamente em atmosfera de Hélio a temperatura de 50, 80, 120, 150, 180, 200, 250, 300 e 400 ° C.

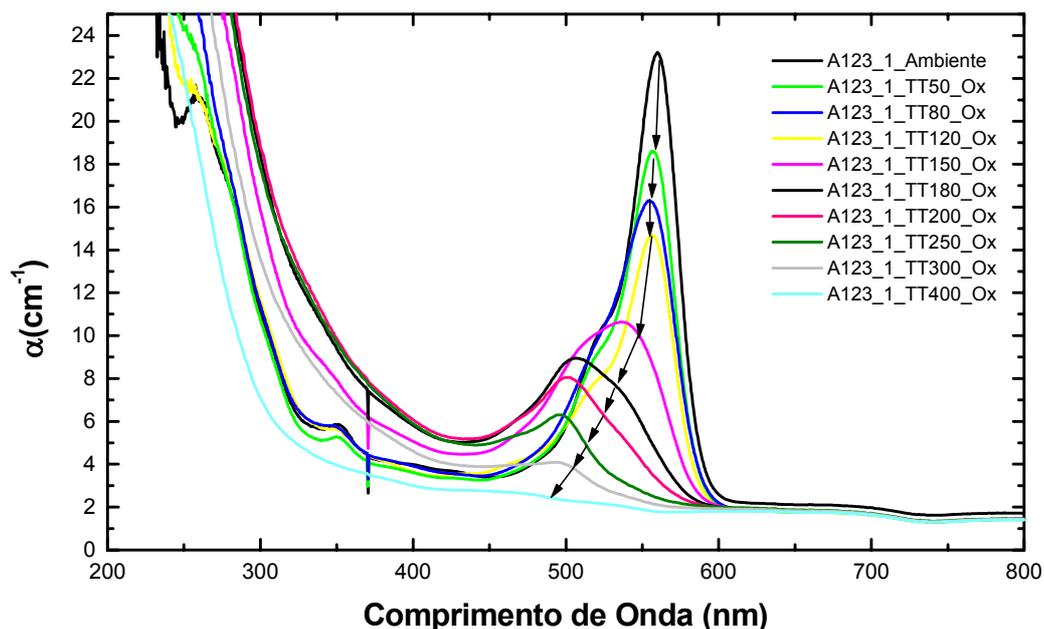


**Figura 5.6: Evolução do espectro de absorção UV/vis da amostra de um xerogel dopado com rodamina tratada termicamente em atmosfera de hélio.**

O comportamento da evolução das bandas de absorção para a amostra dopada é similar ao da amostra pura, porém os espectros dos xerogéis dopados com Rodamina se deslocam para maiores comprimentos de onda o que indica um aumento ainda maior na quantidade de defeitos na rede.

Independente da temperatura de tratamento, esses Xerogéis apresentam bandas de absorção centradas em aproximadamente 555nm caracterizando a presença do dopante na matriz conforme observado nas amostras tratadas em atmosfera de Oxigênio. Contudo, neste tratamento (atmosfera de hélio) não é possível acompanhar a evolução da absorção devido à presença do corante dentro da matriz de sílica, pois a absorção da matriz impede a observação.

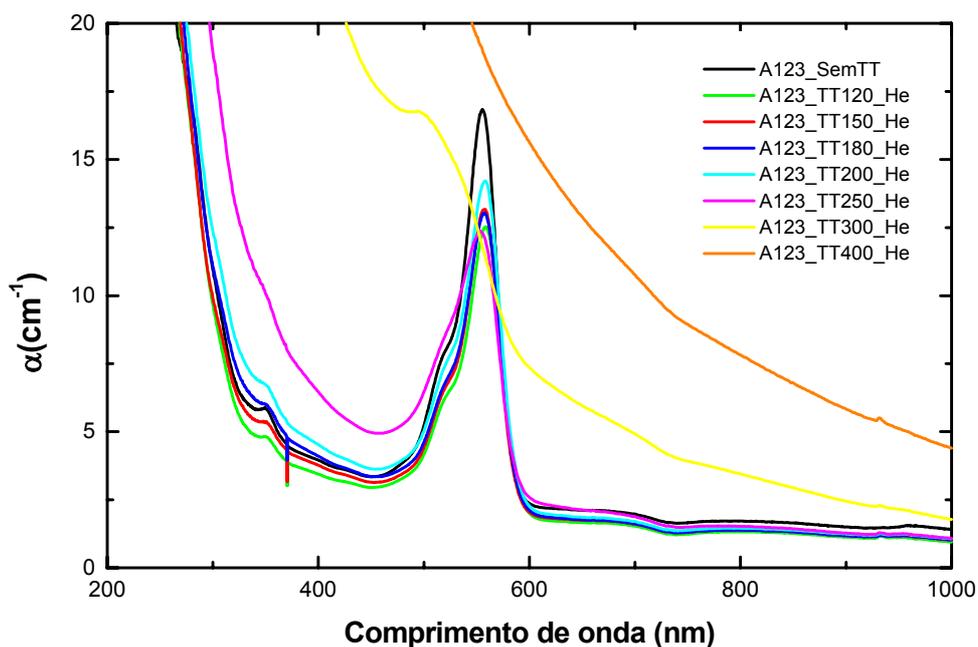
A figura 5.7 refere-se ao espectro de absorção da série de amostras A123 tratadas termicamente em atmosfera de oxigênio em temperaturas de 50, 80, 120, 150, 200, 250, 300, 400 °C.



**Figura 5.7: Evolução do espectro de absorção UV/vis da amostra A123 tratada termicamente em atmosfera de oxigênio.**

A amostra sem tratamento térmico apresenta uma banda de absorção centrada em 557nm do mesmo modo que na amostra A129 (concentração menor), porém com intensidade 6 vezes maior ( $\sim 24 \text{ cm}^{-1}$ ), reforçando a idéia da intensidade de absorção estar diretamente relacionada com a concentração de dopante. Nas amostras com tratamentos térmicos de 50, 80 e 120 °C não são observadas mudanças nos centros das bandas, ocorrendo apenas uma pequena diminuição nas suas intensidades. A partir do tratamento de 150 °C, as bandas começam a se deslocarem para menores comprimentos de onda diminuindo também suas intensidades indicando que as moléculas de rodamina começam a se dissociar ou a evaporar saindo completamente da matriz de sílica resultando na descolorização da amostra.

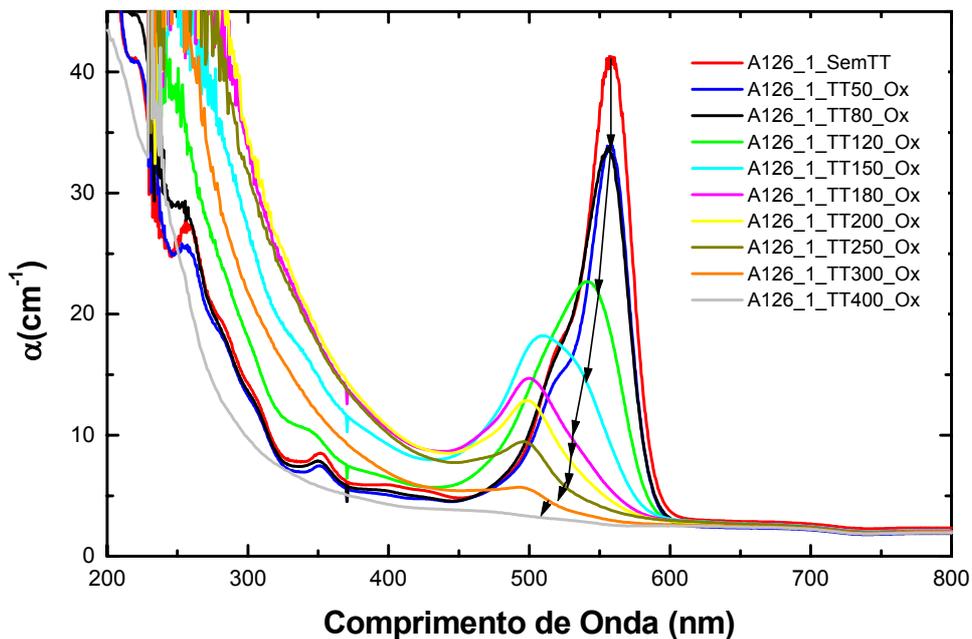
A figura a seguir (Fig. 5.8) mostra o espectro de absorção da mesma amostra mas desta vez tratada termicamente em atmosfera de hélio nas temperaturas de 120, 150, 200, 250, 300 e 400 °C.



**Figura 5.8: Evolução do espectro de absorção UV/vis da amostra A123 tratada termicamente em atmosfera de hélio.**

Pode-se notar que os centros das bandas referentes ao corante se mantêm constantes em 557nm até a temperatura de 250 °C havendo apenas uma diminuição das intensidades. Para temperatura de tratamento acima de 300 °C não se observa qualquer banda, pois a linha de base da matriz sobrepõe-se à absorção do corante.

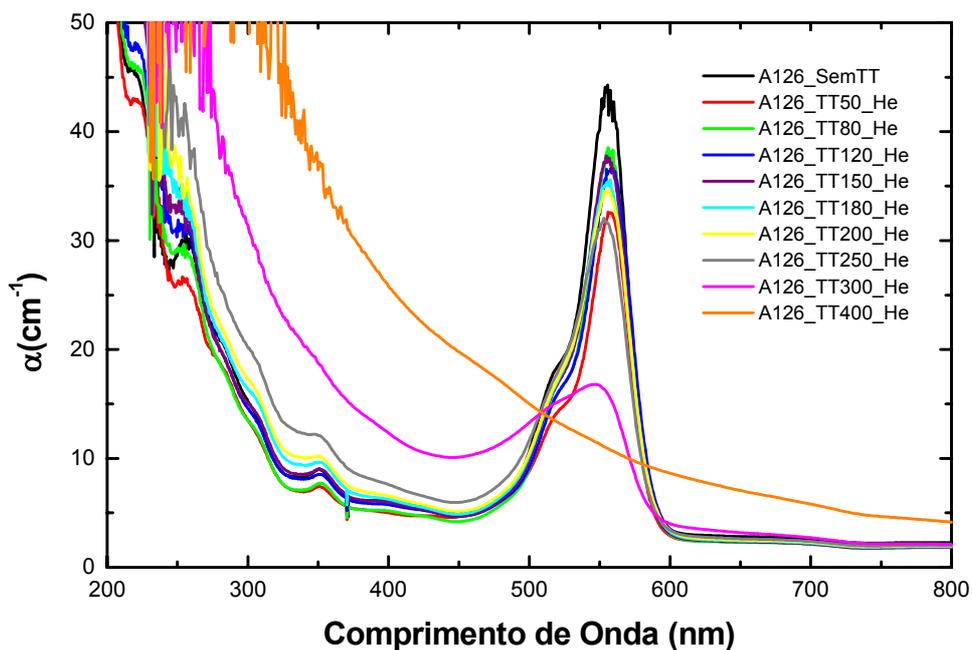
A figura 5.9 apresenta o espectro de absorção da série de amostras A126 tratadas termicamente em atmosfera de oxigênio em temperaturas de 50, 80, 120, 150, 200, 250, 300 e 400 °C.



**Figura 5.9: Evolução do espectro de absorção UV/vis da série de amostras A123 tratadas termicamente em atmosfera de oxigênio.**

A evolução do espectro de absorção dessa amostra é bem similar ao da A123. A maior intensidade da banda é observada na amostra sem tratamento térmico com coeficiente de absorção de aproximadamente  $41 \text{ cm}^{-1}$  e centro de banda em  $557 \text{ nm}$ . Nas temperaturas de  $50$  e  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  não há mudanças nos centros e se observa apenas uma pequena redução nas suas intensidades. A partir de  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  as bandas começam a se deslocarem para menores comprimentos de onda reduzindo concomitantemente seus coeficientes de absorção, indicando, mais uma vez, que a rodamina começou a evaporar do xerogel até a temperatura em que a amostra ficou sem cor.

Em seguida tem-se o espectro de absorção dessa mesma série de amostras mas tratada em atmosfera de hélio (Fig. 5.10).



**Figura 5.10: Evolução do espectro de absorção UV/vis da amostra A126 tratada termicamente em atmosfera de hélio.**

Nesse espectro nota-se que as bandas de absorção mantêm seus centros em 557nm até a temperatura de 250 °C com suas intensidades sofrendo uma pequena diminuição. Após 300 °C as bandas começam a se deslocarem para maiores comprimentos de onda e há uma queda brusca no tamanho do pico de suas intensidades. Não há redução da absorção mesmo aumentando a temperatura dos tratamentos evidenciando que o decréscimo da absorção realmente se dá devido à oxidação dos radicais orgânicos que impedem a formação das ligações (-Si-O-Si-).

A figura 5.11 mostra os espectros de absorção das amostras Pura, A129, A123 e A126 tratadas a 200 °C em atmosfera de oxigênio.

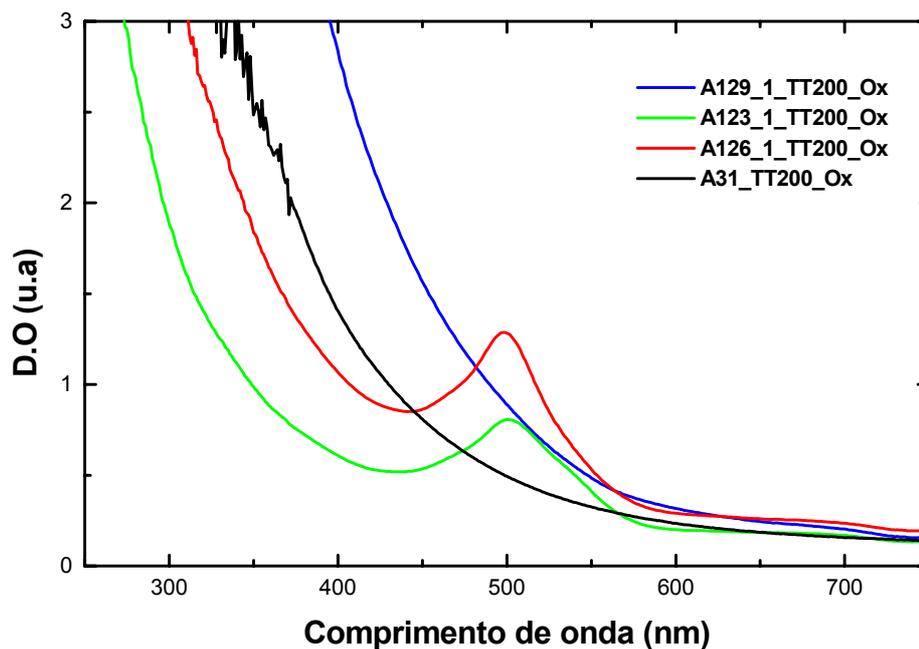
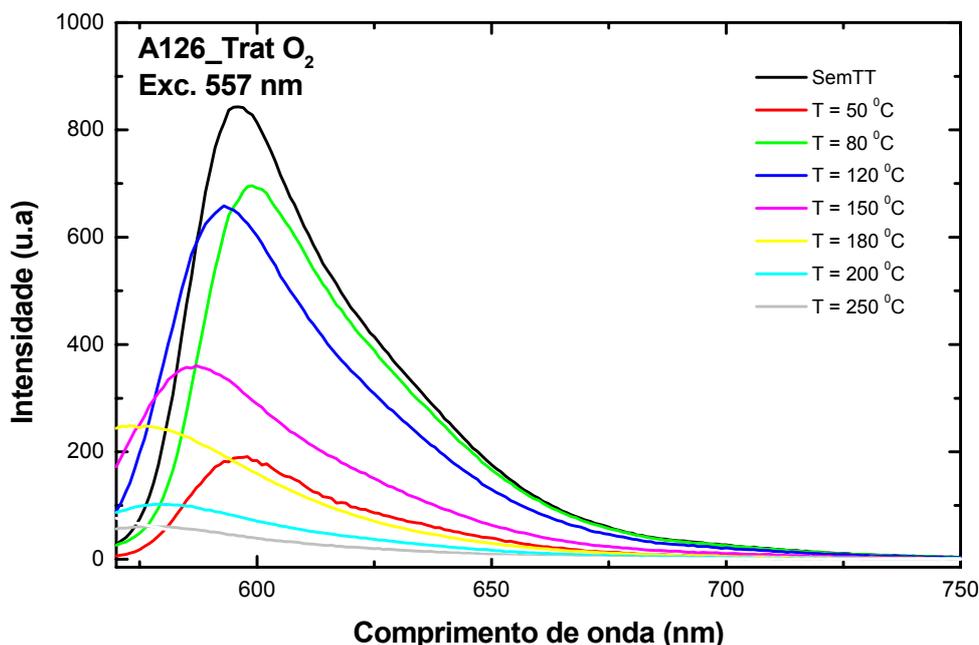


Figura 5.11: Espectro comparativo de absorção UV/vis na temperatura de 200 °C das amostras pura, A129, A123, A126 em atmosfera de oxigênio.

Observa-se que a amostra pura e a amostra A129 têm o mesmo comportamento indicando que a quantidade de rodamina presente no xerogel é muito pouca, não alterando, com isso, seu espectro de absorção.

### 5.3 Espectros de emissão UV/vis

O espectro de emissão para a excitação de 557 nm da amostra A126 é apresentado na figura 5.12, após tratamento térmico de 10 horas em diferentes temperaturas e em atmosfera de oxigênio.



**Figura 5.12: Evolução do espectro de emissão da amostra A126 tratada termicamente em atmosfera de oxigênio.**

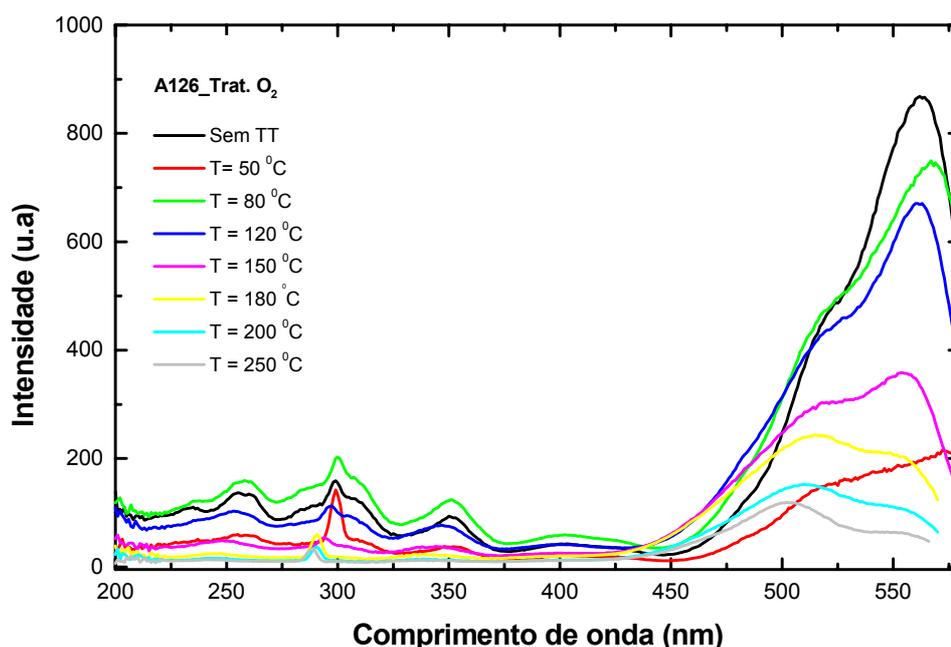
A luminescência máxima é observada na amostra sem tratamento, esta reduz para o tratamento em 50 °C, aumenta novamente em 80 °C e, mais uma vez, começa a cair a partir do tratamento em 120 °C até o desaparecimento total da emissão. Segundo Fujii *et al* [55], isso mostra que o tratamento térmico está modificando seus centros luminescentes, e tem a ver com a eliminação de  $-\text{CO}_2$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ou outros grupos da família xanteno.

Considerando que o espectro de emissão pode ter uma progressão vibracional que corresponde às transições do estado vibracional de menor energia do primeiro estado eletrônico excitado  $S_1$  para os vários estados vibracionais do estado eletrônico fundamental, essas bandas de emissão resultaram obviamente da transição do monômero da rodamina [49].

Comparando os resultados com os da figura 5.9, nota-se que, embora haja uma pequena alteração, os espectros de absorção e de emissão se sobrepõem e se obtêm espectros que são imagens quase especulares. Do ponto de vista puramente qualitativo, a existência de uma forte sobreposição entre esses dois espectros exige que não ocorra uma grande alteração de

geometria molecular entre os dois estados envolvidos (fundamental – excitado). Conseqüentemente, este é um dado experimental que permite avaliar alterações de geometria com o processo de excitação eletrônica. Essa condição é atingida no corante rodamina, que são moléculas com alguma rigidez e que, por sua vez, não sofrem grandes alterações de geometria com o processo de excitação [56, 57]. Vale ressaltar que embora as alterações não sejam grandes, elas existem.

A figura 5.13 apresenta o espectro de excitação  $\lambda$  observado para a amostra A126 tratada termicamente em atmosfera de oxigênio em temperaturas de 50, 80, 120, 150, 200 e 250 °C. Nota-se uma semelhança entre os espectros de emissão e de excitação, porém a energia de excitação é praticamente a mesma para todas as temperaturas do tratamento térmico.



**Figura 5.13: Evolução do espectro de excitação UV/vis da amostra A126 tratada termicamente em atmosfera de oxigênio.**

As figuras 5.14 e 5.15 mostram os espectros de emissão e de excitação, respectivamente, da amostra A126, tratados em fluxo de hélio em atmosfera de 50, 80, 120, 150, 180, 200, 250 e 300 °C.

Observa-se uma diferente evolução do espectro de emissão para essas amostras. Essa mudança tem a ver com o aumento do número de defeitos na rede que apareceram após a eliminação de grupos hidroxila, incorporando radicais orgânicos durante o tratamento térmico formando ligações do tipo (-O-C-O-) ou (-Si-O-) [48].

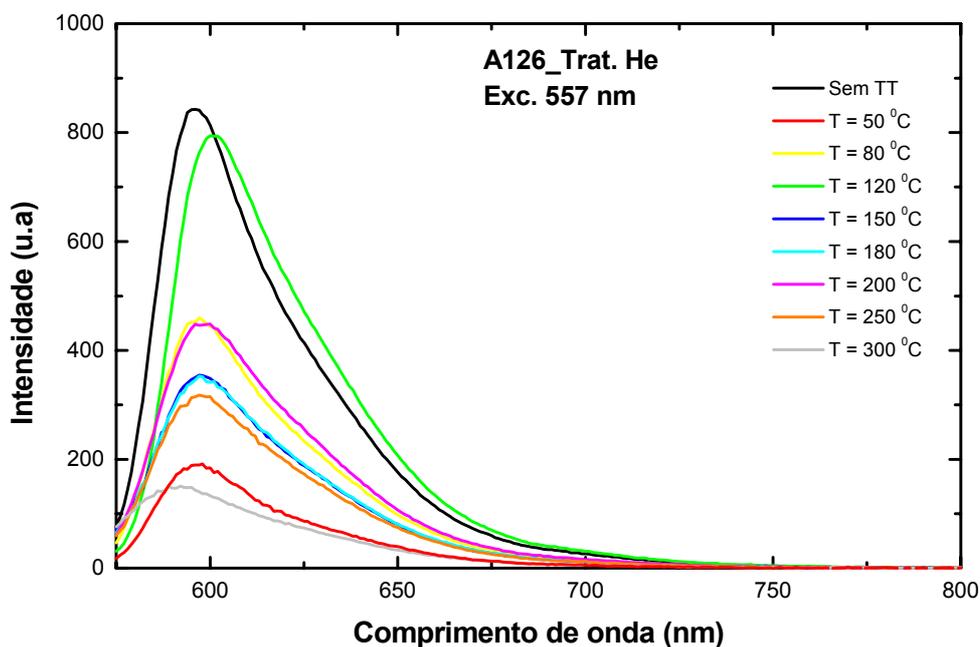
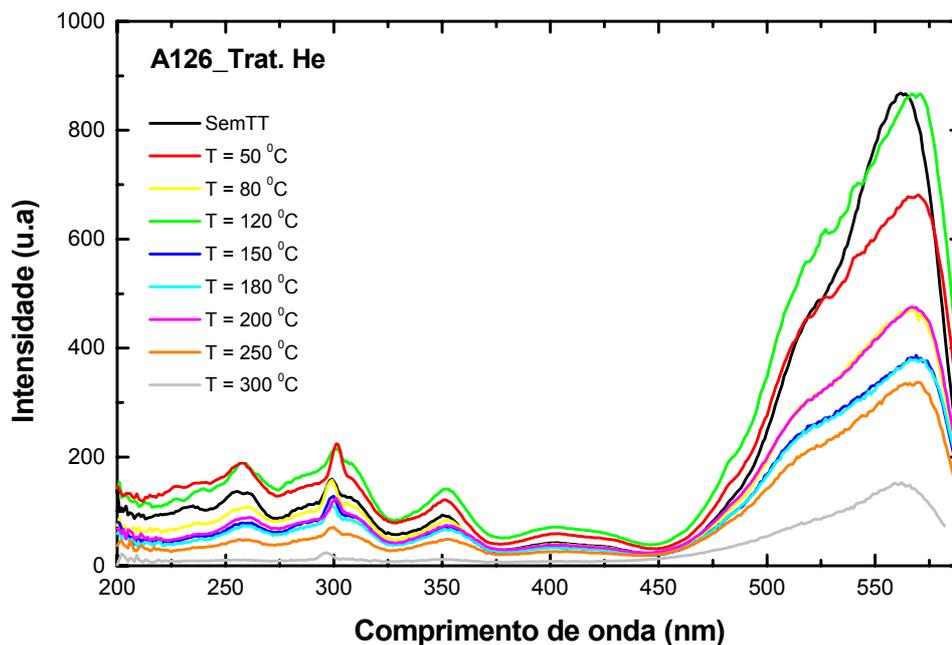


Figura 5.14: **Evolução do** espectro de emissão UV/vis da amostra A126 tratada termicamente em atmosfera de hélio.  $\lambda = 557\text{nm}$ .

Para as amostras com menor concentração de rodamina no xerogel de sílica, observa-se o mesmo comportamento nos espectros de emissão e de excitação, tanto para as tratadas termicamente em fluxo de hélio quanto para as tratadas em atmosfera de oxigênio. A única diferença foi na intensidade das bandas.



**Figura 5.15: Evolução do espectro de excitação da amostra A126 tratada termicamente em atmosfera de hélio.**

## 5.4 O Efeito da concentração no espectro de emissão UV/vis

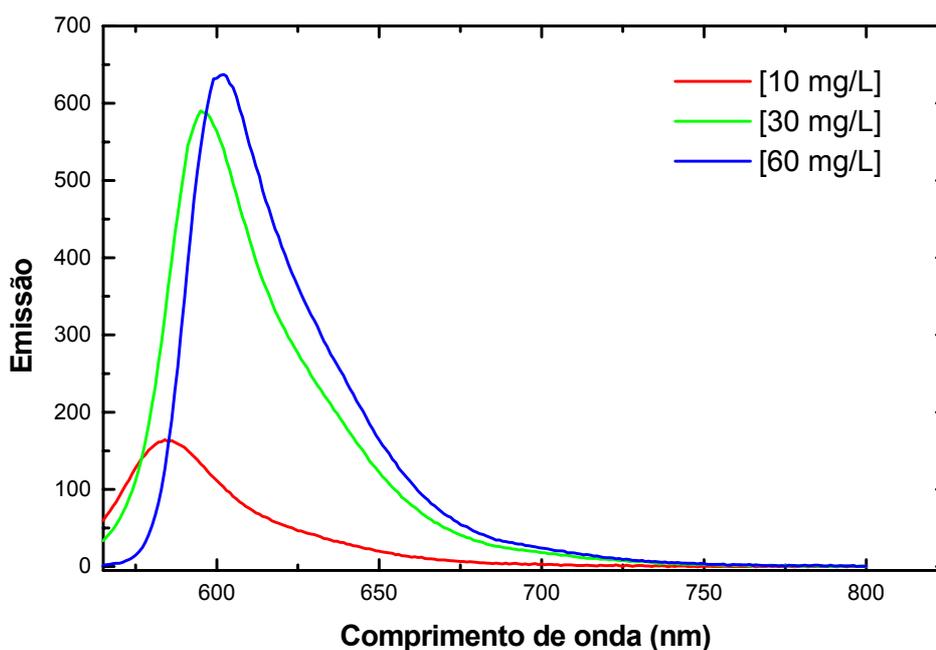
A análise do efeito da concentração sobre os espectros de emissão é bastante diferente daqueles da espectroscopia de absorção, para a qual a intensidade aumenta com a concentração.

No caso da espectroscopia de emissão, podem ocorrer diversos tipos de processos produzidos pela concentração, tais como:

- 1) Formação de dímeros no estado eletrônico fundamental;
- 2) Formação de dímeros no estado excitado, ao qual se dá o nome de excímero;
- 3) Transferência não-radiativa de energia;
- 4) Transferência radiativa de energia.

Todos esses processos interferem no espectro de emissão, quer modificando a intensidade total da banda, quer modificando a intensidade relativa das bandas vibracionais desse espectro, ou ainda, dando lugar a bandas que diferem daquela atribuída à molécula isolada.

Neste trabalho em específico, tem-se um exemplo que envolve a transferência radiativa de energia do corante rodamina em diferentes concentrações nos xerogéis de sílica. Existe uma diminuição na intensidade da banda conforme se diminui a concentração (fig. 5.16). Ao se comparar o espectro de absorção (fig. 5.4) com o de emissão, verifica-se que os dois são muito parecidos, isto é, não existe a presença no estado eletrônico fundamental de nenhuma outra espécie absorvendo a energia de excitação. A este processo dá-se o nome de transferência radiativa de energia.



**Figura 5.16: Evolução do espectro de emissão UV/vis das amostras de Rodamina com diferentes concentrações.**

Esse tipo de fenômeno envolve a absorção da radiação referente à transição eletrônica pura e sua re-emissão por uma outra molécula do mesmo tipo [56,57]. A eficiência deste processo é maior quando ocorre uma forte

sobreposição entre os espectros de absorção (ou excitação) e de emissão, como é o caso do monômero da rodamina.

O outro tipo de possibilidade ocorre quando a concentração é muito alta e é possível a formação de dímeros pré-formados. Neste caso, tanto o espectro da absorção se altera, quanto o espectro de fluorescência, sendo que em muitos casos, será deslocado para regiões de maiores comprimentos de onda [56,57]. Esse efeito pode ser observado quando a rodamina está diluída em água e seu espectro de absorção apresenta bandas referentes ao dímero a ao monômero (fig. 5.3).

### 5.5 $\lambda$ máximo de emissão UV/vis em função da temperatura

A figura 5.17 apresenta a curva do máximo de emissão quando a excitação é feita a  $\lambda$  igual a 557nm, em função da temperatura de tratamento para as amostras da série A126 tratada em atmosfera de oxigênio e hélio.

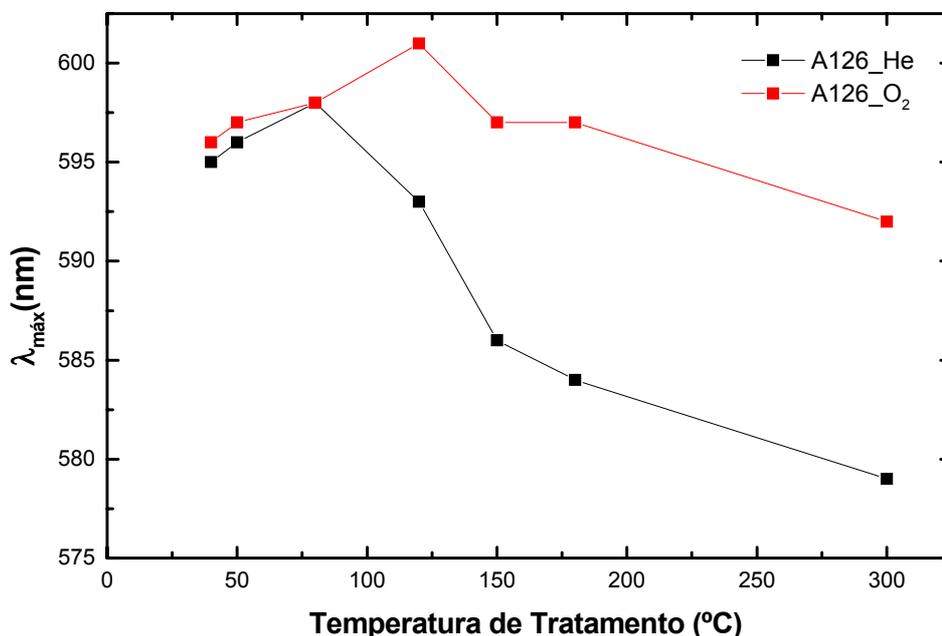


Figura 5.17: Gráfico do  $\lambda$  máximo de emissão em função da temperatura de tratamento térmico das amostras da série A126. Todas foram excitadas com  $\lambda$  igual a 557nm.

A banda de emissão caminhou para maiores comprimentos de ondas até a temperatura de tratamento de 120° C nas amostras tratadas em atmosfera de oxigênio. Observa-se o mesmo comportamento para as amostras tratadas em atmosfera de hélio, mas somente até a temperatura de 80° C. A emissão das amostras tratadas em fluxo de oxigênio se desloca para maiores comprimentos de onda quando comparada com a emissão das amostras tratadas em atmosfera de hélio. Este fato pode estar relacionado com alguma transformação na matriz do Xerogel que pode ocorrer na presença de oxigênio podendo haver um crescimento subsequente de unidades de agregados de corante.

## 5.6 Ensaio de DSC

A princípio seria feito um estudo nas medidas de DTA, porém devido ao fato deste equipamento não estar calibrado e o de DSC estar em constante uso, optou-se pelas medidas neste último, o qual apresenta resultados semelhantes. A diferença entre o DTA e o DSC é que no primeiro obtêm-se um gráfico da diferença de temperatura ( $T_a - T_r$ ) versus a temperatura, e no segundo o gráfico é de energia em função da temperatura.

A figura 5.18 apresenta o resultado da medida de DSC para a amostra A126 juntamente com a amostra pura. A amostra A126 foi tritura e tratada termicamente a 100 °C por um período de 1 hora. O pico endotérmico observado próximo a 120 °C pode ser atribuído à liberação de Etanol, H<sub>2</sub>O e resíduos de alcoóxidos não hidrolisados, enquanto que o pico exotérmico observado próximo a 250 °C pode estar associado á oxidação de compostos orgânicos remanescentes das reações de hidrólise e policondensação. Nenhum sinal devido a Rodamina foi observado.

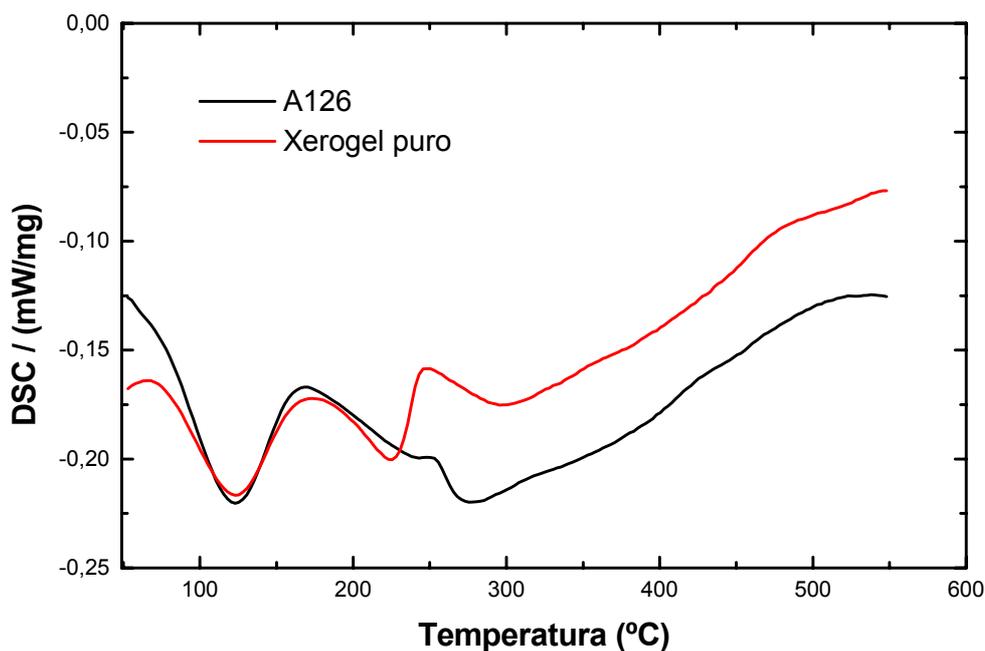


Figura 5.18: DSC da amostra A126. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min.

## 5.7 Infravermelho

Para encontrar as mudanças estruturais das moléculas de rodamina B quando elas estão incorporadas na matriz de sílica, foi feito o espectro de infravermelho de uma amostra de pó puro do corante (Fig. 5.19) e do xerogel dopado com o mesmo (Fig. 5.21). Como forma de facilitar a visualização dos dados interpretados dos espectros foram elaborados tabelas contendo as atribuições tentativas e os números de onda correspondentes às absorções apresentadas pelas amostras. As atribuições das bandas referentes a rodamina foram realizadas por comparações com os dados obtidos por Baranov e colaboradores e Addel Kerim [58,59] e referentes ao xerogel de sílica por Balayan e colaboradores, Etchepare, Nakamoto e Lazarev [60,61,62].

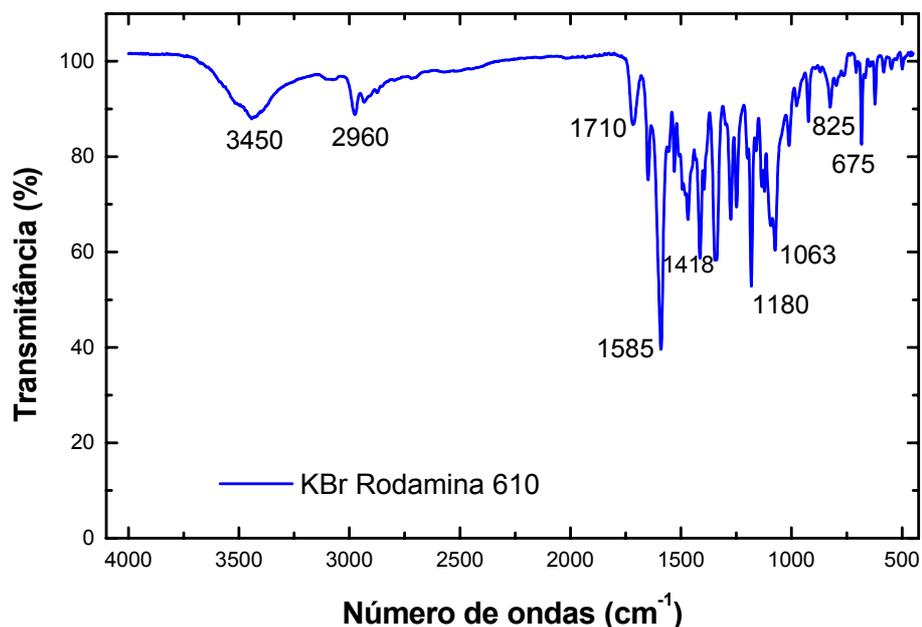


Figura 5.19: Espectro de infravermelho da Rodamina B pura.

Tabela 02: Atribuições tentativas dos grupos funcionais e suas respectivas frequências referentes ao espectro IV do pó de rodamina pura.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional	Observações
3450	O-H (associado)	H unido (banda geralmente larga) Estiramento
2.960	C-H alifáticos	Estiramento
1.710	C=O de ác. carboxílicos	Estiramento
1.580	C=C de aromáticos	Deformação
1.418	CH <sub>2</sub> adjacente a carbonila	Deformação angular.
1336	C-N de aromáticos	Estiramento
1180	C-N de alifáticos	Estiramento
825	R <sub>2</sub> C=CHR	C-H fora do plano (deformação) R = halogênio C-Cl: 800-600
675	-CH=CH-	C-H fora do plano. Deformação

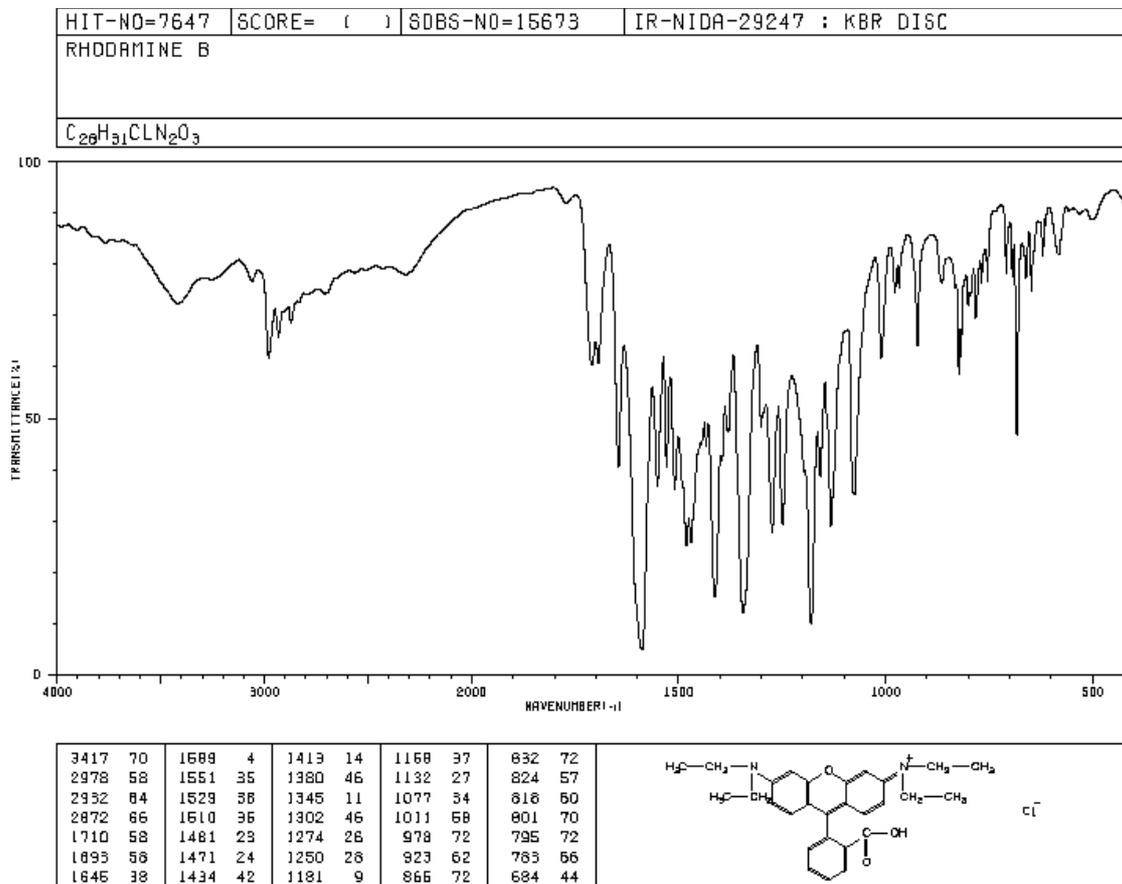


Figura 5.20: Espectro de infravermelho da Rodamina B obtida da literatura.

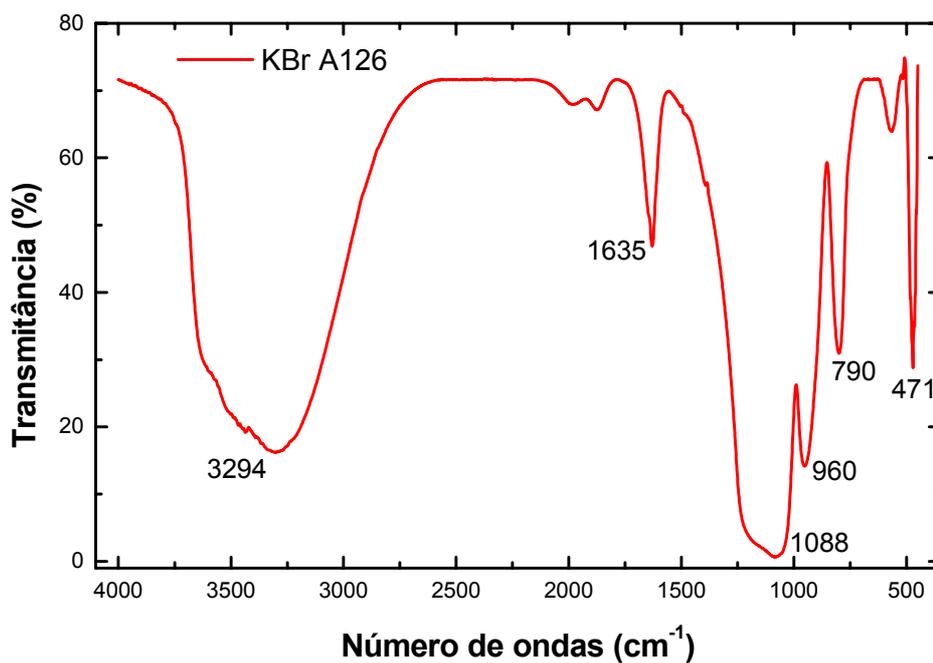


Figura 5.21: Espectro de infravermelho do xerogel de sílica dopado com Rodamina B (A126).

Tabela 03: Atribuições tentativas dos grupos funcionais e suas respectivas frequências referentes ao espectro IV do xerogel de sílica dopado com rodamina.

<i>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Grupo funcional</i>	<i>Observações</i>
3294	O-H (associado)	
1634	O-H	
1088	Si-O, Si-O-Si	Estiramento assimétrico
960	SiO <sup>-</sup>	Estiramento assimétrico
790	SiO <sup>-</sup>	Estiramento simétrico
471	O-Si-O	Deformação

Os espectros apresentam bandas de estiramento e deformação típicos de água nas regiões de 3750-3000 cm<sup>-1</sup> e de 1640 cm<sup>-1</sup>.

O desaparecimento da maioria dos picos no espectro de infravermelho do xerogel dopado com rodamina B se deve ao fato das moléculas do corante ser em número muito menor do que as da matriz sílica fazendo com que a maioria dos modos vibracionais não ocorra. As bandas relacionadas com deformação C-H fora do plano, estiramento C-C aromático quase desaparecem e isso pode estar sendo encoberto pelos estiramentos SiO e SiOSi.

Essas observações explicam que os grupos que estavam ativos na molécula livre da rodamina ficaram inativos devido ao confinamento desta nos poros da matriz de sílica o qual diminuem os modos vibracional e estiramento das transições dessa molécula de rodamina.

## Capítulo 6

---

### 6. Conclusões

Devido à importância das propriedades ópticas dos materiais sólidos de sílica dopada com corante orgânico, o processo sol-gel foi usado para a síntese da matriz de sílica dopado com rodamina B utilizando TEOS como precursor. Os Xerogéis monolíticos puros e dopados foram obtidos através de secagem convencional em temperaturas de 40°C.

A caracterização óptica dos xerogéis puros tratados termicamente em atmosfera de oxigênio possibilitou observar um aumento na absorção UV da matriz em temperaturas de até 200 °C, e nas amostras tratadas em atmosfera de hélio, observou-se que a absorção da matriz aumentava continuamente até a temperatura de 500 °C. Para os xerogéis tratados em fluxo de oxigênio, o aumento da absorção UV está diretamente relacionado com o aumento do número de defeitos na rede que aparecem 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 acima de 250 °C há uma diminuição na absorção UV da matriz, o qual está ligado à eliminação de radicais orgânicos que impediam a formação das ligações de oxigênio na rede (-Si-O-Si-). Com a eliminação desses radicais promoveu-se o aumento das ligações de oxigênio na rede, reduzindo assim, o número de íons O<sup>-</sup> e a absorção UV.

Já no espectro de absorção UV da rodamina B em água foi observado que havia dois picos, um intenso em 525 nm e outro de menor intensidade em 557 nm e nos espectros da rodamina B em etanol, no sol de sílica e no xerogel somente um pico em 557 nm. Isso se dá devido a uma forte agregação das moléculas de rodamina em água (dimerização) conduzindo a uma forte absorção em 525 nm. Entretanto, no caso do corante em etanol, no sol de sílica e no xerogel, ocorre uma monomerização das moléculas de rodamina e

conseqüentemente uma forte banda de absorção é obtida em 557 nm e torna a amostra fluorescente.

Amostras de xerogéis dopados com rodamina em três diferentes concentrações tratadas termicamente em atmosfera de oxigênio e hélio foram estudadas. Um primeiro espectro de absorção contendo as três amostras sem tratamento foi obtido e comprovou-se que a intensidade de absorção aumentava com o aumento da concentração de modo linear nos limites estudados.

Para as amostras, com a mais alta concentração, tratadas em atmosfera de oxigênio, a maior intensidade da banda foi observada na amostra sem tratamento térmico com coeficiente de absorção de aproximadamente  $41 \text{ cm}^{-1}$  e centro de banda em 557nm. Nas temperaturas de 50 e 80 °C não houve mudanças nos centros e se observa apenas uma pequena redução nas suas intensidades. A partir de 120 °C as bandas começaram a se deslocar para menores comprimentos de onda reduzindo concomitantemente seus coeficientes de absorção, indicando a dissociação ou evaporação da rodamina dentro da matriz de sílica até a temperatura em que esta ficou sem cor. Esse comportamento indica que o xerogel dopado com Rodamina B pode ser utilizado como um sensor de temperatura monitorado opticamente no intervalo de ambiente a 400 °C (amostras A123 Fig. 5.7 e A126 Fig 5.9).

O comportamento da evolução das bandas de absorção para a amostra tratada em atmosfera de hélio é similar ao da amostra pura, porém os espectros dos Xerogéis Dopados com Rodamina se deslocam para maiores comprimentos de onda o que indica um aumento ainda maior na quantidade de defeitos na rede.

Para as amostras com menor concentração de rodamina, observa-se comportamento semelhante tanto para as tratadas termicamente em fluxo de hélio quanto para as tratadas em atmosfera de oxigênio. A única diferença foi na intensidade das bandas.

Os espectros de emissão para as amostras tratadas em atmosfera de oxigênio confirmaram os resultados obtidos nos espectros de absorção, o qual a luminescência máxima foi observada nas amostras sem tratamento térmico. Com o aumento da temperatura observa-se que seus centros

luminescentes mudam e há eliminação de  $-\text{CO}_2$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ou outros grupos da família xanteno.

O aumento da concentração de rodamina nos xerogéis provoca um deslocamento no espectro de emissão de 584 nm para 602 nm quando a excitação é feita em 557 nm. Esse fato ocorre devido a re-absorção e re-emissão em comprimentos de onda maiores e intensifica com a concentração do dopante. Além desses processos citados, o aumento da rigidez das moléculas de rodamina confinadas nas matrizes de sílica contribui significativamente para o aumento do deslocamento da banda de emissão. Essa emissão indica a presença majoritária de monômeros os quais apresentam forte luminescência.

Devido à sobreposição dos espectros de absorção e emissão, formando imagens especulares, conclui-se que não há alteração na geometria molecular da rodamina, pois esse corante possui moléculas com alguma rigidez e, portanto, não sofrem grandes alterações com o processo de excitação.

Analisando o efeito da concentração no espectro de emissão, verifica-se que se trata de um processo de transferência radiativa de energia, pois não existe a presença no estado eletrônico fundamental de nenhuma outra espécie absorvendo a energia de excitação.

O ensaio de DSC foi realizado e observado que o xerogel dopado apresenta os mesmos picos endotérmicos e exotérmicos, atribuídos à evaporação de Etanol e água e compostos orgânicos e à oxidação de grupos orgânicos, que os xerogéis puros, não evidenciando nenhum sinal devido à Rodamina, pois esta apresenta concentrações muito inferiores aos compostos orgânicos remanescentes das reações de hidrólise e policondensação..

Do espectro de infravermelho observa-se que a maioria dos picos relacionados com o modo de vibração de estiramento das bandas das moléculas de rodamina, que estavam presentes no espectro do pó do corante puro, não podem ser observadas no espectro do xerogel dopado. Devido ao fato da quantidade de  $\text{SiO}_2$  ser muito superior a da rodamina (esta foi utilizada como dopante), quase todos os modos vibracionais foram diminuídos, ou seja, a rede de sílica mascara os modos vibracionais da rodamina.

### 7 Sugestão para trabalhos futuros

A média do tamanho dos poros em uma rede de sílica é ligeiramente maior do que o volume “steric” das moléculas de rodamina. Conseqüentemente, a literatura assume que a porosidade da amostra é “aberta” com respeito a dopagem utilizando molécula do corante rodamina. Afirma-se ainda, que os poros na rede do xerogel são interconectados, então as moléculas da rodamina podem migrar de um poro para outro facilmente.

Como forma de verificar a teoria, reproduziu-se o seguinte experimento extraído da referência [49]:

Focou-se com energia solar uma pequena área do xerogel por um período máximo de 5 minutos. Verificou-se que a parte focada da amostra estava transparente devido a alta energia da luz e permaneceu sem cor como mostra a figura 7.1



**Fig. 7.1: Amostra do xerogel dopado com rodamina mostrando a “descolorização” de uma pequena área onde foi focado uma alta energia de radiação solar.**

No artigo, a amostra recuperou sua coloração homogênea ficando, por um período de dois dias, na ausência de luz. Segundo *Rao et al* [49], essa observação mostrou que os xerogéis dopados com rodamina tinham porosidade contínua e isso foi demonstrado fazendo as moléculas se moverem dos poros da parte focada para os poros do estado normal causando um “vazio” na região irradiada e em poucos dias na ausência de luz solar, as moléculas de rodamina voltaram para o seu lugar de origem. Assim, neste tipo de xerogel dopado pode ser presumido que o movimento da molécula orgânica

pode ser mais ou menos impedida. Portanto, esse experimento sugere que a porosidade no xerogel dopado com rodamina é contínua ao longo da rede do xerogel, então essas moléculas podem se mover dentro da matriz de sílica.

Entretanto, em nosso experimento, a amostra não voltou a sua coloração homogênea. Esse fato pode estar indicando que a rodamina realmente migrou dos poros, mas não para os intercomunicantes, e sim para “fora” do xerogel, ou seja, naquele ponto, a rodamina evaporou. Essa análise pode se sustentar pelos dados obtidos com os tratamentos térmicos realizados.

Contudo, ainda faltam informações detalhas sobre o que realmente aconteceu e, é exatamente esses pontos, que ficam de sugestão para trabalhos futuros.

Outros estudos que podem ser investigados são os que dizem respeito as figuras 5.7 e 5.9. As curvas referentes as amostras sem tratamento térmico e as tratadas em 50 e 80 °C, apresentam dois picos, um intenso em ~557 nm e outro pico adicional de baixa intensidade no lado de menor comprimento de onda, e para temperaturas maiores, este “ombro” desaparece. Compreender o que está acontecendo pode fornecer resultados interessantes.

Há também a figura 5.12 para ser analisada com mais detalhamento: tentar explicar o motivo das curvas de emissão oscilarem tanto quanto as suas intensidades em diferentes tratamentos térmicos.

## Capítulo 8

---

### 8 Referências Bibliográficas

[1] Sol-Gel Science and Technology ,Proceeding of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels, pag 257, World Scientific, São Carlos (SP), Brasil, 1989.

[2] Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Brinker, C. J., Scherer, G.W., Academic Press, Inc., San Diego, (1990).

[3] BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R. C. & D.P.GAUR, D. P., Metal Alkoxides (academic Press, NY., (1978)

[4] GRAHAM, T., CHEM, J., Soc, 17 (1864) 318-327.

[5] HURD, C. B., Chem. Rev., 22, (1938) 403-422.

[6] KISTLER, S. S. & PHYS, J., Chem., 36 (1932) 52-64.

[7] GREFFCKEN, W. & BERGER, E., German Patent 736 411 (May 1939).

[8] SCHROEDER, H., Thin films, 5 (1968) 87-141.

[9] ROY, R., J. Am. Ceramics Soc., 39, 4, (1956), 145

[10] ROY, R., J. Am. Ceramics Soc., 52, 6, (1964), 344.

[11] DELL, R. M., Reactivity of Solids, eds. J.D.Anderson, M.W.Roberts and F.S.Stone. (Chapman and Hall, N.Y., 1972), pp. 553-566.

[12] WOODHEAD, J. L., Silicates Ind., 37 (1972) 191-194.

- [13] SECRIST, D.R. & MACKENZIE, J.D., *Modern Aspects of the Vitreous State*, 3, 149, (1964).
- [14] PILLA, V.; CATUNDA, T.; DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R.; RUIZ, A., XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço, 2001, 295.
- [15] SCHAEFER, F. P., *Topics in Applied Physics, Dye Lasers*, second ed., 1, Springer, Berlin, 1977.
- [16] REISFELD, R. & JORGEINSEN, C. K., *Struct. Bonding* 49 (1982) 1.
- [17] GVISHI, R.; REISFELD, R. & BURSHTAIN, Z., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 4 (1994), 49.
- [18] GOODSON, T.; LI, W. J.; GHARAVI, A. & YU, L. P., *Adv. Mater.* 9 (1997) 639.
- [19] BUCKEY, A. M. & GREENBLATT, M. J., *J. Chem. Educ.*, v. 71, nº7, p. 599-602, 1994.
- [20] JIRGENSONS, B. & STRAUMANIS, M. E., *Colloids Chemistry*, McMillan Co., New York 1962.
- [21] ILLER, R.K., *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1935; and *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties*, Wiley, N.Y., 1979.
- [22] WEISER, H.B. & MILLIGAN, W.O. in "Advances in Colloids Science", Kraemer, E., Ed.(Interscience, New York, 1942), Vol.1, pp.227-246.
- [23] AELION, A. L & EIRICH, F., *J. Am Chem. Soc.*, 72, 5705 (1950)

- [24] POUXVIEL, J. C.; BOILET, J. P.; BELOEIL, J. C. & LALLEMAND, J. Y., J. Non-Cryst. Solids 89(1987) 345
- [25] ASSINK, R. A. & KAY, B. D., J. Non-Cryst. Solids 99 (1988) 359.
- [26] SCHIMIDT, H.; SCHOLZE, H. & KAISER, A., J. Non-Cryst. Solids 63 (1984) 1.
- [27] POPE J.A. & MACKENZIE D., J. Non-Cryst. Solids 87(1986) 185-198.
- [28] BRINKER, C. J.; KEEFER, K. D.; SCHAEFER, D. W. & ASHLEY, C. S., J. Non-Cryst. Solids 48(1982) 47-64.
- [29] STÖBER, W.; FINK, A. & BOHN, E., J. Colloids and interface Sci., 26 (1968) 62-69.
- [30] TARASEVICH, M., 86 Annual Meeting of the Amer. Cer. Soc. Pittsburgh (Pa), May 2,(1984).
- [31] TARASEVICH,M., Am. Ceram. Bull., 63, 500 (1984).
- [32] KAMYA, K. & YOKO, T., J. Mater Sci. 21 (1986) 842.
- [33] RAMIREZ-DEL-SOLAR, M. & DE LA ROSA-FOX, n., L.Esquivias, and J.Zarzicky, J. Non-Cryst. Solids 121(1990) 40.
- [34] ATIK, M., PhD Thesis, Montpellier University (1990).
- [36] SCHERER, G. W., J. Non-Cryst. Solids, 100, 77 (1988)
- [37] HENCH, L. L. & WILSON, J.Non-Cryst. Solids, 121, 234 (1990)
- [35] Yoldas, B. E., Non-Cryst. Solids 63, 145 (1984).

- [38] ZARZYCKI, J., Sol-Gel Science and Technology ,Proceeding of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels, 100,207 (1988).
- [39] FRICKE, J., J. Non-Cryst. Solids, 95, 1135 (1987)
- [40] HENCH, L. L., Sol-Gel Sílica, Noyes, New Jersey (1998).
- [41] PAJONK, G. M., REPELLIN-LACROIX, M., ABOUARNADASSE, S., CHAOUKI, J. & KLVANA, D., J. Non-Cryst. Solids, 121, 66 (1990).
- [42] MAEDA, M., Laser Dyes, Properties of Organic Compounds for Dye Laser, Academic Press, New York, 1984
- [43] RIÓS, J. M. M., Evolução Temporal da Oscilação em Lasers de Corante Pulsados, Tese de Mestrado, Unicamp (1987).
- [44] SCHAFER, F. P., Topics in Applied Physics, v. 1, Dye Lasers, Springer – Verlas, Berlim, (1973)
- [45] DAHMOUCHE, K, PhD.Thesis, Lyon University, (1993).
- [46] MOORE, W. J., Physical Chemistry, Prentice – Hall, Inc., New Jersey, (1972)
- [47] Bellamy, L. J., *Advances in Infrared Group Frequencies, Infrared Spectra of ComplexMolecules*, Chapman&Hall, New York, Vol. 2, 1980.
- [48] SIGEL, G. H., Treatise on Materials Science and Technology-Glass I:Interaction with Electromagnetic Radiation – Minory Tomozawa, Robert .Doremus, Vol 12,1977.
- [49] RAO, A. P; RAO, A. V., Science and Technology of Advanced Materials 4 (2003) 121–129

[50] DREXHAGE, K. H., in: F.P. Schafaer (Ed.), Dye Lasers, second ed., Springer, Berlin, 1971, Chapter 4.

[51] REISFELD, R. & ZUSMAN, R., Y. Cohen, M. Eyal, Chem. Phys. Lett. 147 (2/3) (1988) 142.

[52] ARBELOA, F. L., GONZALEZ, I. L., OJEDA, P. R. & ARBELOA, I. L., J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 78 (1982) 989.

[53] GREEN, W. H.; LE, K. P.; GREY, J.; AU, T. T.; SAILOR, M. J., White Phosphors from a Silicate-Carboxylate Precursor That Lack Metal Activator Ions, Science, v. 276, p. 1826-1828, 1997.

[54] LIN, J. And BAERNER, K., Materials Letters, v. 46, 86-92, 2000.

[55] FUJII, T.; ISHII, A. & ANPO, M., J. Photochemistry and photobiology, A: Chemistry, 54 (1990), 231-237.

[56] BARROW, G. M., Introduction to molecular spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1962.

[57] SUZUKI, M. W., Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules, Academic Press, New York, 1967.

[58] BARANOW, A. V. & BABAVICH, Y. A., Opt. Spectrosc. (Engng Trans.) 52 (1982), 231.

[59] ADDEL, F. M. & SHOEB, H. A., Z. Phys. Chem. (Leipzig) 251 (1972), 209.

[60] BALAYAN, M.A., BALEKAEV, A.G., LAKLAKYAN, S.A., PILOYAN, A.A., AVETISTYNA, Kh.R., BABAYAN, S.C., KHACHATRYAN, A.G. Preparation and physicochemical properties of silicon dioxide doped with europium oxide. Inorg. Mater. v. 18, n. 1, p. 56-9, 1982.

[61] ETCHEPARE, J. Interprétation des spectres de diffusion Raman de verres de silice binaires. *Spectrochim. Acta.* v. 26A, p. 2147-2154, 1970.

[62] LAZAREV, A.N. *Vibrational spectra and structure of silicates.* New York: Consultants Bureau. 1972.