

LUCAS ALONSO ROCHA

Materiais meso-estruturados luminescentes

Tese de Doutorado nos termos da
Convenção de Co-Tutela com a
Université Paul Sabatier – França
apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para a obtenção
do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro

Orientador Estrangeiro: Prof. Dr. Marc Verelst

Araraquara

2010

FICHA CATALOGRÁFICA

R672m Rocha, Lucas Alonso
 Materiais meso-estruturados luminescentes / Lucas Alonso Rocha. –
Araraquara : [s.n], 2010
 161 f. : il.

 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química ;
Université Paul Sabatier (França)
 Orientador: Sidney José Lima Ribeiro
 Orientador: Marc Verelst

 1. Química inorgânica. 2. Luminescência. 3. Materiais mesoporosos.
I. Título.

DADOS CURRICULARES

Lucas Alonso Rocha

1 DADOS PESSOAIS

1.1 Nascimento: 03 de dezembro de 1981

1.2 Nacionalidade: Brasileiro

1.3 Naturalidade: Franca – SP

1.4 Filiação: Antonio Fernando Rocha e Marcia Alonso Rocha

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Bacharel em Química Industrial. Período 2000 – 2003.

Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca, São Paulo, Brasil.

2.2 Licenciado em Química. Período 2001 – 2004.

Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca, São Paulo, Brasil.

2.3 Mestrado em Ciências. Período 2004 – 2006.

Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca, São Paulo, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Nassar

2.4 Doutorado em Química nos termos da convenção de Co-Tutela com a Université Paul Sabatier, UPS – Toulouse/França e a Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP – Araraquara/Brasil. Período 2006 – 2010.

Orientador: Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro

Orientador Estrangeiro: Prof. Dr. Marc Verelst

3 TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

3.1 LIMA, O. J. de; PAPACIDERO, A. T.; ROCHA, L. A.; SACCO, H. C.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; BUENO, L. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J.L. Sol-gel entrapped cobalt complex. **Materials Characterization**, v. 50, p. 101-108, 2003.

- 3.2** ROCHA, L. A.; CIUFFI, K. J.; SACCO, H. C.; NASSAR, E. J. Influence on deposition speed and stirring type in the obtention of titania films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 85, p. 245-250, 2004.
- 3.3** NASSAR, E. J.; AVILA, L. R.; PEREIRA, P. F.; LIMA, O. J. de; ROCHA, L. A.; MELLO, C.; CIUFFI, K. J.; CARLOS, L. D. Óxido misto de itrio-alumínio dopado com Eu(III). **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 238-243, 2005.
- 3.4** ROCHA, L. A.; CIUFFI, K. J.; AVILA, L. R.; CAETANO, B. L.; MOLINA, E. F.; SACCO, H. C.; NASSAR, E. J.; CALEFI, P. S. Europium incorporated into titanium oxide by the sol-gel method. **Materials Research**, v. 8, n. 3, p. 361-364, 2005.
- 3.5** MAMEDE, L. C.; CAETANO, B. L.; ROCHA, L. A.; MOLINA, E. F.; CESTARI, A.; KFOURI, C. R.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S.; MELLO, C.; CUNHA, W. R.; NASSAR, E. J. Comportamento térmico de alguns fármacos e medicamentos. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 27, n. 2, p. 151-155, 2006.
- 3.6** CAETANO, B. L.; ROCHA, L. A.; MOLINA, E. F.; ROCHA, Z. N.; RICCI, G. P.; CALEFI, P. S.; LIMA, O. J. de; MELLO, C.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J. Cobalt aluminum silicate complexes prepared by the on-hydrolytic sol gel route and their catalytic activity in hydrocarbon oxidation. **Applied Catalysis. A, General**, v. 311, p. 122-134, 2006.
- 3.7** PAPACIDERO, A. T.; ROCHA, L. A.; CIUFFI, K. J.; MELLO, C.; SACCO, H. C.; NASSAR, E. J.; MOLINA, E. F.; CAETANO, B. L.; NAKAGAKY, S.; MARTINELLI, Y. Preparation and characterization of spherical silica-porphyrin catalysts obtained by the sol-gel methodology. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 275, p. 27-35, 2006.
- 3.8** PEREIRA, P. F.; CAIUT, J. M. A.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y.; CIUFFI, K. J.; ROCHA, L. A.; MOLINA, E. F.; NASSAR, E. J. Microwave synthesis of YAG:Eu by sol-gel methodology. **Journal of Luminescence**, v. 126, p. 378-382, 2007.

- 3.9** CIUFFI, K. J.; NASSAR, E. J.; ROCHA, L. A.; ROCHA, Z. N.; NAKAGAKY, S.; MATA, G.; TRUJILLANO, R.; VICENTE, M. A.; KORILI, S. A.; GIL, A. Preparation and characterization of new Ni-aluminosilicate catalysts and their performance in the epoxidation of (Z)-cyclooctene. **Applied Catalysis. A, General**, v. 319, p. 153-162, 2007.
- 3.10** ROCHA, L. A.; MOLINA, E. F.; CIUFFI, K. J.; NASSAR, E. J. Eu (III) as probe in titania thin films: temperature effect. **Materials Chemistry & Physics**, v. 101, p. 238-241, 2007.
- 3.11** CAIUT, J. M. A.; ROCHA, L. A.; SIGOLI, F. A.; MESSADDEQ, Y.; Dexpert-Ghys, J.; Ribeiro, S. J. L. Aluminoxane-epoxi-siloxane hybrids waveguides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 4795-4799, 2008.
- 3.12** LIMA, M. S. A.; ROCHA, L. A.; MOLINA, E. F.; CAETANO, B. L.; MARCAL, L.; MELLO, C.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S.; NASSAR, E. J. Thermoanalysis of soybean oil extracted by two methods. **Química Nova**, v. 31, p. 527-529, 2008.
- 3.13** ROCHA, L. A.; CAIUT, J. M. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; MARTINES, M. A. U.; FREIRIA, J. do C.; Dexpert-Ghys, J.; Verelst, M. Non-leachable highly luminescent ordered mesoporous SiO₂ spherical particles. **Nanotechnology**, v. 21, p. 155603-155609, 2010.

4. PARTICIPAÇÃO EM BANCAS EXAMINADORAS

CIUFFI, K. J.; VERZOLA, M. A.; ROCHA, L. A. Participação em banca de Liziane Marçal da Silva. Síntese e caracterização de fase estacionária, pelo processo sol-gel, com perspectivas para o tratamento de efluentes contendo íons cromo ou solventes organoclorados. 2008. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade de Franca.

5. NÚMERO DE TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

5.1 Congresso Nacional: 51 trabalhos

5.2 Congresso Internacional: 9 trabalhos

LUCAS ALONSO ROCHA

Tese de Doutorado nos termos da
Convenção de Co-Tutela com a
Université Paul Sabatier - França,
apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutor em Química.

Araraquara, 12 de abril de 2010.

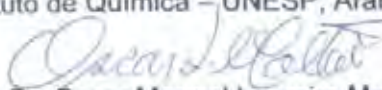
BANCA EXAMINADORA

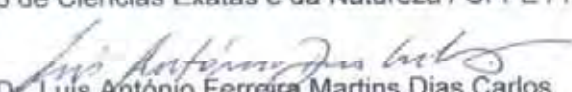

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Marc Verelst (Orientador)
Université Paul Sabatier / França




Prof. Dr. Younes Messaddeq (Relator)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

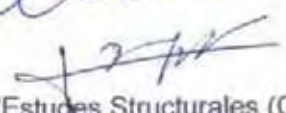

Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta
Centro de Ciências Exatas e da Natureza / UFPE / Recife


Prof. Dr. Luis António Ferreira Martins Dias Carlos
Universidade de Aveiro / Portugal

Profª Drª Marie-Joëlle Menu
Université Paul Sabatier / França



Drª Jeannette Dexpert-Ghys
Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) - CNRS /
Toulouse - França



DEDICO este trabalho aos meus pais, Antonio e Marcia, aos meus irmãos, Rafael e Nahara, e a minha esposa Janaina.

Precisaria de muitas linhas e páginas para expressar minha gratidão. Muito obrigado!

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Sidney José Lima Ribeiro pela orientação, paciência e confiança, as oportunidades proporcionadas, os conhecimentos transmitidos e pela amizade construída nestes anos de convivência.

Ao Professor Dr. Marc Vereslt e à Dra. Jeannette Dexpert-Ghys pela orientação, amizade e auxílio sempre presente durante meu trabalho no CEMES.

Aos Professores Dr. Younés Messaddeq e Dr. Marco A. U. Martines, pelo auxílio, confiança e incentivo.

Ao Dr. Pier Francesco Fazzini, pelo auxílio nos microscópios.

Aos funcionários e professores do Instituto de Química de Araraquara, e em especial do Departamento de Química Geral e Inorgânica e Departamento de Físico-Química que deram suporte para a realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Fotônicos e do grupo NanoMat (CEMES) pela amizade, cooperação e auxílio sempre presente.

Aos Professores Dr. Eduardo José Nassar e Dra. Katia Jorge Ciuffi, pelo apoio e auxílio.

Aos amigos Mauricio Caiut, pelo auxílio, colaboração e companheirismo tanto no Brasil quanto na França.

Aos amigos Helton, Flávia, Daniel, Flávia, Vinícius, Ana, Adriano (Zorba), Pedro (João), Paulo (Piolho), Danilo, Daniel, Eduardo (Tatu) e Bruno, pelo companheirismo.

Aos meus pais, pelo incentivo, amor, orgulho e valor dado ao meu trabalho. Se hoje defendendo esta tese é porque vocês acreditaram em mim e sempre me apoiaram.

Aos meus irmãos, pelas alegrias e aventuras compartilhadas.

À minha esposa Janaina, pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho, pelo amor, dedicação, PACIÊNCIA. Obrigado por me acompanhar nessas aventuras.

À Deus, pela inspiração, força, alegria e saúde.

À CAPES e ao CNPq pela bolsa concedida no início do doutorado.

À FAPESP pela bolsa de doutorado e apoio durante este trabalho.

Ao programa de cooperação entre o Brasil e a França – CAPES-COFECUB, pela bolsa de estágio e apoio na França.

Resumo

Partículas esféricas de sílica mesoporosa foram obtidas a partir da síntese “template” pelo processo de pirólise de aerossol. O processo foi otimizado para a obtenção de materiais mesoporosos sem resíduos orgânicos e preparados em uma única etapa, eliminando assim, a longa etapa de remoção do surfactante na metodologia tradicional (tratamento térmico ou extração soxhlet, podendo durar dezenas de horas). A otimização do processo de pirólise de aerossol proposta nesta tese reduziu este tempo para apenas alguns minutos. Os materiais apresentaram uma área superficial (BET) de até $1028 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, com volume de poros (BJH) de $0,58 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Os difratogramas de raios-X indicaram um alto grau de organização com um arranjo hexagonal de poros, confirmado também pela microscopia eletrônica de transmissão. Além disto, bandas características de grupos orgânicos não foram observadas nos espectros de absorção na região do infra-vermelho para as amostras obtidas acima de 600°C . Amostras dopadas com íons Eu^{3+} também foram preparadas durante a tese. A análise por espectroscopia de luminescência, para íons Eu^{3+} , indicou que o íon está encapsulado nos canais mesoporosos sem prévia modificação química da matriz. Posteriormente, moléculas de 1,10-Fenantrolina foram coordenadas ao íon Eu^{3+} aumentando a faixa espectral de excitação do íon (efeito antena). Além disto, partículas luminescentes também foram obtidas pela incorporação do complexo $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ou rodamina-B nos poros das matrizes. Finalmente, testes de recobrimento (core shell, SiO_2 mesoporoso- SiO_2) das partículas luminescentes foram realizados e os resultados indicaram que independentemente da espessura obtida pelo processo de recobrimento, o grau de organização dos poros e a fotoluminescência não sofreram alterações.

Palavras-chave: Sílica mesoporosa. Pirólise de aerossol. Luminescência.

Abstract

Spherical mesoporous silica particles were obtained using the template synthesis by spray pyrolysis process. The process was optimized for the preparation of the mesoporous materials in one-pot route without organic residues, eliminating thus, the long process of removal of the surfactant, usually used in the available methods (heat treatment or soxhlet extraction, which require several hours or days). The one-pot route proposed in this thesis reduced the extraction process to only a several minutes. These materials presented a surface area value (BET) of $1028\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ and pore volume (BJH) was $0,58\text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. The X-ray diffraction patterns and the transmission electronic micrographs show an ordered typical $p6mm$ 2D hexagonal mesostructure. Characteristics bands of organic groups were not observed in the infra-red absorption spectra for the samples obtained at 600°C . Moreover, SiO_2 mesoporous doped with Eu^{3+} ions were also prepared. Luminescence data suggest that the Eu^{3+} ions were successful encapsulated into the channels of mesoporous silica without any preliminary chemical modification of the matrix. Moreover, extra ligands such as 1,10-Phenanthroline can be further coordinated, increasing the spectral range excitation (antenna effect). Furthermore, luminescent particles were also prepared by the wet impregnation of $\text{Eu}(\text{fod})_3$ complex and rhodamine-B molecules. Finally, tests of coating (core shell, SiO_2 mesoporous- SiO_2) of luminescent particles had been carried through and the The results obtained show spherical shape and the observation of a highly ordered hexagonal array of mesochannels further confirms the 2D hexagonal $p6m$ structure. Luminescence results reveal that rhodamine-B has been successfully encapsulated into the channels of mesoporous particles. Silica coating has been observed in TEM measurements.

Keywords: Mesoporous silica. Spray pyrolysis. Luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.1 Estrutura química do benzoato de colesterilo (esquerda) e imagem ilustrando o líquido opaco observado por Otto Lehmann	24
Figura 1.1.2 Ilustração esquemática dos estados sólido, cristal líquido e líquido	25
Figura 1.1.3 Exemplo de cristal líquido termotrópico calamítico	26
Figura 1.1.4 Exemplo de cristal líquido termotrópico discótico	27
Figura 1.1.5 Comportamento micelar em a) esfera, b) cilíndrica, c) bi camada, d) reversa, e) bicontínua e f) lipossoma	30
Figura 1.1.6 a) Esquema dos tipos de interação presentes entre as moléculas do tensoativo e b) morfologia da molécula de surfactante resultante do balanço das forças de repulsão-atração	31
Figura 1.1.7 Representação esquemática do arranjo dos agregados supramoleculares em função do parâmetro de empilhamento ρ	32
Figura 1.1.8 Representação esquemática de diferentes estruturas de copolímeros: (A) copolímero randômico, (B) copolímero dibloco, (C) copolímero tribloco, (D) copolímero enxertado e (E) copolímero estrela	33

Figura 1.1.9 Representação esquemática das estruturas de agregação formadas por copolímeros em bloco em solução: (A) unímero* de copolímero, (B) micela esférica em um solvente seletivo para os blocos terminais, (C) micela esférica em um solvente seletivo para os blocos intermediários, (D) formação de rede em um solvente seletivo para blocos intermediários, (E) arranjo hexagonal de micelas cilíndricas, (F) estrutura lamelar.¹⁰ *A literatura refere-se às moléculas de tensoativo sob a forma livre, isto é, não associadas sob a forma de micelas como monômeros. Como o tensoativo em estudo é um copolímero, decidiu-se denominá-los unímeros, para evitar ambigüidade na nomenclatura

34

Figura 1.1.10 Fórmula estrutural do P-123

35

Figura 1.2.1 Exemplos de materiais micro, meso e macroporoso mostrando o tamanho e a distribuição de poros

38

Figura 1.2.2 Micrografias eletrônicas de varredura de algumas diatomáceas

39

Figura 1.2.3 a) Estrutura química da pironina e oxonina; b) Ilustração da rede cristalina da zeólita L; c) micrografia eletrônica de varredura da zeólita L; d) foto via microscopia confocal das zeólitas depois da excitação da Py^+ em 470-490 nm e e) foto via microscopia confocal das zeólitas depois da excitação da Ox^+ em 545-580nm

42

Figura 1.2.4 a) imagem de microscopia óptica do material sob radiação UV, b) sítio de coordenação do Eu2, c) sítio de coordenação do Eu1, Elementos: C: cinza, H: cinza claro, N: azul, Eu: verde e O: vermelho, d) Espectro de emissão a 12K e a 300K (λ_{exc} : 350 nm) do íon Eu^{3+} encapsulado na matriz, e) variação da intensidade da transição $^5D_0 - ^7F_0$ do Eu2 a partir de valores alto (pH: 7,5) e baixo (pH: 5,0) de pH, a figura inserida mostra a variação linear da intensidade em função do pH, e f) variação do tempo da intensidade em função da mudança de pH a partir de 5,0 até 7,5 (medidas feitas com eletrodo de vidro)

43

Figura 1.2.5	a) microscopia óptica da matriz dopada com Eu^{3+} sob radiação UV, b) sítios ocupados pelo íon Eu^{3+} com 8 e 9 coordenações, c) estrutura da matriz, onde Eu: azul, O: vermelho, C: cinza, F: verde e H: amarelo, d) moléculas do espaçador 4,4'(hexafluoro isopropilideno)bis(ácido benzóico) e e) variação do sinal da fluorescência em 619 nm em função da concentração de etanol na atmosfera, onde a diminuição da intensidade do sinal representa a saturação de etanol	44
Figura 1.2.6	Estruturas dos materiais mesoporosos: a) MCM-41 (hexagonal 2D, grupo espacial $p6mm$), b) MCM-48 (cúbico, grupo espacial $la3d$) e c) MCM-50 (lamelar, grupo espacial $p2$)	46
Figura 1.2.7	Representação esquemática do processo de formação da sílica mesoporosa	48
Figura 1.2.8	Representação esquemática dos mecanismos: a) rota LCT e b) rota cooperativa	50
Figura 1.2.9	Classificação geral das diferentes famílias de materiais mesoporosos, onde S representa o surfactante, I a fase inorgânica, X e M o ânion e o cátion (contra-íons do surfactante)	52
Figura 1.2.10	Microscopia eletrônica de varredura das amostras de sílica mesoporosas com diferentes morfologias	54
Figura 1.3.1	Ilustração do processo Sol-Gel	56
Figura 1.3.2	Ilustração do processo Sol-Gel	58
Figura 1.3.3	Mecanismo de catálise ácida	59
Figura 1.3.4	Mecanismo de catálise alcalina	60
Figura 1.3.5	Fotografias da fonte ultrasônica em função da velocidade da pastilha com água como o solvente. Para melhorar o contraste, usaram-se os negativos da foto: (a) 0,5, (b) 1, (c) 2, (d) 4, (e) 8, e (f) 16 ms. Cada fotografia apresenta aproximadamente 15x15cm	62

- Figura 1.3.6** Representação esquemática do sistema de pirólise de aerossol 63
- Figura 1.3.7** Processo de formação da partícula, adaptado da referência 64
- Figura 1.3.8** Nanopartículas obtidas por pirólise de aerossol: a) nanocompositos de Silica/titânia, b) partícula de titânia (bruquita) recoberta com sílica e regiões de óxido de cobalto na superfície, c) partícula de titania e cobalto contendo esferas de sílica em seu interior e d) foto via microscopia confocal das células macrófagas BV2 de um camundongo contendo microesferas com rodamina adsorvidas 65
- Figura 1.3.9** Formação de titânia macroporosas utilizando partículas coloidais como moldes (esquerda); Microscopia eletrônica de varredura da partícula de titania (direita) 66
- Figura 1.3.10** a) diagramas de SAXS das partículas obtidas a 350°C, e micrografias eletrônicas de transmissão das partículas obtidas a partir de soluções precursoras ricas em etanol: b) global, c) direções (001) e d) direções (100) 67
- Figura 1.3.11** Micrografia eletrônica de transmissão das partículas calcinadas de sílica mesoporosas sintetizadas na presença de dois surfactantes 67
- Figura 1.3.12** a) Micrografia eletrônica de varredura da matriz mesoporosa de titania, b) difratogramas de raios-X das matrizes em função da temperatura de tratamento térmico e c) espectros de emissão (λ_{exc} : 330 nm) das matrizes dopadas com diferentes concentrações de Eu^{3+} e Sm^{3+} 68

Figura 1.3.13 a) Espectros de emissão (λ_{exc} : 330 nm) da matriz contendo diferentes concentrações de $[Eu(Phen)_4]^{3+}$ e $[Tb(Phen)_4]^{3+}$, b) imagem das matrizes de sílica mesoporosas, c) difratograma de raios-x da amostra de sílica contendo Fe_3O_4 e d) curvas de magnetização em temperatura ambiente da amostra de sílica contendo Fe_3O_4 69

Figura 1.4.1 Representação esquemática e ordem da magnitude dos efeitos de interações intra-atômica e de campo cristalino agindo sobre uma configuração $4f^N$ 73

Figura 1.4.2 a) espectro de emissão do $Ca_5(PO_4)_3(Cl,F):Sb^{3+}, Mn^{2+}$ usado em lâmpadas fluorescentes; b) espectro de emissão do $LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$, linha pontilhada, e para o $Y_2O_3:Eu^{3+}$, linha tracejada, adaptado. A curva colorida representa a sensibilidade relativa do olho humano para as diferentes cores do espectro visível 74

Figura 1.4.3 Primeiros níveis energéticos da configuração $4f^6$ do íon Eu^{3+} 75

Figura 1.4.4 Representação esquemática do efeito antena de um ligante orgânico e um íon metálico TR emissor. CI: conversão interna, CIS: Sistema de conversão intramolecular, TE: Transferência de energia. Abs: Absorção. FL: Fluorescência. Fosf: Fosforescência 79

Figura 1.4.5 Estrutura química a) anel xanteno e b) rodamina, adaptado 80

Figura 1.4.6 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 e b) Espectro resultante, adaptado 81

Figura 3.1 Estrutura química do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) 83

Figura 3.2 Estrutura química do copolímero polioxietileno-polioxipropileno-polioxietileno (Pluronic F-68) 84

Figura 3.3 Estrutura química da 1,10-Fenantrolina	85
Figura 3.4 Estrutura química do complexo Eu(fod) ₃	86
Figura 3.5 Estrutura química da rodamina-B	86
Figura 4.1.1 Difração de raios-X de materiais mesoporosos com arranjos de poros: a) hexagonal, b) cúbico, e c) lamelar	89
Figura 4.2 Representação esquemática da estrutura dos materiais mesoporosos hexagonais	90
Figura 4.1.3 Difractogramas de raios-X das amostras obtidas em diferentes temperaturas	91
Figura 4.1.4 Micrografia da amostra sintetizada a 500°C com estrutura hexagonal na direção paralela ao eixo dos poros	92
Figura 4.1.5 Micrografia da amostra sintetizada a 500°C com estrutura hexagonal na direção perpendicular ao eixo dos poros	93
Figura 4.1.6 Curva de distribuição de tamanho de partículas obtida a partir da imagem de MEV da amostra sintetizada a 500°C (inserida). A linha tracejada mostra um ajuste tentativo obtido com uma função de distribuição do tipo log-normal usualmente observada em distribuições de tamanhos de partículas	93
Figura 4.1.7 Espectros de infravermelho das amostras obtidas em diferentes temperaturas	94
Figura 4.1.8 Difractogramas de raios-X das amostras obtidas em diferentes temperaturas	96
Figura 4.1.9 Micrografia da amostra sintetizada a 700°C com estrutura hexagonal na direção paralela ao eixo dos poros	97
Figura 4.1.10 Micrografia da amostra sintetizada a 700°C com estrutura hexagonal na direção perpendicular ao eixo dos poros	97

Figura 4.1.11 Curva de distribuição de tamanho de partículas obtida a partir da imagem de MEV da amostra sintetizada a 700°C (inserida). A linha tracejada mostra um ajuste tentativo obtido com uma função de distribuição do tipo log-normal usualmente observada em distribuições de tamanhos de partículas	98
Figura 4.1.12 Espectros de infravermelho das amostras obtidas em diferentes temperaturas na razão molar CTAB : TEOS : H ₂ O : Etanol (0,16 : 1 : 80 : 7, respectivamente)	99
Figura 4.1.13 Termogravimetria das amostras obtidas em diferentes temperaturas	100
Figura 4.1.14: Espectro de RMN para o núcleo de ²⁹ Si das amostras obtidas em diferentes temperaturas	102
Figura 4.1.15 Deconvolução dos espectros de RMN para o núcleo de ²⁹ Si das amostras obtidas em diferentes temperaturas	103
Figura 4.1.16 Espectro de RMN para o núcleo de ²⁹ Si para as amostras obtidas pelos processos: a) convencional, tratada à 600°C durante 5h e b) pirólise de aerossol obtida à 600°C	104
Figura 4.1.17 Difratoograma de raios-X da amostra obtida à 700°C	106
Figura 4.1.18 Micrografia da amostra sintetizada a 500°C com estrutura hexagonal na direção paralela ao eixo dos poros	107
Figura 4.1.19 Curva de distribuição de tamanho de partículas obtida a partir da imagem de MEV da amostra sintetizada a 700°C (inserida). A linha tracejada mostra um ajuste tentativo obtido com uma função de distribuição do tipo log-normal usualmente observada em distribuições de tamanhos de partículas	107
Figura 4.1.20 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para a matriz	108
Figura 4.1.21 Espectro de infravermelho da amostras obtida à 700°C	109

Figura 4.1.22 Termogravimetria da amostra obtida à 700°C	109
Figura 4.2.1 Difrátogramas de raios-X das amostras contendo diferentes concentrações de európio	111
Figura 4.2.2 Micrografia da amostra sintetizada a 700°C contendo 2% de Eu^{3+} com estrutura hexagonal na direção paralela ao eixo dos poros	112
Figura 4.2.3 Micrografia da amostra sintetizada a 700°C contendo 5% de Eu^{3+} com estrutura hexagonal na direção paralela ao eixo dos poros	113
Figura 4.2.4 Micrografia da amostra sintetizada a 700°C contendo 2% de Eu^{3+} com estrutura hexagonal na direção perpendicular ao eixo dos poros	113
Figura 4.2.5 Micrografia da amostra sintetizada a 700°C contendo 5% de Eu^{3+} com estrutura hexagonal na direção perpendicular ao eixo dos poros	114
Figura 4.2.6 Micrografias das amostras sintetizada a 700°C contendo 2% (direita) e 5% de európio (esquerda)	114
Figura 4.2.7 Espectros de infravermelho das amostras contendo diferentes concentrações de európio	115
Figura 4.2.8 Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em.}} = 612 \text{ nm}$) do íon Eu^{3+} em diferentes concentrações incorporado na sílica mesoporosa	116
Figura 4.2.9 Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc.}} = 394 \text{ nm}$) do íon Eu^{3+} em diferentes concentrações incorporado na sílica mesoporosa	116
Figura 4.2.10 Curva de decaimento para a luminescência do íon Eu^{3+} na matriz dopada com 2%	117
Figura 4.2.11 Diagrama de níveis de energia da configuração $4f^6$ do íon európio	118
Figura 4.2.12 Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$) do íon Eu^{3+} na matriz de sílica mesoporosa e no complexo $\text{Eu}^{3+}:(\text{Phen})_n$ em diferentes concentrações	122

- Figura 4.2.13** Espectros de emissão ($\lambda_{exc.} = 275$ e 394 nm) do íon Eu^{3+} e do complexo $Eu^{3+}:(Fen)_n$ incorporado na matriz: a) 2% e b) 5% de európio 123
- Figura 4.2.14** Curvas de decaimento para a luminescência do íon Eu^{3+} nas matrizes. A figura (a) ilustra o decaimento na função $\ln(I)$ vs tempo (ms), os espectros foram adquiridos por emissão em 610 nm e excitação em 275 nm 124
- Figura 4.2.15** Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 610$ nm) do íon Eu^{3+} para as diferentes matrizes 125
- Figura 4.2.16** Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 275$ nm) do íon Eu^{3+} as diferentes matrizes 126
- Figura 4.2.17** Espectro de emissão do $Eu(fod)_3$ encapsulado em uma matriz de sílica mesoporosa lamelar 127
- Figura 4.2.18** Curvas de decaimento para a luminescência do íon Eu^{3+} nas matrizes. A figura (a) ilustra o decaimento na função $\ln(I)$ vs tempo (ms), os espectros foram adquiridos por emissão em 610 nm e excitação em 275 nm 127
- Figura 4.3.1** Difractogramas de raios-X das amostras obtidas utilizando o CTAB como agente direcionador de estruturas contendo rodamina-B com e sem recobrimento 129
- Figura 4.3.2** Difractogramas de raios-X das amostras obtidas utilizando o Pluronic F-68 como agente direcionador de estruturas contendo rodamina-B com e sem recobrimento 130
- Figura 4.3.3** Micrografias das amostras obtidas utilizando diferentes agentes direcionadores com e sem recobrimento: a) CTAB sem recobrimento, b) CTAB com recobrimento (1h), c) Pluronic F-68 sem recobrimento e d) Pluronic F-68 com recobrimento (1h) 131

Figura 4.3.4 Micrografias das amostras obtidas utilizando o CTAB como agente direcionador de estruturas após o recobrimento: a) 30 min., b) 1 hora e c) 2 horas de reação 133

Figura 4.3.5 Micrografias das amostras obtidas utilizando o Pluronic F-68 como agente direcionador de estruturas após o recobrimento: a) 30 min., b) 1 hora e c) 2 horas de reação 134

Figura 4.3.6 Termogravimetria dos materiais obtidos a partir do CTAB com e sem recobrimento 136

Figura 4.3.7 Termogravimetria dos materiais obtidos a partir do Pluronic F-68 com e sem recobrimento 136

Figura 4.3.8 Espectros de luminescência da rodamina-B incorporada na sílica mesoporosa (preparada com o CTAB); a) Espectro de excitação (λ_{em} : 580 nm), e b) Espectro de emissão (λ_{exc} : 555 nm) 138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1.1	Características estruturais de algumas classes de surfactantes	29
Tabela 4.1.1	Distâncias interplanares $d(hkl)$ e parâmetro de célula unitária (a_0) das amostras sintetizadas com razão molar CTAB : TEOS : H ₂ O : Etanol (0,16 : 1 : 40 : 30 respectivamente) em função da temperatura	91
Tabela 4.1.2	Distâncias interplanares $d(hkl)$ e parâmetro de célula unitária (a_0) das amostras obtidas em diferentes temperaturas	96
Tabela 4.1.3	Resultados obtidos das medidas de adsorção de N ₂ , que mostram valores da área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro de poros (D_p) das amostras	100
Tabela 4.1.4	Resultados das porcentagens dos sinais Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 para as amostras obtidas em diferentes temperaturas	104
Tabela 4.2.1	Resultados obtidos das medidas de adsorção de N ₂ , que mostram as diferenças nos valores da área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro de poros (D_p) das amostras	112
Tabela 4.2.2	Parâmetros de emissão do íon Eu^{3+}	120
Tabela 4.2.3	Parâmetros de emissão do íon Eu^3	124
Tabela 4.2.4	Parâmetros de emissão do íon Eu^{3+} obtidos para as diferentes das amostras	128
Tabela 4.3.1	Distâncias interplanares $d(hkl)$ e parâmetro de célula unitária (a_0) das amostras com e sem recobrimento	130
Tabela 4.3.2	Efeito do tempo de reação nas espessuras do recobrimento de sílica	132
Tabela 4.3.3	Resultados de obtidos para a concentração de rodamina-B nas matrizes	139

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 SURFACTANTES – AUTO ORGANIZAÇÃO EM SOLUÇÃO	23
1.1.1 Histórico	23
1.1.2 Cristal Líquido	24
1.1.3 Classificação dos Cristais Líquidos	25
1.1.4 Copolímeros em Bloco	33
1.1.5 Aplicações	36
1.2 MATERIAIS MESOPOROSOS	37
1.2.1 Zeólitas	40
1.2.2 Materiais Mesoporosos	45
1.2.3 Síntese e Mecanismo de formação	46
1.3 METODOLOGIA SOL-GEL E PIROLISE DE AEROSSOL	55
1.3.1 O Processo Sol-Gel	55
1.3.2 Pirólise de Aerossol	61
1.4 MATERIAIS MESOPOROSOS E PROPRIEDADES ÓPTICAS	69
1.4.1 Lantanídeos	70
1.4.2 Corantes Luminescentes	80
2 OBJETIVOS	82
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	83
3.1 Preparação de sílica mesoporosa via metodologia “template” pelo processo de pirólise de aerossol	83
3.2 Preparação da sílica mesoporosa contendo Eu^{3+} via metodologia de pirólise de aerossol	84
3.3 Preparação do complexo $\text{Eu}^{3+}:(\text{Phen})_n$ dentro da estrutura mesoporosa	84
3.4 Incorporação do complexo $\text{Eu}(\text{fod})_3$ e 1,10-Fenantrolina na sílica mesoporosa	85

3.5	Preparação da sílica mesoporosa contendo rodamina-B	86
3.6	Síntese do recobrimento das matrizes contendo rodamina-B	86
3.7	Métodos de caracterização	87
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
4.1	SÍLICA MESOPOROSA	89
4.1.1	Sílica mesoporosa preparada com CTAB	90
4.1.2	Sílica mesoporosa preparada com Pluronic F-68	106
4.2	SÍLICA MESOPOROSA PREPARADA COM CTAB DOPADA COM Eu^{3+}	111
4.2.1	Incorporação do complexo $\text{Eu}^{3+}:(\text{Phen})_n$ nos sistemas mesoporosos	121
4.2.2	Sílica mesoporosa preparada com CTAB dopada com $\text{Eu}(\text{fod})_3$ e 1,10-Fenantrolina como ligante adicional	125
4.3	SÍLICA MESOPOROSA DOPADA COM RODAMINA-B	129
5	CONCLUSÕES	141
6	PERSPECTIVAS	143
	REFERÊNCIAS	144

1. Introdução

1.1 Surfactantes – Auto organização em solução

1.1.1 Histórico

Uma etapa importante no processo mecanismo de formação de materiais mesoporosos com um arranjo periódico de poros cilíndricos que serão estudados nesta tese é a formação de uma mesofase pelo surfactante em solução. Neste processo, as moléculas do surfactante organizam-se em agregados micelares cilíndricos que por sua vez organizam-se periodicamente em um arranjo hexagonal bidimensional. Em seguida, os grupamentos silanóis precipitam-se em torno destes cilindros confinando o surfactante no seu interior e formando uma mesofase orgânico-inorgânica. Posteriormente, a remoção do surfactante através de um tratamento térmico adequado leva a formação dos poros cilíndricos ordenados.¹

Após a primeira síntese de sílica mesoporosa utilizando-se surfactante catiônico e sílica, uma grande variedade de cristais líquidos e surfactantes, incluindo aminas, surfactantes não-iônicos ou copolímeros, assim como várias composições inorgânicas foram exploradas.¹

Os cristais líquidos apresentam muitas aplicações práticas interessantes como: painéis de leitura de aparelhos eletrônicos, calculadoras de bolso, relógios de pulso, termômetros domésticos entre outras aplicações. A descoberta do primeiro cristal líquido deve-se a Friedrich Reinitzer em 1888,^{2,3} um botânico austríaco que observou a existência de dois pontos de fusão (145,5 e 178,5°C) no benzoato de colesterilo, figura 1.1.1, quando estudava as propriedades químicas de vários derivados do colesterol da cenoura.³ Entre o sólido e o líquido límpido, havia uma fase líquida turva. O componente mudava a certa temperatura do estado cristalino para um estado líquido opaco, e quando se aumentava novamente a temperatura, o material mudava mais uma vez para um líquido transparente. Observou-se que esta mudança de fase era algo reprodutível com o aumento e diminuição da temperatura.

Reinitzer enviou algumas amostras a Otto Lehmann, físico alemão, que as estudou com um microscópio equipado com um polarizador e um controlador de temperatura. Lehmann verificou que a fase em que o líquido era opaco, a substância era um líquido homogêneo, mas, que o seu comportamento na presença de uma luz

polarizada era igual ao comportamento de um cristal, figura 1.1.1. Esta é a origem da denominação "Cristal Líquido".⁴

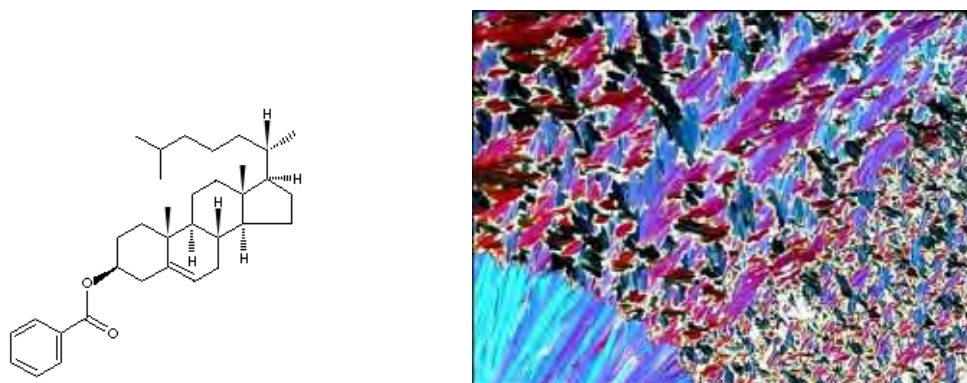


Figura 1.1.1: Estrutura química do benzoato de colesterilo (esquerda) e imagem ilustrando o líquido opaco observado por Otto Lehmann.⁴

Daniel Vorlander, um químico de origem alemã fez um estudo sistemático em que conseguiu identificar as características moleculares com maiores possibilidades de dar origem a cristais líquidos. A conclusão mais importante do seu trabalho foi a tendência das moléculas lineares em formarem fases líquido-cristalinas.²

A versatilidade dos cristais líquidos faz com que a pesquisa destes materiais atinja diversas áreas da física, engenharia, e química. Induzida por suas aplicações em mostradores, a pesquisa de cristais líquidos tem crescido exponencialmente.²

1.1.2 Cristal Líquido

Os três estados da matéria mais conhecidos são: sólido, líquido e gasoso. Esses três estados são diferentes uns dos outros porque as moléculas nestes estados possuem diferentes graus de ordem.³⁻⁶ Em um sólido cristalino as unidades da fase (íons, moléculas, por exemplo) estão em um arranjo ordenado em três dimensões, ou seja, possuem uma orientação e uma posição dentro de uma célula unitária. Já em um líquido isotrópico, as unidades perdem tal arranjo e se encontram aleatoriamente dispersas no espaço. O grau de ordem nesta fase é menor que nos sólidos. Na fase gasosa, o grau de ordem é menor do que na fase líquida. A probabilidade de moléculas de certa região na fase gasosa possuir um arranjo e a mesma orientação de forma que se possa definir uma ordem posicional e orientacional é bem menor do que no estado cristalino. Entretanto, em um cristal líquido a ordem posicional é parcial ou totalmente perdida, porém a ordem

orientacional é mantida. Devido a tal arranjo, os cristais líquidos apresentam propriedades físicas de sólido cristalino, e propriedades mecânicas semelhantes aos líquidos, o que caracteriza sua fluidez.⁵⁻⁸

Como dito anteriormente, as moléculas de um sólido possuem ordem posicional e orientacional. Quando o sólido é aquecido até atingir o estado líquido, ambos os tipos de ordem são completamente destruídos. Entretanto, quando um sólido é aquecido até o estado cristal líquido, o grau de orientação presente no material é menor que nos sólidos. A figura 1.1.2 ilustra as estruturas encontradas nos sólidos, cristais líquidos e líquidos.

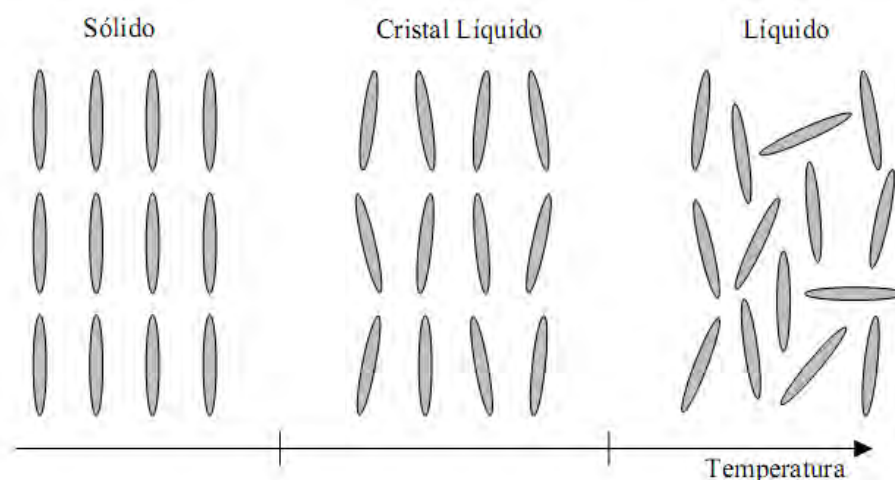


Figura 1.1.2: Ilustração esquemática dos estados sólido, cristal líquido e líquido.³

1.1.3 Classificação dos Cristais Líquidos

Uma fase líquido-cristalina é referida, na maior parte das vezes, como mesofase (ou mesomorfo do Grego mesos morphe: entre dois estados) e seu comportamento é designado como comportamento mesomórfico; as unidades que compõem a fase são chamadas mesógenos. Os cristais líquidos são classificados em duas grandes classes: cristais líquidos termotrópicos e cristais líquidos liotrópicos, e o que varia de uma classe para outra são as unidades geradoras de mesomorfismo e a forma pela qual as transições ocorrem.

1.1.3.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são designados assim, pois seu comportamento mesomórfico é induzido pela variação da temperatura. Observa-se a presença de mesofase quando se funde um sólido cristalino ou mesmo quando se

resfria um líquido isotrópico. Os cristais líquidos termotrópicos foram classificados mediante sua forma em dois grupos principais, calamíticos e discóticos. A anisotropia geométrica é uma constante em um cristal líquido termotrópico, sendo que uma das dimensões é sempre muito maior do que a outra, e isso é comprovadamente um dos fatores que induz o mesomorfismo. Um cristal líquido termotrópico calamítico apresenta moléculas em forma de bastão, onde uma fração do seu comprimento é rígida e apresenta uma forma alongada.⁹ A figura 1.1.3 mostra a estrutura geométrica de um cristal líquido termotrópico calamítico.

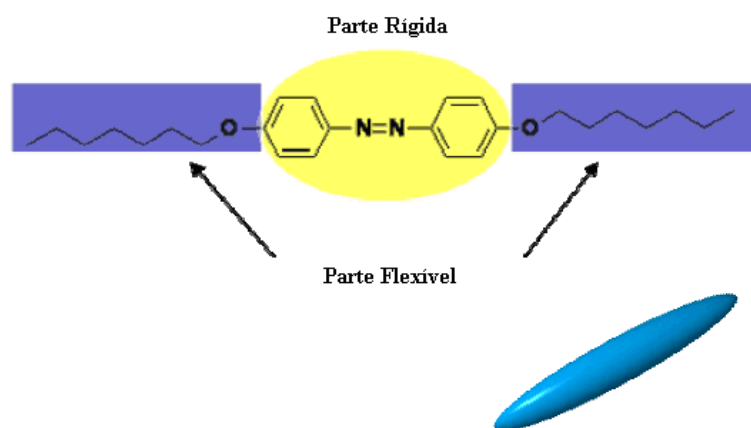


Figura 1.1.3: Exemplo de cristal líquido termotrópico calamítico.⁹

Um cristal líquido termotrópico discótico apresenta forma de disco, sendo que a rigidez da parte central das moléculas é essencial. A figura 1.1.4 mostra um exemplo de cristal líquido termotrópico discótico.

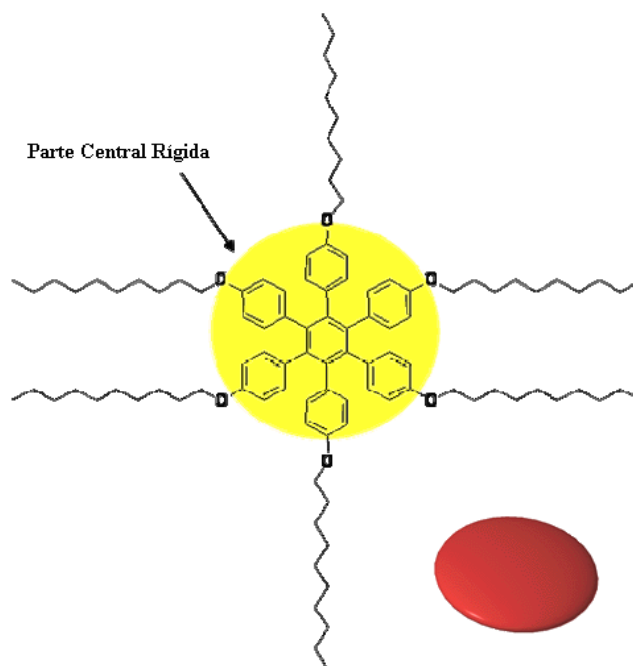


Figura 1.1.4: Exemplo de cristal líquido termotrópico discótico.⁹

1.1.3.2 Cristais Líquidos Liotrópicos.

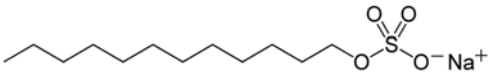
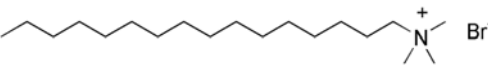
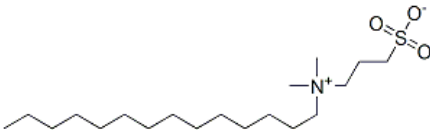
As primeiras observações dessas estruturas foram feitas em 1950 por Elliott e Ambrose. Eles observaram a formação de uma fase líquida birrefringente dissolvendo-se poli- γ -benzil-L-glutamato (PBLG) em clorofórmio. Esses cristais líquidos ou surfactantes (agentes ativos na superfície) são compostos anfifílicos que possuem comportamento característico em fase aquosa, tendo as propriedades de adsorver em superfícies ou interfaces de um sistema e de alterar a energia livre ou interfacial destas superfícies (ou interfaces).¹⁰ O termo *interface* indica o limite entre as duas fases imiscíveis, e o termo *superfície* indica uma interface onde uma fase é líquida e a outra é gasosa, geralmente ar. A quantidade mínima de trabalho para criar a interface é chamada de energia interfacial livre, medida por unidade de área, quando a tensão superficial entre as duas fases é determinada. Os surfactantes possuem uma estrutura molecular característica, consistindo de duas regiões distintas: uma parte polar (hidrofílica) também chamada de cabeça e uma parte apolar (hidrofóbica) conhecida por cadeia. A parte hidrofílica é constituída por grupos funcionais de pequeno comprimento (em relação ao grupo hidrofóbico), e podem ter um forte caráter polar. O grupo hidrofóbico possui um forte caráter apolar, sendo geralmente formado por cadeias parafínicas do tipo $(CH_2)_n$. As moléculas dos

surfactantes têm a propriedade de serem adsorvidas nas superfícies e interfaces de um sistema bifásico, diminuindo a energia livre das mesmas.^{5, 9, 10}

Quando o surfactante está em solução aquosa, a presença do grupo hidrofóbico no interior do solvente causa uma distorção da estrutura líquida do solvente, aumentando a energia livre do sistema. Quando este é dissolvido, o trabalho necessário para trazer uma molécula do surfactante para a superfície é menor do que aquele relativo a uma molécula de água. O surfactante, dessa maneira, se concentra na superfície. Sendo assim, desde que menos trabalho é necessário para trazer moléculas do surfactante à superfície, a presença do surfactante diminui o trabalho necessário para criar uma unidade de área de superfície (energia livre de superfície ou tensão superficial). A estrutura anfipática do surfactante causa não só concentração do surfactante na superfície e redução da tensão superficial do solvente, mas também orientação das moléculas na superfície com seus grupos hidrofílicos na fase aquosa e os grupos hidrofóbicos afastado dela.^{5, 9, 10}

Dependendo da estrutura química dos grupos polares, os surfactantes podem ser neutros, catiônicos, aniônicos ou zwitteriônicos (bipolares). A região apolar pode ter diferentes comprimentos, conter insaturações e/ou consistir de duas ou mais cadeias.⁹⁻¹¹ Os surfactantes não-iônicos possuem grupo hidrofílico formado por funções orgânicas com densidade eletrônica localizada e consideravelmente alta, o que provoca a formação de um momento de dipolo capaz de conferir a solubilidade dessas moléculas em líquidos polares. Os surfactantes iônicos possuem carga elétrica localizada, o que também os torna solúveis em líquidos polares. Os surfactantes não-iônicos possuem solubilidade menor que os surfactantes iônicos, porém são mais estáveis em pHs fortemente ácidos ou básicos.^{5,9-11} Agentes tensoativos que apresentam na mesma molécula grupos hidrofílicos positivos e negativamente carregados são chamados de surfactantes zwitteriônicos ou bipolares. Nestes, a carga positiva é invariavelmente um grupo amônio, e a fonte de carga negativa pode variar, sendo que grupos carboxilatos ou sulfonatos são os mais comuns. Alguns exemplos estão apresentados na Tabela 1.1.1.

Tabela 1.1.1: Características estruturais de algumas classes de surfactantes.

Surfactante	Estrutura	CMC ^a (mol.dm ⁻³)
Aniônico Dodecilsulfato de sódio		$8,0 \times 10^{-3}$
Catiônico Brometo de hexadeciltrimetilamônio		$9,1 \times 10^{-4}$
Não-iônico Dodecanol de Polioxietileno		$8,7 \times 10^{-5}$
Zwitteriônico <i>N,N</i> -dimetilamonio propanosulfonato <i>N</i> -dodecil (Sulfobetaína)		$1,2 \times 10^{-3}$

Fonte: BEBER, R. C. **Incorporação e reatividade diferencial de ânions em micelas zwitteriônicas de sulfobetaínas**. 2005. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. ^a Temperatura a 25°C.

Moléculas anfífilas se auto-organizam em uma variedade de estruturas. A forma mais simples e mais bem esclarecida destas estruturas é a micela. Micelas são agregados moleculares possuindo ambas as regiões estruturais, hidrofílica e hidrofóbica, que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de uma certa concentração micelar crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais. As micelas não são estáticas, elas existem dentro de uma dinâmica de equilíbrio, simplesmente como um agregado dinâmico.^{4, 5, 9-11} É importante ressaltar que a concentração micelar crítica não é um ponto crítico, a formação de micelas ocorre em uma pequena faixa de concentração,

as micelas somente são formadas quando a solubilidade do surfactante é maior ou igual na água do que nelas (micelas). O que governa esse fenômeno é o que se chama efeito hidrofóbico, este termo descreve a interação que solutos não-polares possuem em água.^{4, 5, 9-11}

Kronberg propôs que esse efeito é regido por dois fatos principais, o primeiro está na ordem das moléculas de água ao redor do hidrocarboneto e o segundo é que a água precisa de energia para formar uma cavidade em sua rede para abrigar o soluto não polar. Sendo assim, o efeito hidrofóbico é diretamente proporcional à área hidrofóbica de contato entre o soluto e a água. Usando esse conceito é possível estimar um valor aproximado para a concentração crítica micelar. Para cristais líquidos a concentração crítica micelar é a concentração na qual a partir dela ocorre a formação de dispersão do cristal líquido em água, portanto, os cristais líquidos liotrópicos podem ser considerados como um sistema químico compostos por dois ou mais constituintes, cuja unidade geradora de mesomorfismo é a micela.^{1,9,10} A figura 1.1.5 apresenta alguns comportamentos micelares.

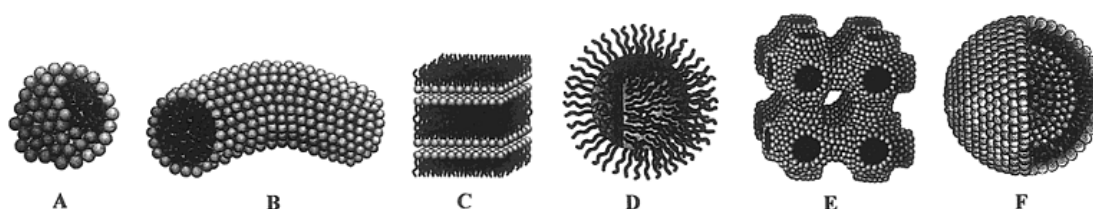


Figura 1.1.5: Comportamento micelar em a) esfera, b) cilíndrica, c) bi camada, d) reversa, e) bicontínua e f) lipossoma.¹

Cada micela é composta por um certo número de moléculas do surfactante, denominado como número de agregação, que rege geralmente o tamanho e a geometria do sistema micelar. Abaixo da CMC, o surfactante está predominantemente na forma de monômeros; quando a concentração está abaixo, porém próxima, da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas.⁹⁻¹¹ Na CMC, as moléculas de surfactante se agregam para criar uma microfase na qual as cadeias de hidrocarboneto são conduzidas para dentro do agregado e as cadeias polares se orientam em direção à fase aquosa. A ocorrência da CMC é o resultado de dois fatores competitivos: a transferência das cadeias de hidrocarbonetos para longe da fase aquosa (para dentro da micela) levando à

formação da micela e por outro lado, a repulsão entre as cadeias de hidrocarbonetos.^{11,12}

A CMC depende da estrutura do surfactante (tamanho da cadeia do hidrocarboneto) e das condições experimentais (força iônica, contra-íons, temperatura, etc). O processo de formação dos agregados ocorre num intervalo pequeno de concentrações, e pode ser detectado pela variação brusca produzida em determinadas propriedades físico-químicas da solução, em função da concentração do surfactante, como a tensão superficial, pressão osmótica e condutividade (para surfactantes iônicos).^{11,12}

Quando a concentração de surfactante em solução ultrapassa a CMC os agregados moleculares podem formar cristais líquidos liotrópicos. Os agregados supramoleculares formados em solução podem apresentar geometrias que variam de esféricas a cilíndricas ou lamelares. Israelachvili¹³ propôs um modelo que permite prever a morfologia dos agregados, a partir do parâmetro de empilhamento ρ definido pela relação entre o volume (V_h) e o comprimento (l) da parte hidrofóbica e a área de superfície da parte polar (a_o).

$$\rho = (V_h) / (a_o \cdot l) \quad (\text{eq.1.1.1})$$

Como pode ser visto na figura 1.1.6, o volume da parte hidrofóbica e a área de superfície da parte hidrofílica das moléculas do surfactante em um agregado micelar dependem da força de atração (do tipo Van der Waals) da parte hidrofóbica e da força de repulsão da parte hidrofílica,

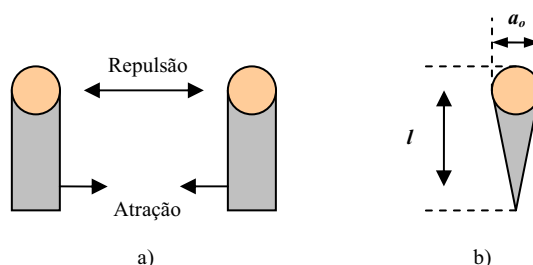


Figura 1.1.6: a) Esquema dos tipos de interação presentes entre as moléculas do tensoativo e b) morfologia da molécula de surfactante resultante do balanço das forças de repulsão-atração.¹³

A figura 1.1.7 apresenta de forma geral a geometria dos agregados supramoleculares prevista para diferentes valores de ρ .¹³ A mudança do valor ρ possibilita o controle da morfologia dos agregados supramoleculares, visto que a área da parte polar do surfactante em solução pode ser alterada pela modificação da força iônica ou mesmo do coeficiente de hidratação. Estes dois fatores podem ser variados pela modificação da concentração de sal na solução, pH, concentração de surfactante ou temperatura. Micelas esféricas formam arranjo estrutural cúbico para $\rho < \frac{1}{3}$, quando $\frac{1}{3} < \rho < \frac{1}{2}$ pode ser formada estrutura colunar do tipo hexagonal 2-D ou cúbica bicontínua e estrutura lamelar para $\rho < 1$. Valores de ρ acima de 1 provocam a formação de agregados supramoleculares do tipo 2, que evoluem no sentido inverso ao tipo 1, ou seja, variam de lamelar a cúbica bicontínua, passando pela hexagonal e terminando com a cúbica esférica com o aumento de ρ .

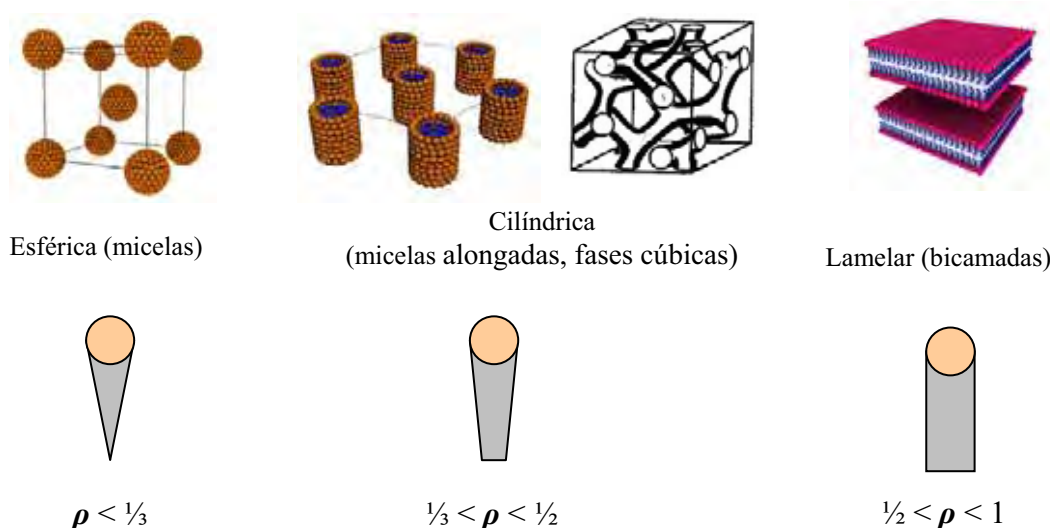


Figura 1.1.7: Representação esquemática do arranjo dos agregados supramoleculares em função do parâmetro de empilhamento ρ .^{8,13}

Uma outra classe de materiais que apresentam comportamento semelhante ao dos surfactantes normais são os copolímeros em blocos. Estes compostos são agentes ativos na superfície e formam micelas e fases líquido-cristalinas. Os copolímeros em bloco também são utilizados na síntese de materiais mesoporosos tais como o SBA-15, e algumas características destes compostos serão apresentadas a seguir.

1.1.4 Copolímeros em bloco

Os copolímeros em bloco são formados pelo arranjo linear de vários blocos de monômeros, ou seja, um copolímero em bloco é formado pela combinação de dois ou mais blocos de polímeros unindo cabeça a cauda por ligações covalentes.^{11,}

14

Algumas das aplicações dos copolímeros em bloco incluem adesivos, aditivos em borrachas, agentes compatibilizantes em blendas poliméricas, agentes emulsificantes etc. Na síntese de híbridos orgânico-inorgânicos mesoporosos, os copolímeros em bloco são uma interessante classe de agentes direcionadores de estruturas cujas características de auto-ordenamento conduzem à estruturas cineticamente estáveis.¹⁵

Dependendo do procedimento de polimerização os copolímeros em bloco podem apresentar uma variedade de arquiteturas moleculares possíveis. Algumas delas podem ser observadas na figura 1.1.8.

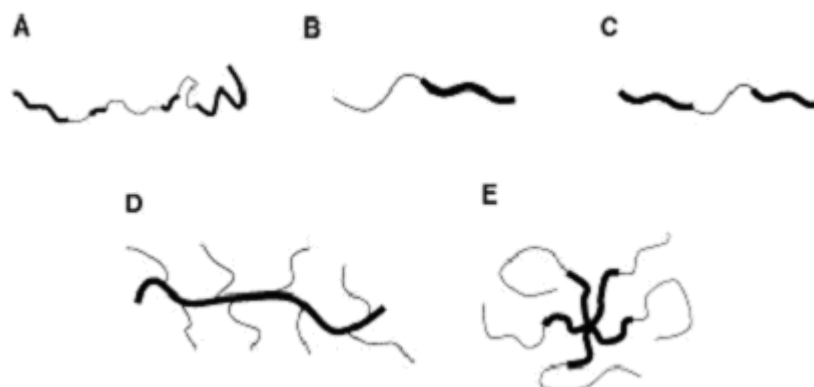


Figura 1.1.8: Representação esquemática de diferentes estruturas de copolímeros: (A) copolímero randômico, (B) copolímero dibloco, (C) copolímero tribloco, (D) copolímero enxertado e (E) copolímero estrela.¹⁰

1.1.4.1 Micelas de copolímeros em blocos

Micelas de copolímeros em blocos são agregados que possuem propriedades semelhantes às das micelas formadas por surfactantes de baixa massa molar. Elas são a consequência de uma tendência observada nos copolímeros em bloco de se auto-organizar quando dissolvidos em um solvente seletivo, que é um bom solvente para apenas um dos blocos. A seletividade do solvente, e portanto, a auto-organização do copolímero, tem sido observada para uma variedade de copolímeros em bloco quando em contato com água, solventes orgânicos polares ou apolares.¹⁰

Em geral, as micelas esféricas de copolímeros em blocos são maiores do que aquelas dos surfactantes de baixa massa molar. Para copolímeros triblocos (por exemplo, EO-PO-EO, onde EO é o óxido de etileno e PO é o óxido de propileno) entre 40 e 50°C, estas micelas esféricas contêm entre 15 e 60 moléculas por agregado, com raio hidrodinâmico na escala de 6 a 10 nm.^{10, 16}

Além das micelas esféricas, outros arranjos são conhecidos para estes copolímeros em blocos, tipicamente a altas concentrações e temperaturas, variando de cilíndricos a arranjos cúbicos ou hexagonais, lamelares e outras estruturas, conforme apresentado na figura 1.1.9.

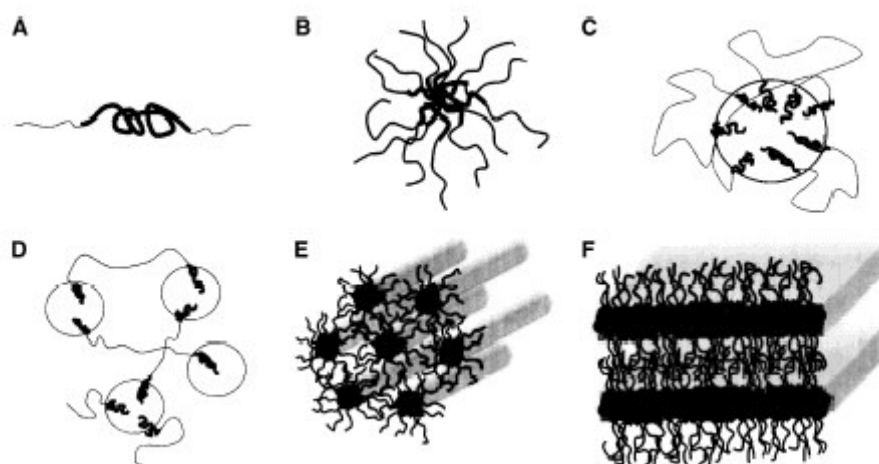


Figura 1.1.9: Representação esquemática das estruturas de agregação formadas por copolímeros em bloco em solução: (A) unímero* de copolímero, (B) micela esférica em um solvente seletivo para os blocos terminais, (C) micela esférica em um solvente seletivo para os blocos intermediários, (D) formação de rede em um solvente seletivo para blocos intermediários, (E) arranjo hexagonal de micelas cilíndricas, (F) estrutura lamelar.¹⁰ *A literatura refere-se às moléculas de tensoativo sob a forma livre, isto é, não associadas sob a forma de micelas como monômeros. Como o tensoativo em estudo é um copolímero, decidiu-se denominá-los unímeros, para evitar ambigüidade na nomenclatura.

A agregação dos copolímeros pode ser dirigida por mudanças na concentração e temperatura. Com relação ao primeiro passo de agregação, de unímeros a micelas, a concentração na quais micelas começam a aparecer é, de maneira semelhante aos surfactantes normais, chamada concentração micelar crítica (CMC). De maneira

similar, a temperatura na quais micelas são formadas (para uma dada concentração de polímeros) é chamada de temperatura micelar crítica (TMC).¹⁷

Em comparação aos surfactantes normais, os copolímeros em bloco têm a peculiaridade que sua CMC e sua atividade superficial depende mais fortemente da temperatura do que aqueles da classe de surfactantes normais.¹⁷ As CMC's dos copolímeros em blocos podem variar de diversas ordens de magnitude dentro de uma pequena faixa de temperatura. Para os sistemas comercialmente usados, a principal variação ocorre na região de temperatura entre 20 e 50°C. A consequência disto é que em soluções moderadamente concentradas, com aproximadamente 1% de polímero, os copolímeros em bloco estão presentes no estado monomérico abaixo da temperatura ambiente e são transformados em micelas a temperaturas mais altas. Usualmente há uma ampla região de cerca de 20°C na qual a transformação ocorre.

Na síntese do material mesoporoso denominado SBA-15 (Santa Barbara No. 15) utiliza-se como surfactante o copolímero tribloco Pluronic PEO-PPO-PEO (P123 – Aldrich). Estes copolímeros triblocos consistem de um bloco central de polioxipropileno (PPO) e blocos laterais de polioxietileno (PEO). A fórmula molecular deste copolímero é apresentada na figura 1.1.10

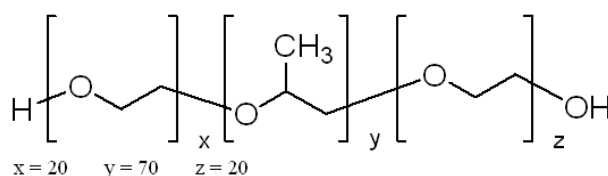


Figura 1.1.10: Fórmula estrutural do P-123.

Eles apresentam a habilidade de formar estruturas líquido-cristalinas e podem ser usados para sintetizar uma variedade de diferentes materiais mesoporosos ordenados com tamanhos de poros maiores, sob condições fortemente ácidas, onde as unidades PEO [poli-(óxido de etileno)] e as espécies catiônicas de sílica interagem para formar as mesoestruturas organizadas.

1.1.5 Aplicações

No plano das aplicações industriais, os cristais líquidos levaram à produção de fios plásticos condutores (ou mesmo supercondutores) e materiais com propriedades mecânicas excepcionais que têm grande aplicação nas indústrias aero-espacial e automóvel, entre outras. Atualmente, os cristais líquidos têm sido amplamente utilizados em materiais eletrônicos orgânicos, estimulados pelo crescente avanço tecnológico dos displays, que envolve uma variedade de classes de novos materiais, os quais vão de sistemas de baixo peso molecular a sistemas poliméricos com propriedades foto e eletroativas para seu uso também em dispositivos eletroluminescentes. Além disso, revolucionaram a tecnologia dos mostradores eletro-ópticos (através dos famosos “Liquid Crystal Displays”, ou LCD’s), permitindo hoje miniaturizar computadores para uso pessoal e realizar televisores de bolso para ver à luz do dia, por exemplo.

A maioria dos displays empregados em calculadores e outros mostradores de informação são feitos de cristais líquidos nemáticos, uma vez que esse tipo de material possui uma rápida resposta a campos elétricos. A importância dos displays está em que ele adiciona um elevado valor agregado aos equipamentos e sistemas que os utilizam. Devido a sua estrutura ser perturbada por pequenas variações de temperatura alguns cristais líquidos vem sendo utilizados na construção de sensores de temperatura de alta precisão. Dentre tantas aplicações dos cristais líquidos pode-se citar: diagnósticos de doenças como o câncer, estudo da ação de drogas no organismo, sensores químicos, detectores de radiação eletromagnética, etc. Além disso, os surfactantes são utilizados como agentes direcionadores de estrutura na obtenção de materiais porosos ordenados, os quais possuem aplicações diretas em catálise, adsorção, separação, óptica, eletrônica, sensores, etc.¹⁸⁻²⁰

Do ponto de vista das aplicações, com o decorrer do tempo novas tecnologias baseadas nos princípios fundamentais desses materiais serão desenvolvidas. Do ponto de vista da ciência básica esses materiais colocam questões fundamentais que nos auxiliam a compreender em mais detalhes a estrutura da matéria. Trata-se de uma área de pesquisa extremamente motivadora e excitante.

1.2 Materiais Porosos

Nanocompostos inorgânicos, orgânicos ou ainda híbridos orgânico-inorgânicos estruturados apresentam propriedades interessantes que permitem a integração e a miniaturização de dispositivos (nanotecnologia) e uma conexão direta entre as grandes áreas de inorgânica, orgânica e biologia.²¹ A habilidade de montar e organizar componentes inorgânicos, orgânicos, e mesmo biológicos em um único material representa um desafio no desenvolvimento de novos materiais multifuncionais que apresentam propriedades inovadoras. A síntese para o desenvolvimento desses materiais é baseada em métodos que utilizam baixas temperaturas e pressões, e são conhecidos na literatura como “soft chemistry” em inglês ou “chimie douce” em francês.²¹

As condições brandas desses processos permitem na maioria das vezes, o controle cinético dos sistemas reacionais. Conseqüentemente, as menores mudanças dos parâmetros experimentais (pH, concentrações, temperaturas, natureza do solvente, contra-íons) podem conduzir às modificações substanciais dos conjuntos supramoleculares resultantes. Isto pode levar a formação de sólidos inorgânicos ou híbridos com grandes diferenças na morfologia e estrutura que vão influenciar diretamente suas propriedades. Entretanto, o grau de organização das nanoestruturas resultantes e suas propriedades dependem não só da natureza química de seus componentes orgânico-inorgânicos, mas igualmente na sinergia entre eles. Assim, o ajuste da natureza, acessibilidade e curvatura das interfaces híbridas é um ponto chave no desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados.^{21,22}

O crescimento desses processos que utilizam condições brandas promoveu o desenvolvimento de matrizes (inorgânicas ou híbridas nanoestruturadas) a partir da utilização de conjuntos de surfactantes auto-organizáveis como agentes direcionadores de estruturas, permitindo assim, a construção de uma nova classe de materiais nanoestruturados em escala mesoscópica (2 – 100 nm): um exemplo importante é a classe dos híbridos meso-organizados ou dos materiais inorgânicos mesoporosos. Além disso, métodos para a obtenção de micromateriais foram desenvolvidos utilizando esferas de látex, gotas de emulsão, moldes coloidais, entre outros, permitindo o controle de morfologias complexas em objetos micrométricos.²¹⁻

De acordo com a classificação da IUPAC²⁴, materiais porosos são divididos em três classes, dependendo do tamanho de seus poros: microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2-50 nm) e macroporosos (> 50 nm), figura 1.2.1.

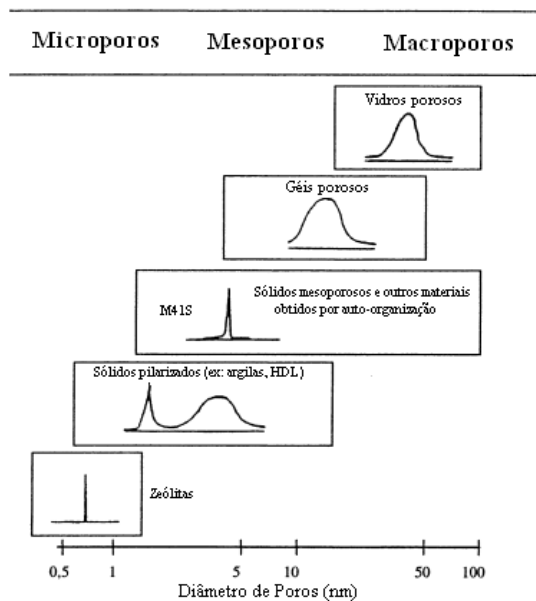


Figura 1.2.1: Exemplos de materiais micro, meso e macroporoso mostrando o tamanho e a distribuição de poros.²¹

Os procedimentos de síntese foram inspirados aos observados em sistemas naturais. Ao decorrer de centenas de milhões de anos, a natureza vem produzindo materiais surpreendentes (bactérias magnetostáticas, diatomáceas, dentes, ossos, etc) pelo uso de estruturas altamente seletivas, figura 1.2.2.

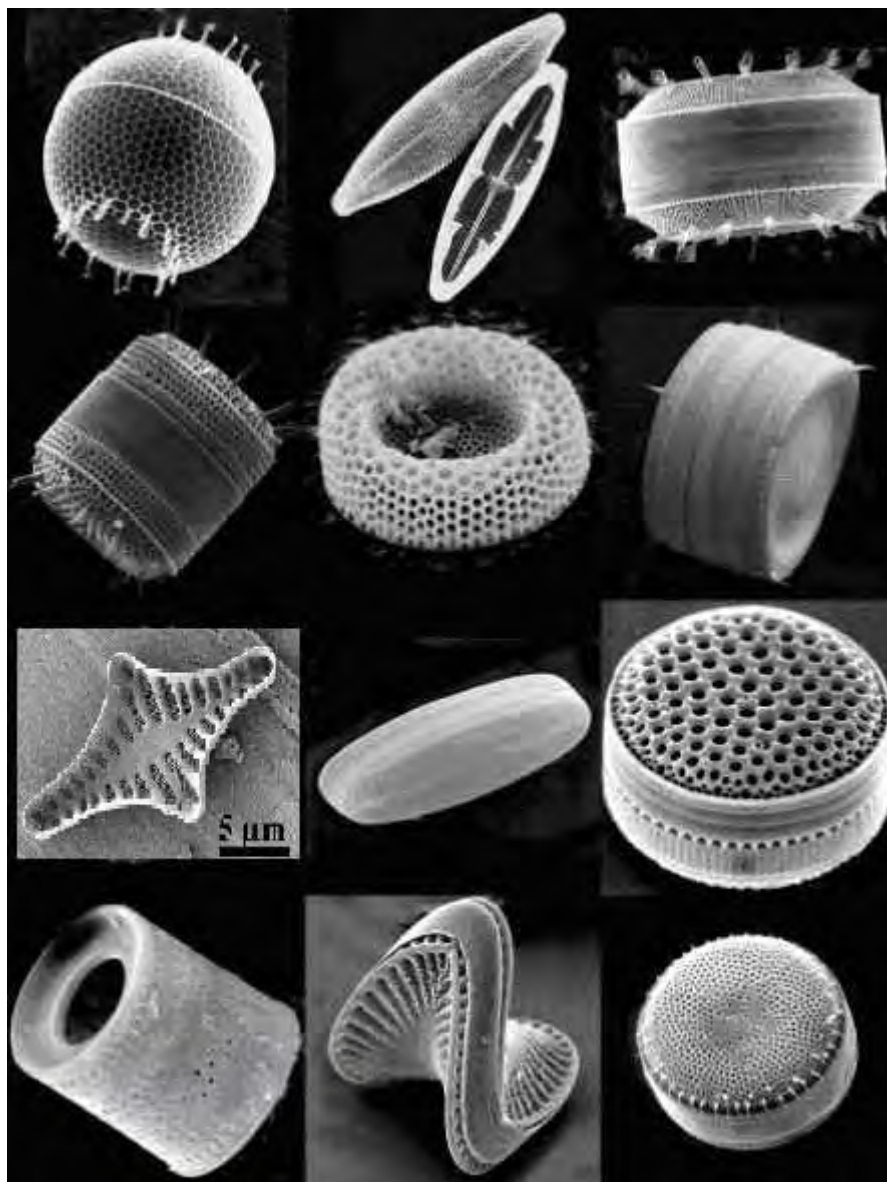


Figura 1.2.2: Micrografias eletrônicas de varredura de algumas diatomáceas.²⁵

A construção destas estruturas complexas é promovida pelas ligações químicas específicas, assim como pela rica e variada composição das conformações e das topologias. Por exemplo, é bem conhecido que os processos eficientes de reconhecimento na biologia (anticorpos, antígeno ou comportamento enzimático) dependem da distribuição espacial (estruturas terciárias) a nível nanométrico. Aprender a habilidade destes particulares sistemas e organismos vivos e compreender suas regras e modalidades de transcrição poderia conduzir-nos a projetar e construir novos materiais. Estes novos compostos poderiam melhorar ou desenvolver novas capacidades, que ainda estão distantes dos melhores e mais eficientes materiais convencionais sintetizados atualmente.^{21-23,26,27}

1.2.1 Zeólitas

As zeólitas e os relativos sólidos porosos, sílica e os compostos híbridos mesoestruturados, obtidos pela combinação de todos estes métodos, são os melhores exemplos do último modelo destas aproximações. Sem dúvida, estas estratégias levarão ao desenvolvimento de inúmeros materiais inovadores com aplicações promissoras em muitos campos: sistemas ópticos, eletrônicos e mecânicos, membranas, revestimentos protetores, catálise, sensores, e aplicações biológicas (imobilização, reconhecimento, liberação controlada de fármacos, etc.).^{21,26,27}

Um grande número de materiais naturais é caracterizado pela estrutura mineral carregada negativamente, sendo formados por cavidades, gaiolas, ou túneis onde as moléculas de água ou de cátions inorgânicos (contra-íons) são aprisionadas. Entre estes sólidos, as zeólitas (do grego, o *zein*, (ferver), e os *lithos*, (pedra)) definem a grande família de aluminosilicatos microporosos cristalinos, apresentando diâmetro de poros menor que 2 nm. O termo foi aplicado pela primeira vez pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt depois de observar que, após o aquecimento rápido de um mineral natural, as pedras começavam a saltitar à medida que a água se evaporava. Usando as palavras gregas significando "pedra que ferve", chamou este material zeólito.^{21,28}

Devido à mobilidade elevada de moléculas de água e cátions, bem como sua porosidade elevada e bem definida, estes sólidos são muito eficientes como agentes seletivos de troca iônica e adsorventes. Estas notáveis propriedades explicam o interesse de centenas de grupos de pesquisa no desenvolvimento de novos materiais com porosidade controlada^{21,27,28}. Os primeiros procedimentos de síntese envolveram géis de aluminosilicato como precursores em condições alcalinas. Contudo, um grande número de novas estruturas (aluminosilicatos ou materiais relacionados tais como fosfatos microporosos, etc.) foi obtido introduzindo moléculas orgânicas (geralmente compostos de bases nitrogenadas) nas misturas reacionais. Estas partes orgânicas atuam como os moldes moleculares para a síntese da fase inorgânica. Há uma estreita relação entre a morfologia dos moldes orgânicos e a morfologia dos canais e cavidades da estrutura inorgânica. Desta maneira, é possível sintetizar sólidos microporosos com as paredes cristalinas de composição e microestrutura variada, a partir de géis organo-minerais.^{21,28}

As zeólitas constituem uma das mais importantes famílias dos sólidos microporosos cristalinos. O nome original foi dado inicialmente aos aluminossilicatos naturais que pertencem à classe de tectosilicatos. Para preservar a neutralidade eletrônica, cátions alcalinos (ou alcalino-terrosos) estão presentes nessas cavidades, bem como moléculas de água. A fórmula geral desses aluminossilicatos podem ser considerados como $M_{2/n}O, Al_2O_{3,x}SiO_{2,y}H_2O$, onde **M** é o cátion de valência **n** e $x \geq 2$.²¹

Nos anos 60, houve um interesse na síntese desses materiais em virtude de suas propriedades e aplicações em catalise e sorção. A introdução de bases contendo nitrogênio (ou cátions alquilamônio) nas misturas reacionais forneceu uma descoberta interessante, isto é, um novo tipo de estrutura de zeólita foi desenvolvida. Esse é o caso das peneiras moleculares aluminofosfatadas microporosas, desenvolvidas pela Union Carbide, onde $AlPO_{4-n}$ ou derivados foram obtidos pela incorporação do Si, **Me** (**Me** = Co, Fe, Mg, Mn, Zn) ou **El** (**El** = As, B, Be, Ga, Ti, Li). A expressão “zeólitas” possui atualmente um amplo significado, incluindo todos os sólidos microporosos a base de sílica que apresentam paredes cristalinas, além dos materiais onde a fração de átomos de silício foi substituída por outros elementos **T**, como os trivalentes (**T** = Al, Fe, B, Ga...) ou tetravalentes (**T** = Ti, Ge...).²¹

Com relação à luminescência de compostos microporosos, existem vários trabalhos publicados. Em 2001 por exemplo, Calzaferri et al.²⁹ publicaram um trabalho em que os corantes luminescentes pironina (Py^+) e oxonina (Ox^+) foram encapsulados nos poros da zeólita L com o intuito de se estudar a transferência de energia entre eles (efeito antena), figura 1.2.3. Partículas da ordem de 30 a 3000 nm foram obtidas a partir do método hidrotérmico.

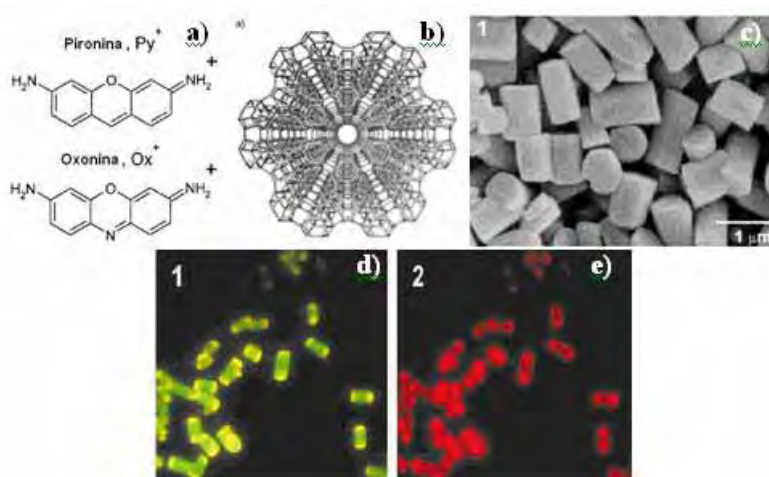


Figura 1.2.3: a) Estrutura química da pironina e oxonina; b) Ilustração da rede cristalina da zeólita L; c) micrografia eletrônica de varredura da zeólita L; d) foto via microscopia confocal das zeólitas depois da excitação da Py⁺ em 470-490 nm e e) foto via microscopia confocal das zeólitas depois da excitação da Ox⁺ em 545-580nm.²⁹

Além disso, ROCHA, J. et al.^{30,31} prepararam sensores tanto de pH quanto de etanol baseado na luminescência do íon Eu³⁺ encapsulado nos MOF (metal-organic framework). No primeiro trabalho, matrizes contendo moléculas do ligante 10-fenantrolina-2,9-ácido dicarboxílico foram impregnadas com íons Eu³⁺. A partir do espectro de emissão do íon Eu³⁺ foram observadas duas componentes para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ indicando a presença de dois sítios de coordenação distintos. Além disso, os pesquisadores constataram que apenas um desses sítios era sensível à variação do pH do meio, o que permitiu o monitoramento do pH através da emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do íon, figura 1.2.4.

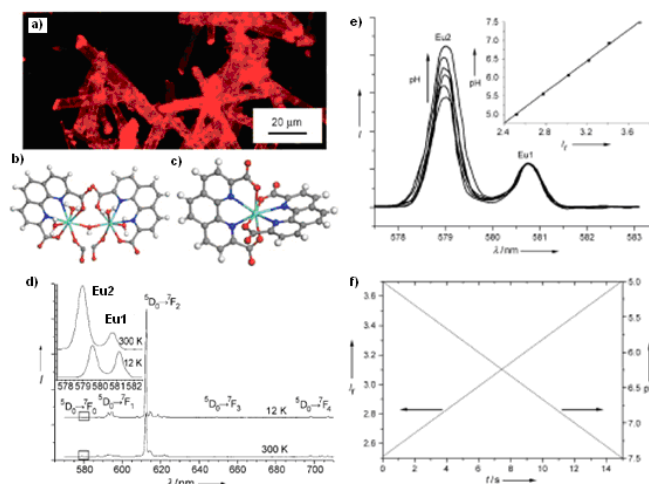


Figura 1.2.4: a) imagem de microscopia óptica do material sob radiação UV, b) sítio de coordenação do Eu2, c) sítio de coordenação do Eu1, Elementos: C: cinza, H: cinza claro, N: azul, Eu: verde e O: vermelho, d) Espectro de emissão a 12K e a 300K (λ_{exc} : 350 nm) do íon Eu^{3+} encapsulado na matriz, e) variação da intensidade da transição $^5D_0 - ^7F_0$ do Eu2 a partir de valores alto (pH: 7,5) e baixo (pH: 5,0) de pH, a figura inserida mostra a variação linear da intensidade em função do pH, e f) variação do tempo da intensidade em função da mudança de pH a partir de 5,0 até 7,5 (medidas feitas com eletrodo de vidro).³⁰

Já no segundo trabalho, os pesquisadores incorporaram íons Eu^{3+} em matrizes (MOF) contendo moléculas de 4,4'(hexafluoro isopropilideno)bis(ácido benzóico) como espaçadores, figura 1.2.5. Devido à alta hidrofobicidade do espaçador utilizado, os pesquisadores calcularam que o número de moléculas de água presentes na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} era zero. Sendo assim, a emissão da transição $^5D_0 - ^7F_2$ do íon Eu^{3+} não era afetada pelas moléculas de água, o que permitiu a utilização dessa matriz como sensor de etanol em ar atmosférico. Para isso, a matriz foi submetida a uma atmosfera alternativamente saturada e não saturada de etanol, sendo que a intensidade da emissão da transição $^5D_0 - ^7F_2$ (619 nm) diminuía com o aumento da concentração de etanol. Contudo, a intensidade aumentava rapidamente com a diminuição da concentração de etanol na atmosfera. Esta variação na intensidade foi relacionada à coordenação do etanol no európio, levando à supressão da intensidade pelo acoplamento do estado vibracional dos osciladores O-H.

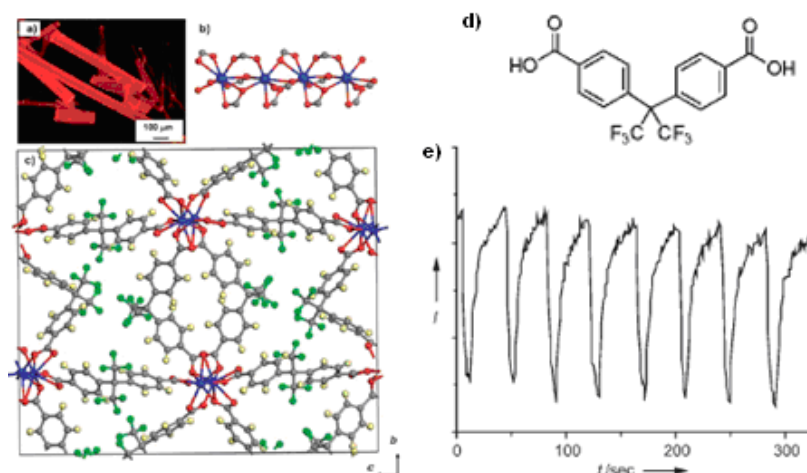


Figura 1.2.5: a) microscopia óptica da matriz dopada com Eu^{3+} sob radiação UV, b) sítios ocupados pelo íon Eu^{3+} com 8 e 9 coordenações, c) estrutura da matriz, onde Eu: azul, O: vermelho, C: cinza, F: verde e H: amarelo, d) moléculas do espaçador 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)bis(ácido benzóico) e e) variação do sinal da fluorescência em 619 nm em função da concentração de etanol na atmosfera, onde a diminuição da intensidade do sinal representa a saturação de etanol.³¹

Resumindo, sólidos microporosos são distinguidos pela rede tridimensional de átomos de oxigênios ligados a outros dois centros metálicos e canais ou cavidades em dimensões moleculares, capazes de se comunicarem com a superfície. A síntese é geralmente conduzida em meio alcalino em temperaturas abaixo de 200°C . No caso da família dos aluminofosfatados, e seus derivados, o pH do meio reacional deverá estar entre 3 e 10. Ânions como hidróxidos ou fluoretos colaboram na dissolução das frações de sílica reativa nos géis e sua transferência para o crescimento do cristal. Além disso, ânions F^- também podem atuar como agente construtor pela estabilização de alguns blocos copolímeros da rede inorgânica. Rotas não-aquosas também foram exploradas. Essas rotas envolvem solventes não-aquosos como o etilenoglicol ou ainda por métodos de sínteses secos. Entretanto, traços de água podem estar presentes no solvente ou ser gerada *in situ*, a partir de reações no sistema.^{21,22,26}

Devido ao seu perfeito controle de estrutura de poros com diâmetro molecular, as zeólitas são genuínas peneiras moleculares estéreo-seletivas. A presença de cátions de compensação de carga (alcalinos, alcalino-terrosos, prótons, etc.) dentro da rede inorgânica porosa, fornece a esses materiais propriedades de troca iônica e catalítica, amplamente utilizadas nas indústrias. Além disso, a

natureza hidrofóbica ou hidrofílica das diversas redes inorgânicas torna estes sólidos úteis como adsorventes específicos de moléculas orgânicas ou água em fases gasosas ou líquidas. As principais aplicações das zeólitas são adsorção e secagem, catálise e detergência. Numerosas outras aplicações, tais como no tratamento de água e esgoto doméstico, tratamento de efluentes ou melhoria de solos também foram desenvolvidas.^{21,27,28}

Contudo, mesmo com a grande quantidade de trabalhos dedicados à zeólitas e peneiras moleculares cristalinas, as dimensões e a acessibilidade dos poros foram contidas à escala subnanométrica. Isto limitou a aplicação destes sistemas porosos às moléculas pequenas.²¹

1.2.2 Materiais Mesoporosos

Nas duas últimas décadas um esforço importante foi centrado na obtenção de peneiras moleculares contendo um maior tamanho de poros. Como uma solução à limitação imposta pelos microporos das zeólitas, em 1992, pesquisadores da Mobil Oil Corporation^{21,32} introduziram conjuntos supramoleculares (agregados micelares) como agentes direcionadores de estruturas (moldes) permitindo o desenvolvimento de uma nova família de compostos mesoporosos de sílica e aluminosilicatos (M41S). Estes materiais são caracterizados pela organização mesoporosa com uma estreita distribuição de tamanho de poros. Além disso, são candidatos em potencial para uma variedade de aplicações, tais como no campo da catálise, sistemas ópticos, fotônicos, sensores, separação, liberação controlada de fármacos, sorção, isolamento acústica ou elétrica, etc.²¹

Esses materiais mesoporosos, com tamanhos e formato de poros bem definidos e ajustáveis na faixa de 2 a 10 nm, ultrapassaram a barreira de tamanho de poros das zeólitas microporosas e podem ser considerados como uma conexão entre as zeólitas e sistemas amorfos tais como sílica e sílica-alumina, visto que eles apresentam uma combinação de propriedades importantes como: tamanho de poros bem definido, alta estabilidade térmica, estreita distribuição de tamanho de poros, etc. A obtenção de materiais com características semelhantes as das zeólitas possibilitaram ampliar as aplicações das cerâmicas porosas por apresentarem, além de poros de maior diâmetro, uma maior permeabilidade tornando possível a extensão das aplicações deste material a processos envolvendo moléculas maiores.

O grupo de materiais (pertencente à família M41S) apresenta mesoestruturas com arranjo hexagonal de poros unidimensionais (MCM-41), arranjo tridimensional de poros cúbico (MCM-48) e estrutura lamelar (MCM-50).³³ A figura 1.2.6 representa um esquema destes arranjos.

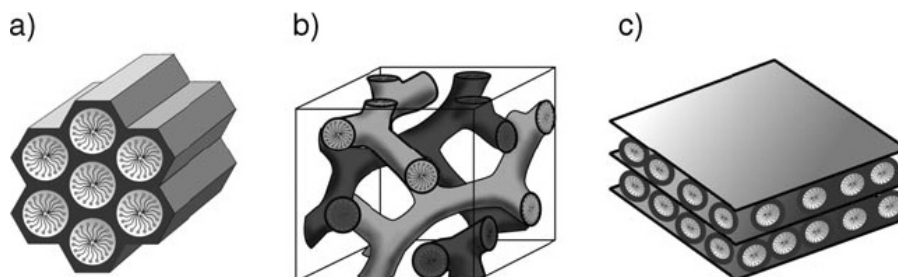


Figura 1.2.6: Estruturas dos materiais mesoporosos: A) MCM-41 (hexagonal 2D, grupo espacial $p6mm$), b) MCM-48 (cúbico, grupo espacial $la3d$) e c) MCM-50 (lamelar, grupo espacial $p2$).³³

1.2.3 Síntese e Mecanismo de Formação

Materiais mesoporosos ordenados podem ser preparados por uma variedade de procedimentos e sobre uma extensa faixa de composições, usando-se para isso vários surfactantes diferentes. Na maioria dos estudos, surfactantes carregados (catiônicos e aniônicos) e neutros são utilizados como agentes direcionadores de estruturas (templates ou moldes), que são responsáveis pelo direcionamento da formação da mesofase, baseada em interações eletrostáticas entre o surfactante e as espécies de sílica, e em interações do tipo ligação de hidrogênio.

Desde a descoberta dos materiais pertencentes à família M41S, a estrutura MCM-41 é a mais estudada.^{21,32} Sua síntese original foi realizada em água e em meio alcalino, utilizando surfactantes iônicos formando um material orgânico-inorgânico ordenado. Ao contrário do que ocorre com as zeólitas, o surfactante não é apenas um molde e sim uma estrutura organizada de um cristal líquido, onde a organização molecular é dirigida por interações eletrostáticas entre os surfactantes carregados positivamente e as espécies de silicato carregadas negativamente em solução. Via calcinação, o surfactante é removido, conduzindo a uma rede de sílica porosa. Existem duas rotas específicas das quais originam as várias mesofases dos materiais mesoporosos: a rota ácida e a rota alcalina. Sintetizado em meio alcalino, os materiais pertencentes à família M41S apresentam três mesoestruturas definidas

conforme visto na figura 1.2.6: MCM-41, MCM-48 e MCM-50. Através da rota ácida, materiais denominados SBA_n podem ser sintetizados. SBA-1 apresenta arranjo cúbico, mas não bicontínuo como o MCM-48; SBA-15 e SBA-3 possuem uma estrutura semelhante à do MCM-41.^{21,32}

Muitos modelos foram propostos para explicar a formação de materiais mesoporosos e fornecer uma base racional para as várias rotas de síntese existentes. Comumente, estes modelos se baseiam na presença de arranjos supramoleculares de surfactantes para guiar a formação da mesoestrutura inorgânica a partir de precursores inorgânicos solubilizados no meio, sendo que a morfologia macroscópica e a orientação dos poros podem ser controladas na maioria dos casos. Inicialmente, baseados nas semelhanças entre os resultados experimentais obtidos para a formação da estrutura hexagonal dos materiais mesoporosos e as estruturas das fases líquido-cristalinas (mesofases) apresentadas por sistemas constituídos de surfactante puro em água, os pesquisadores da Móbil Oil Corporation propuseram um mecanismo, conhecido como mecanismo de direcionamento por cristal líquido (LCT - Liquid Crystal Templating), para a formação destes materiais.^{21,32}

O mecanismo de direcionamento por cristal líquido, ou LCT é intuitivo e aborda vários aspectos de outros mecanismos propostos. Ele é dividido em dois principais caminhos ou rotas, nas quais ou a fase líquido-cristalina está intacta antes da adição das espécies de sílica ou a adição das espécies de sílica produz o ordenamento das micelas de surfactantes diluídas (10^{-2} a 10^{-3} mol.L⁻¹). A figura 1.2.7(a) apresenta de forma esquemática a formação de um material mesoporoso por um mecanismo LCT de acordo com a primeira rota.

Este mecanismo consiste na formação de agregados micelares cilíndricos de surfactante catiônico (S^+) que acompanhados pelos contra-íons Cl^-/OH^- na fase aquosa se organizam periodicamente (hexagonal-2D) formando cristal líquido. Os grupos silanóis carregados negativamente (I^-) substituem o contra-íon do surfactante e precipitam em torno destes cilindros, confinando o surfactante no seu interior. Finalmente o tratamento térmico causa a decomposição do surfactante e formação dos poros. A interação eletrostática entre o surfactante e as espécies inorgânicas (S^+I^-) dificulta a extração por lavagem ou troca de solvente e a calcinação em temperaturas elevadas se faz necessária.^{21,33,34}

Em um segundo caminho proposto, a interação dos ânions silicato com a micela de surfactante induz à formação dos cilindros e ao arranjo silicato/micela para formar a fase hexagonal. É denominada rota cooperativa. Antes da adição dos precursores inorgânicos, moléculas do surfactante estão em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares esféricos e/ou cilíndricos. Quando ocorre a adição da fonte de sílica os ânions silicato deslocam os contra-íons originais do surfactante como uma consequência direta da diminuição da área ocupada pelas cabeças polares catiônicas do surfactante, devido à diminuição da repulsão entre as mesmas. Dessa forma, estruturas orgânico-inorgânicas são geradas e se organizam numa mesofase, a qual antecede a polimerização e formação da sílica mesoporosa.^{21,33,34} Uma representação esquemática da rota cooperativa é apresentada na figura 1.2.7(b).

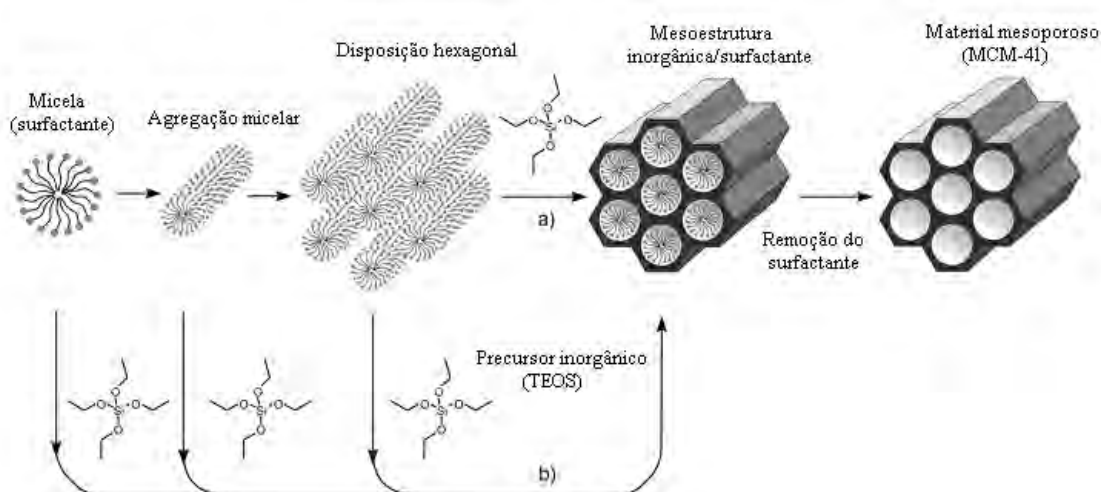


Figura 1.2.7: Representação esquemática dos mecanismos: a) rota LCT e b) rota cooperativa.³³

O desenvolvimento e aplicação da técnica de moldagem pelos pesquisadores da Mobil Oil Corporation motivaram um grande número de cientistas a estudarem novos mecanismos de formação de moldes para a preparação de sílica mesoporosa, com o intuito de entender os processos envolvidos na estruturação e estabilização desses sistemas bem como a preparação de outros óxidos metálicos mesoporosos.

Simultaneamente ao descobrimento do MCM-41, um procedimento de síntese alternativa de sílica mesoporosa foi descrito por Yanagisawa et al.¹² a partir de um silicato lamelar, denominado kanemita, constituído por camadas simples de tetraedros de sílica. Este material é conhecido como FSM-16 (Folded Sheet Mesoporous). Sua preparação é similar à do MCM-41, embora o mecanismo de

formação não seja o LCT, mas sim o mecanismo “Folded Sheet” (folhas dobradas). Neste mecanismo, os compósitos orgânico-inorgânicos são formados por intercalação de silicatos em camadas, usando surfactantes. A transformação para a fase hexagonal ocorre durante o tratamento hidrotérmico, por condensação dos grupos silanóis.

Steel et al.³⁵ propuseram um mecanismo de síntese de sílica mesoporosa denominado “mecanismo de enrugamento em camadas” (Puckering Layer Model). Segundo este mecanismo, as espécies inorgânicas de silicato dissolvidas no meio reacional, formam uma estrutura em camadas entre as quais as micelas de surfactante catiônico estariam confinadas. A polimerização dos ânions silicato promoveria deformações das camadas, as quais terminariam por originar os canais hexagonais.

Zana et al.³⁶ apresentaram um mecanismo no qual o silicato adicionado não se acumula em torno das micelas. Eles propuseram uma rota onde a etapa inicial de formação dos materiais mesoporosos é o desenvolvimento e o crescimento de polímeros de silicato. À medida que estes polímeros crescem, vão se ligando a quantidades crescentes de surfactante de uma maneira cooperativa. Quando estes polímeros se ligam a uma quantidade suficiente de íons surfactante, ocorre a precipitação de um complexo formado por polímeros de sílica e íons surfactante.

Dentre muitos, os estudos mais extensivos sobre mecanismo de formação das estruturas mesoporosas foram feitos por Firouzi et al.³⁷. Eles sugeriram que a densidade de cargas das espécies inorgânicas determina como o surfactante se associa a cada entidade inorgânica. Além do mais, esta densidade de cargas determina a distância média entre as cabeças polares do surfactante, o tipo de confinamento e a energia das interações intermoleculares das espécies inorgânicas.

Stucky et al.³⁸ desenvolveram uma metodologia de preparação de pós de sílica mesoporosa a partir da adição à temperatura ambiente, de tetraetilortosilicato (TEOS) em solução aquosa fortemente acidificada (por HCl ou HBr) contendo o surfactante cloreto de cetiltrimetilamônia. A variação da concentração e da natureza do ácido empregado possibilitou a preparação de sílica com arranjo lamelar, cúbico bicontínuo e hexagonal dos poros. O precipitado tinha uma proporção surfactante/contra-íon igual a 1:1 e o surfactante foi facilmente extraído por lavagem com etanol. A partir dessas evidências os pesquisadores propuseram que a formação do arranjo periódico mesoporoso ocorre a partir da interação mútua entre

o surfactante catiônico (S^+) seu contra-íon (X^-) e o precursor catiônico (I^+) da fase inorgânica. As micelas compostas pelo surfactante são cercadas pelos contra-íons, que interagem com os grupos silanóis protonados. Os materiais preparados a partir da interação $S^+X^-I^+$ foram chamados de SBA (Santa Barbara – Universidade da Califórnia – E. U. A.).

Galarneau et al.³⁹ estudaram a cinética de formação de pós de sílica mesoporosa do tipo MCM-41, a partir da adição de TEOS em solução salina contendo surfactante à base de amônia quaternária a pH controlado. O mecanismo e a cinética da sílica mesoporosa do tipo MCM-41 proposto por Galarneau descreve as principais etapas de formação das micelas, que dependem de trocas iônicas em solução e do equilíbrio entre as interações íon/surfactante e/ou da dinâmica do sistema coloidal. A figura 1.2.8 representa o mecanismo sugerido por Galarneau³⁹ para a formação da fase hexagonal, a partir da solução aquosa contendo surfactantes e TEOS. Em um primeiro instante há a troca de íons Br^- por $Si(OH)_3^-$ localizados entorno das micelas, depois há a formação de espécies condensadas de silício, o que diminui a repulsão eletrostática e favorece o crescimento de micelas cilíndricas. Finalmente ocorre a formação de estrutura com arranjo hexagonal com uma camada superficial de sílica.

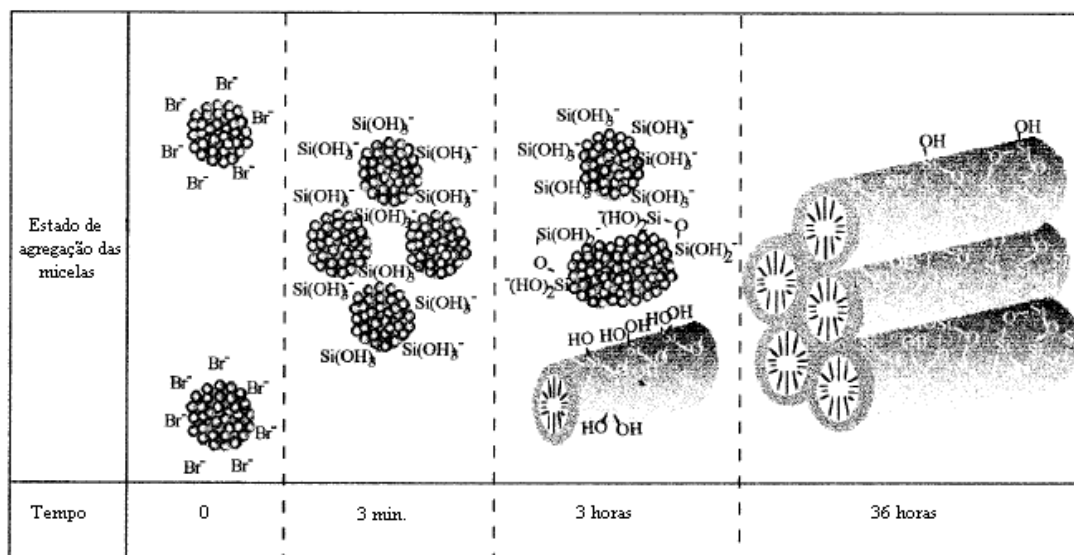


Figura 1.2.8: Representação esquemática do processo de formação da sílica mesoporosa.³⁹

Sílica mesoporosa na forma de pó também foi preparada a partir da adição sob agitação de TEOS em solução aquosa contendo quantidade equimolar de

alquilamina, seguida pela adição de água, ajuste do pH com HCl diluído e posterior co-precipitação. Foram preparadas sílicas com arranjo poroso lamelar, cúbico e hexagonal. Os pesquisadores propuseram a existência de ligações de hidrogênio entre o surfactante não-iônico (S^0) e os grupos silanóis (I^0). A família de materiais preparada a partir desta rota foi chamada de HMS. O emprego de surfactantes não-iônicos do tipo alquilaminas apresentou como vantagem a possibilidade de sua recuperação pela lavagem com etanol.²¹

A preparação de pós de sílica mesoporosa tipo MSU foi obtida a partir da adição de TEOS à solução aquosa de surfactante não-iônico. O material obtido apresentou arranjo de poros hexagonal e também neste caso interações surfactante/fase inorgânica do tipo S^0I^0 . Em outro trabalho dos pesquisadores da Universidade da Califórnia⁴⁰, foi desenvolvida uma rota de preparação de sílica mesoporosa ordenada a partir do emprego de moldes à base de surfactante não-iônico (do tipo C_nEO_m) ou de co-polímeros polietoxilados e polipropoxilados como o Pluronic P123 ($E_{20}PO_{70}EO_{20}$). A formação de sílica se dá à temperatura ambiente, a partir da adição do TEOS em solução fortemente ácida (HCl 2M) contendo o surfactante não-iônico ou o co-polímero. Os autores sugeriram que em meio fortemente ácido, os oxigênios dos etóxidos e dos propóxidos que compõem os surfactantes e os co-polímeros são protonados (S^0H^+), assim como os grupos silanóis, formando espécies do tipo $[SiOH_2]^+$. Sendo assim, a interação surfactante/fase inorgânica é do tipo $(S^0H^+)(X^-)$, sendo X^- o haleto do ácido. Os materiais preparados a partir de interações desta natureza também foram classificados como sendo do tipo SBA. Cabe ressaltar que foram preparados pós de sílica mesoporosa hexagonal (a partir do uso de copolímeros) com diâmetro de poros de até 10 nm e volume de poros de até $1,23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, sem a necessidade do emprego de líquido apolar, para expandir as micelas. Os surfactantes não-iônicos e os co-polímeros são biodegradáveis e podem ser extraídos da sílica por lavagem com etanol, sendo que a rota de preparação leva a interações surfactante/fase inorgânica do tipo S^+X^- (quando a reação ocorre em pHs fortemente ácidos). Estas características, aliadas ao baixo custo destes compostos face aos surfactantes iônicos, constituem a grande vantagem desta rota.

O tipo de interação surfactante/fase inorgânica tornou-se um dos parâmetros mais importantes na definição da rota de preparação de materiais mesoporosos. Assim sendo, esses materiais são classificados de acordo com a natureza das

interações entre as espécies inorgânicas e o surfactante. A figura 1.2.9 apresenta a classificação geral das diferentes famílias de materiais mesoporosos, onde **S** representa o surfactante, **I** a fase inorgânica, **X** e **M** o ânion e o cátion (contra-íons do surfactante).

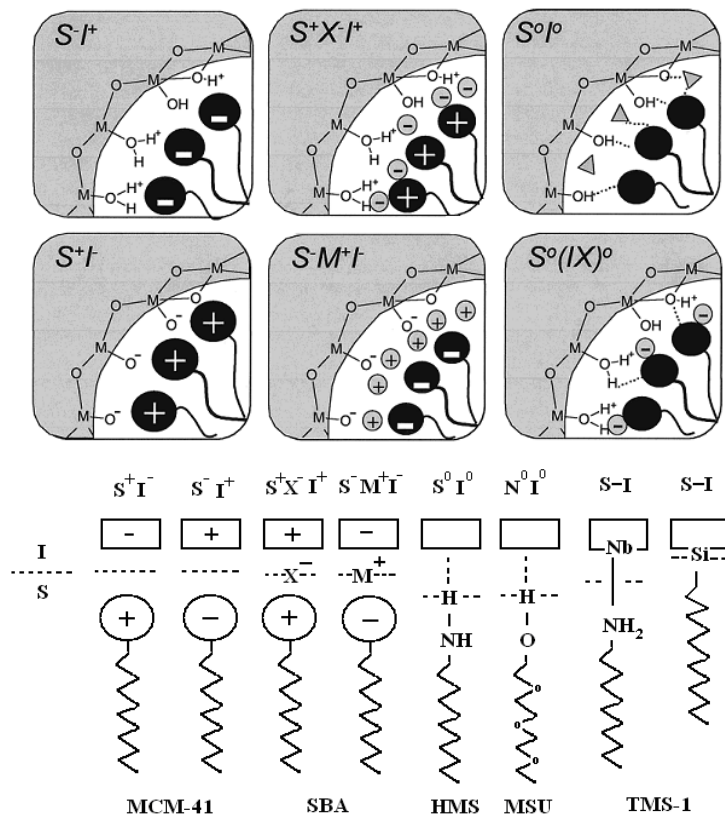


Figura 1.2.9: Classificação geral das diferentes famílias de materiais mesoporosos, onde **S** representa o surfactante, **I** a fase inorgânica, **X** e **M** o ânion e o cátion (contra-íons do surfactante).^{21,41}

Materiais do tipo MCM-41 são preparados a partir de espécies inorgânicas aniônicas ou catiônicas e do surfactante com carga elétrica de sinal oposto, de maneira que a atração eletrostática entre os pares iônicos é a interação predominante. Os materiais do tipo SBA também apresentam interação de natureza eletrostática entre surfactante e a espécie inorgânica. A diferença está no fato de o surfactante (**S**) e a fase inorgânica (**I**) apresentarem carga elétrica de mesmo sinal, tendo os contra-íons participação na estabilização do sistema. Materiais do tipo HMS são obtidos através do emprego de aminas com cadeias carbônicas longas e precursor de fase inorgânica à base de alcóxido. Por outro lado, se o composto à base de amina for substituído por surfactante à base de etóxido, o material obtido será classificado como MSU. Nestes dois casos, a interação entre o surfactante e a

fase inorgânica se dá por ligações de hidrogênio. Os materiais obtidos através de reações que levam à formação de híbrido orgânico-inorgânico são denominados TMS-1.^{21,41}

De 1992 em diante, muito foi feito no sentido de compreender os mecanismos envolvidos na formação de sílica mesoporosa a partir do uso de surfactantes ou moléculas anfifílicas de diversas naturezas.^{39,42-47} O desenvolvimento e compreensão da técnica de moldagem possibilitou o seu emprego na preparação de materiais mesoporosos (periódicos ou não) compostos por outros óxidos metálicos e empregando uma grande variedade de diferentes moldes. Trabalhos anteriores mostraram que defeitos topológicos na fase cristal líquido (deslocações e declinações, etc.) podem atuar como agentes direcionadores para a obtenção de sílica com morfologias originais e complexas.^{21,23} A energia que é necessária para criar o defeito na fase cristal líquido é certamente menor do que a energia necessária pra formar um defeito em uma rede sólido cristalina. Essa vantagem energética permite criar facilmente defeitos estendido, distorcendo fortemente o campo direcional. Em sistemas de cristal líquido, as interações de superfície são de importância primordial; certamente, podem causar a estabilização de um determinado tipo de defeito, favorecendo uma ancoragem particular do direcionador. Por outro lado, os campos adicionais, tais como a gravidade, elétrico, magnético, podem modificar os processos de nucleação e crescimento da fase cristal líquido, estruturando o campo direcionador em uma forma original. Por exemplo, espécies de sílica diluídas em uma solução aquosa de formamida, em presença do C₁₆TMABr conduzem a formação de fibras de sílica helicoidais ocas, apresentando paredes mesoporosas. Essas complexas estruturas hierárquicas são formadas na interface solução/ar.^{21,23} Fibras mesoporosas ocas foram igualmente sintetizadas em sistemas bifásicos (água acidificada/hexano ou água acidificada/tetracloroeto de carbono). A figura 1.2.10 apresenta alguns materiais mesoporosos com diferentes morfologias.

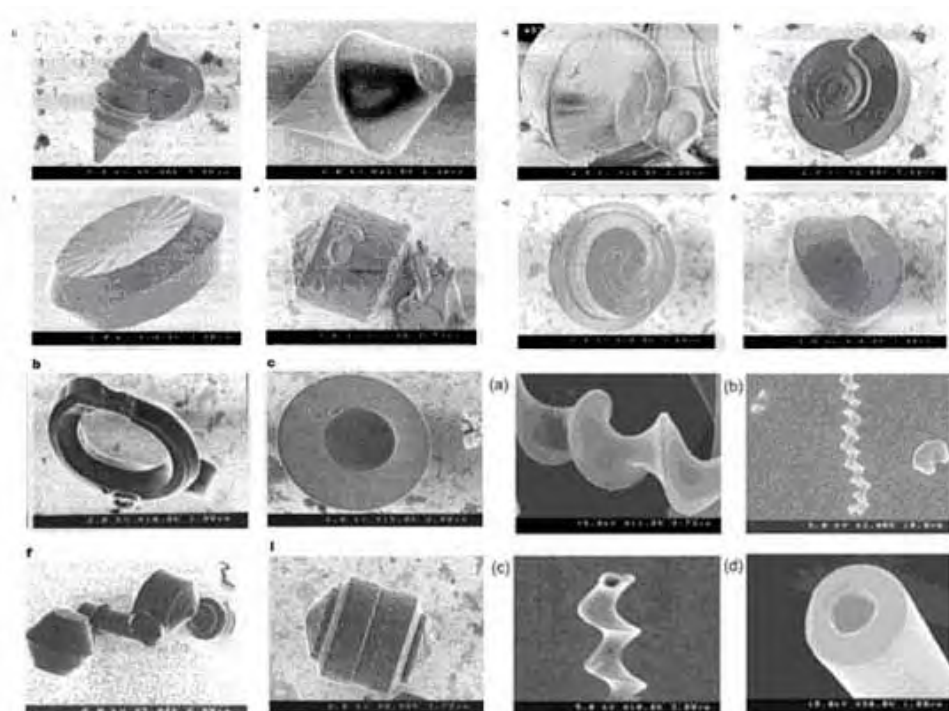


Figura 1.2.10: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de sílica mesoporosas com diferentes morfologias. ^{23,48,49}

A partir do mecanismo de síntese “template” proposto pelos pesquisadores da *Mobil Oil Corporation*, diversos trabalhos foram desenvolvidos visando à obtenção de novos materiais mesoporosos, bem como novas rotas de síntese.³²⁻⁴⁰ Contudo, a principal desvantagem apresentada por essas metodologias está relacionada ao longo tempo gasto no processo pós-síntese, necessário para a remoção do surfactante, tanto por ataques químicos quanto por tratamento térmico.

Uma proposta para minimizar esta dificuldade é apostar em novas rotas sintéticas baseadas em uma única etapa e assim eliminar o processo pós-síntese. Neste sentido esta tese propõe associar a metodologia sol-gel e a técnica de pirólise de aerossol para a obtenção destes materiais com reduzido tempo de síntese.

1.3 Metodologia Sol-Gel e Pirólise de aerossol

1.3.1 O Processo Sol-Gel

O processo sol-gel começou a despertar interesse a partir de meados de 1800, quando Ebelman e Graham estudaram a preparação de vidros e materiais cerâmicos a partir da sílica gel. Nos anos seguintes a motivação pelo processo diminuiu devido ao longo tempo de secagem e existência de fraturas no material, levando a uma conseqüente redução no interesse tecnológico, contudo, a partir de 1920 o interesse é retomado após os experimentos de Liesegang.⁵⁰

O método sol-gel foi empregado pela primeira vez em escala industrial pela Schott Glass em 1939, para deposição de camadas de óxidos sobre vidros. Na mesma época, Kistler mostrou que a estrutura do gel não era destruída quando se efetuava a secagem em condições planejadas. Isto permitiu demonstrar a existência da estrutura sólida no interior dos géis e preparar corpos com porosidade superior a 95%, de grande interesse para isolamento térmico e acústico.⁵¹

O método foi popularizado por Roy et al.⁵²⁻⁵³ que reconheceram o grande potencial do processo, obtendo altos níveis de homogeneidade em géis coloidais, sendo que nas décadas de 50 e 60 obtiveram cerâmicas formadas a partir de óxidos de Al, Si, Ti, Zr e muitos outros metais que não eram utilizados tradicionalmente.⁵⁰

Nesse período, esferas de óxidos radioativos com diâmetro de 10 µm foram sintetizadas para aplicação em reatores nucleares⁵⁴; houve o desenvolvimento do pó de sílica coloidal⁵⁰ e através da utilização da amônia como catalisador, Stöeber et al.⁵⁵ obteve um maior controle da morfologia e tamanho das partículas de sílica. Posteriormente, Dislich⁵⁶ controlando a taxa das reações de hidrólise e condensação de alcóxidos, durante transição sol-gel, viabilizou a preparação de vidros com vários componentes, possibilitando a síntese de corpos monolíticos de sílica utilizados como moldes para a fabricação de fibras óticas em diversos grupos de pesquisa, ou na preparação de fibras diretamente dos géis.⁵⁷ Entretanto houve um notável desenvolvimento na área a partir da preparação de materiais compósitos constituídos por géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos e copolímeros, formados por ligações entre cadeias poliméricas orgânicas e inorgânicas.^{58,59}

O interesse pelo processo sol-gel foi multiplicado durante as últimas décadas pela variedade de novos materiais preparados e pelo fato de envolver uma grande

interdisciplinaridade entre a química e as ciências dos materiais, interligando inúmeras áreas.⁵⁰ Além disso, o processo facilita o controle estequiométrico, a porosidade, a estrutura cristalina e o tamanho e forma das partículas, os quais são fatores que influenciam nas propriedades ópticas, mecânicas, elétricas, magnéticas, biológicas e catalíticas do produto final, sendo uma alternativa eficiente para preparação de catalisadores, óxidos homogêneos inorgânicos, adsorventes, biossensores, guias de ondas, materiais ópticos e vidros.^{54, 60-63}

A figura 1.3.1 representa o processo sol-gel e os tipos de materiais que podem ser obtidos.

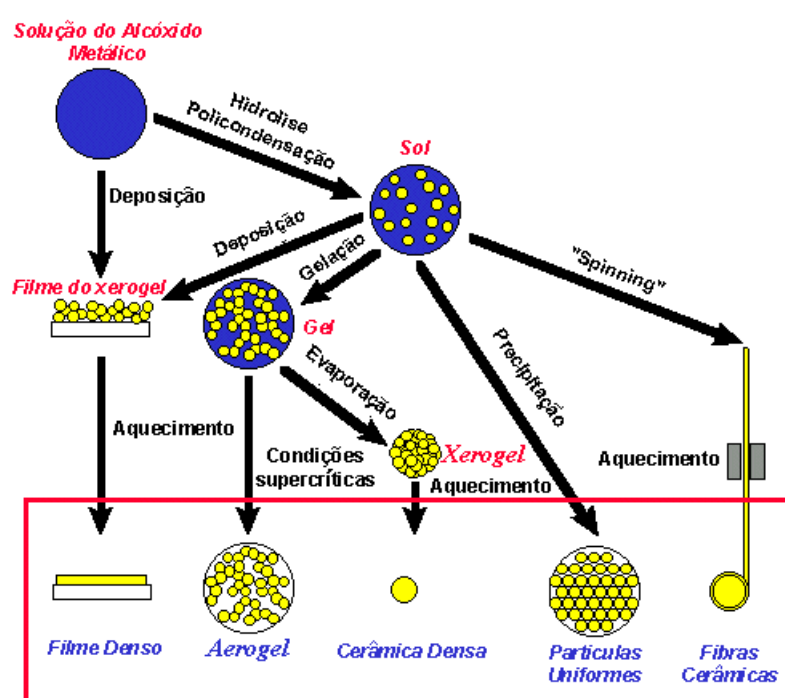


Figura 1.3.1: Ilustração do processo Sol-Gel.⁶⁴

O termo *sol* é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais estáveis em um fluido, enquanto que o termo *gel* pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Um colóide é uma suspensão em que a fase dispersa é tão pequena (1~1000 nm) que as forças gravitacionais são negligenciáveis e as interações são dominadas por forças fracas, como atração de Van der Waals e de cargas superficiais.⁶⁵

Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação de partículas primárias que só podem ocorrer pela variação apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem reações de polimerização através da interação entre as longas cadeias poliméricas lineares. O processo apresenta algumas vantagens tais como: melhor homogeneidade, melhor pureza do produto; baixa temperatura de preparação; economia de energia e possibilita a obtenção de novos materiais. Entretanto, possui algumas desvantagens como o alto custo de algumas matérias-primas e grande contração durante o processo.⁶⁵

Na metodologia sol-gel, os precursores para a preparação de um colóide consistem de um elemento metálico ou semi-metálico ligado covalentemente a um grupamento alcóxi, como por exemplo, o metoxi (•OCH_3) ou etoxi ($\text{•OCH}_2\text{CH}_3$). Sua hidrólise é rápida, principalmente em compostos cujo grupo alquil (R) é pequeno, é difícil de ser evitada e resulta na precipitação de aglomerados resultando em um processo indesejado. A hidrólise pode ser retardada por modificações estruturais utilizando-se moléculas modificadoras, tais como álcool, acetilacetona, acetoacetato alílico, diól e ácidos orgânicos (ácidos mono carboxílicos e ácido metacrílico).^{54, 61-63,65-72}

Entretanto alguns alcóxidos como os de silício possuem uma baixa reatividade (se comparados aos alcóxidos de titânio) sendo necessário a adição de catalisadores ao processo para promover um aumento na velocidade das reações de hidrólise e condensação. Além disso, a velocidade também é influenciada pela temperatura, solvente e pelo tamanho do grupo alcóxido devido a fatores estéricos, sendo que o aumento no tamanho desses grupos e o maior número de ramificações diminuem a velocidade de hidrólise.^{65,73}

A síntese de materiais pelo processo sol-gel ocorre através da hidrólise do alcóxido precursor por adição de água havendo a troca dos grupos OR pelos grupos hidroxilas da água, figura 1.3.2, que dá origem a um sol homogêneo a nível molecular, nesta situação o sistema possui baixa viscosidade e pode ser moldado. Essa homogeneidade se deve à habilidade dos alcóxidos formarem soluções em uma grande variedade de solventes e na presença de outros alcóxidos ou derivados metálicos.^{50,54,57,74} Subseqüentemente ocorrem reações de condensação envolvendo

os grupos M-OH, produzindo-se ligações M-O-M além dos produtos secundários água e álcool.⁵⁴

De acordo com o elemento metálico, com o passar do tempo, as partículas coloidais tendem a agregar-se, formando um retículo tridimensional. As regiões estruturadas crescem até a rede sólida ocupar cerca de metade do volume total, situação onde a viscosidade é máxima, o sistema atinge o ponto de gel, onde uma cadeia rígida interconectada com poros de dimensão submicrométricas passa a comportar-se como um sólido elástico, essa etapa é conhecida como gelação.⁷⁵ A partir do ponto de gel as cadeias estruturadas crescem conjuntamente, formando uma rede contínua por todo o sistema. Para obtermos um gel quimicamente estável e resistente é necessário retirar a água e o álcool presente nos poros do gel, ocorrendo uma redução no volume de 5 a 10 vezes, sendo que principalmente a secagem e o tratamento térmico podem afetar diretamente na obtenção da estrutura final do material.^{65-72,75,76}

As reações fundamentais que ocorrem durante o processo estão representadas abaixo.

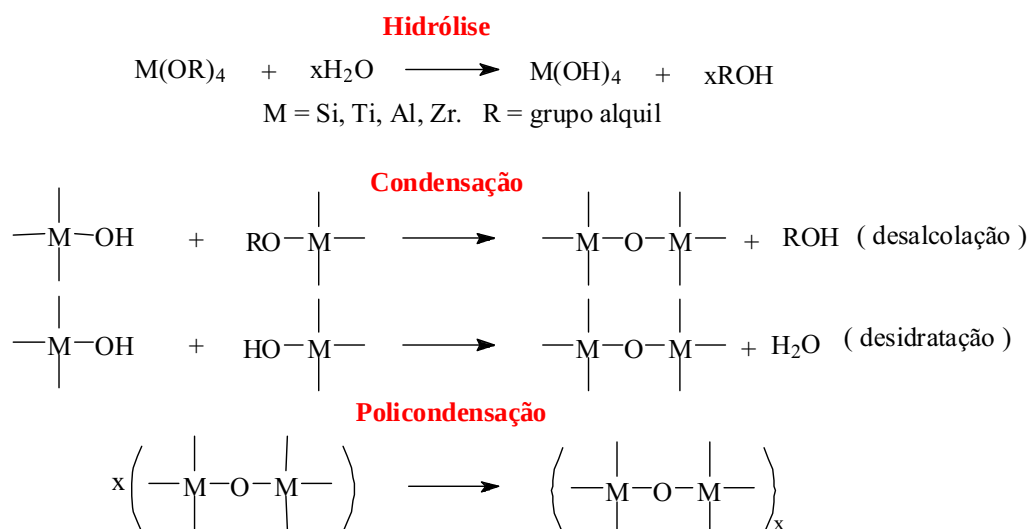


Figura 1.3.2: Ilustração do processo Sol-Gel.⁷⁶

As propriedades do material obtido (isto é, área superficial específica, tamanho médio dos poros e sua distribuição) dependem fortemente dos parâmetros utilizados no processo, tais como razão molar água:alcóxido, a natureza e a concentração do catalisador e o tipo do precursor. No mecanismo do processo sol-

gel a hidrólise e policondensação ocorrem através de reações catalisadas por ácidos ou bases, sendo que os ácidos inorgânicos e amônia são os mais utilizados.^{54,55,65}

A utilização do catalisador não promove apenas variações cinéticas nas reações de hidrólise e condensação, mas também modifica a estrutura da rede. Em geral, um valor baixo tanto no pH quanto na concentração de água produzem materiais com alto grau de ramificações e estruturas mais compactas e densas com tamanho médio de poros pequeno, enquanto que valores altos de pH e de concentração de água produzem cadeias com poucas ramificações conduzindo a materiais mais porosos. No caso da sílica, em meio ácido obtêm-se preferencialmente géis poliméricos, enquanto que em condições alcalinas é possível preparar géis particulados (coloidais).^{54,55,65,75}

Em condições ácidas, o grupamento alcóxido é protonado rapidamente. A densidade eletrônica do átomo de silício diminui, tornando-o mais eletrofílico e mais susceptível a ataques da água, resultando na formação de um estado de transição pentacoordenado com um mecanismo do tipo SN_2 .⁷⁴ O estado de transição decompõe-se por deslocamento com a formação de álcool, como exemplificado na figura 1.3.3.

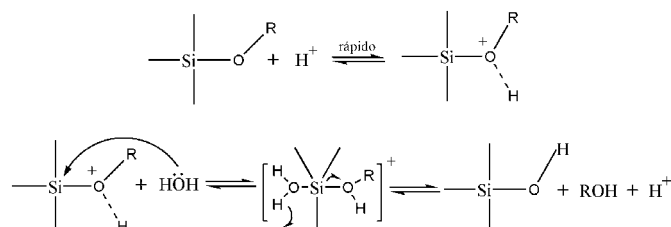


Figura 1.3.3: Mecanismo de catálise ácida.⁷⁵

A hidrólise, quando realizada por meio de catálise básica, procede muito mais lentamente que a hidrólise ácida, quando utilizada a mesma concentração de catalisador.⁷⁷ Embora a hidrólise seja lenta, ela tende a ser completa e irreversível.⁵¹ Os átomos de oxigênio do grupamento alcóxido tendem a repelir-se do grupo nucleofílico, OH^- . Sob as condições básicas é típico que ocorra a dissociação da água para produzir ânions OH^- em uma primeira etapa rápida. O ânion OH^- é então mais propenso ao ataque ao átomo de silício.⁷⁷ Um mecanismo tipo SN_2 tem sido proposto no qual o OH^- substitui o grupamento OR, como exemplificado na figura 1.3.4.

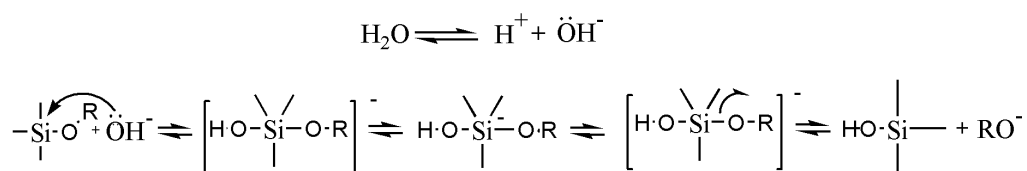


Figura 1.3.4: Mecanismo de catálise alcalina.⁷⁵

Em ambos os mecanismos, a condensação libera moléculas pequenas, como a água ou álcool, sendo que esse tipo de reação pode continuar e formar grandes moléculas pelo processo de polimerização. A partir do processo sol-gel o desenvolvimento de novos materiais com propriedades químicas, mecânicas e ópticas apresentou um vasto campo de aplicação devido à simplicidade do processo e a alta pureza dos materiais.⁵⁴ Partículas ultrafinas ou nanopartículas (tamanho de até 100 nm) são de grande interesse devido ao comportamento químico e físico notavelmente diferente dentre os encontrados na maioria de outros sistemas. Elas apresentam grande potencial para aplicações em indústrias eletrônicas, químicas ou mecânicas, incluindo supercondutores, catalisadores, matrizes para liberação de fármacos, sensores, materiais magnéticos e em pigmentos.⁷⁸

Numerosas técnicas foram desenvolvidas para a obtenção partículas esféricas não aglomeradas e com uma estreita distribuição de tamanho (monodispersa). Dentre elas o processo sol-gel tem sido o mais estudado, entretanto, apresenta desvantagens como o uso necessário de soluções diluídas para a obtenção de partículas monodispersas e longos tempos de processamento que limitam a aplicação dessa tecnologia, principalmente para fins comerciais.^{60,78}

Para que os processos sejam industrialmente interessantes, eles devem apresentar um controle característico de partículas, incluindo tamanho, morfologia e composição, além de baixo custo e produção elevada e contínua. Em geral, o processo de aerossol apresenta essas características que permitem, com relativa simplicidade, a obtenção de partículas em gramas ou toneladas preparadas diretamente a partir de precursores moleculares.

1.3.2 Pirólise de aerossol

A pirólise de aerossol é um processo comumente usado na obtenção de uma variedade de materiais na forma de pós, incluindo metais, óxidos metálicos, cerâmicas, materiais supercondutores, fulerenos e materiais na escala nanométrica. O processo envolve a nebulização da solução precursora em gotas que posteriormente são direcionadas por um gás de arraste para um forno aquecido. Dentro do forno, a evaporação do solvente e as reações internas nas partículas levam a formação do produto final com uma alta pureza em relação aos processos convencionais. Esta pureza depende apenas da pureza da solução precursora, além disto, as partículas produzidas por pirólise de aerossol são mais uniformes em composição e tamanho do que as produzidas por várias outras técnicas devido a reação estar confinada a escala micrométrica (dentro da gota).^{79,80}

No processo de pirólise de aerossol, existem três etapas distintas: a geração de aerossol, a sua pirólise e a recuperação do material final. O aerossol pode ser gerado a partir de nebulização por ultra-som, gerado por uma pastilha piezo-elétrica que vibra debaixo do líquido quando um campo elétrico de alta frequência é aplicado, causando assim, a formação da gota. A propagação destas ondas faz aparecer uma sucessão de ondas de compressão e dilatação no interior do líquido, levando ao fenômeno de cavitação. Microgotas são ejetadas da superfície do líquido pela formação de um “geiser”.^{81,82} O fenômeno de cavitação depende, principalmente, da frequência ultra-sonora, da tensão superficial do solvente, da viscosidade e da temperatura da solução a ser nebulizada. A nebulização da solução precursora em gotas é um importante passo no processo. As características do aerossol gerado determinam a taxa de produção e a distribuição do tamanho das gotas, posteriormente a distribuição do tamanho de partículas.^{80,82}

Suh et al.⁷⁹ utilizaram pastilhas piezo-elétricas de umidificadores residenciais como fonte de alta frequência para a produção de partículas submicrométricas de sílica porosa. Neste trabalho, os pesquisadores usaram uma câmera digital (SONY DSC-F828) e estimaram uma velocidade de movimento para as maiores gotas de aproximadamente 5 m/s, figura 1.3.5, sugeriram uma alternativa econômica para a nebulização da solução precursora.

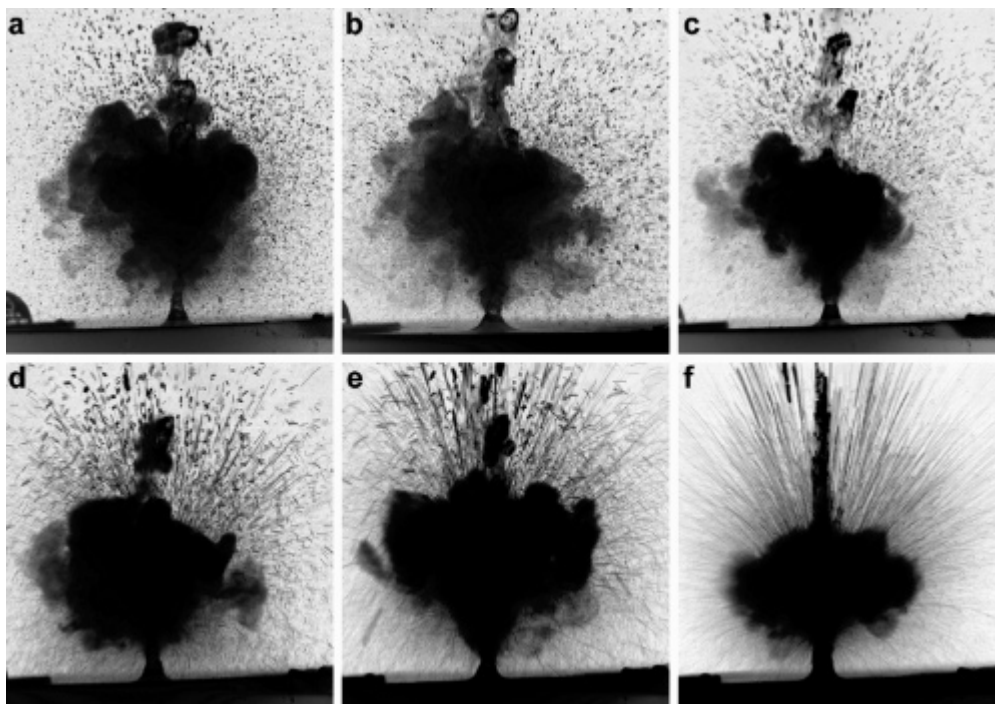


Figura 1.3.5: Fotografias da fonte ultrassônica em função da velocidade da pastilha com água como o solvente. Para melhorar o contraste, usaram-se os negativos das fotos: (a) 0,5, (b) 1, (c) 2, (d) 4, (e) 8, e (f) 16 ms. Cada fotografia apresenta aproximadamente $15 \times 15 \text{ cm}^2$.⁷⁹

Na segunda etapa, o aerossol gerado é carregado por um fluxo de gás (o ar filtrado é bombeado diretamente para dentro do sistema) através das zonas (geralmente duas) de tratamento térmico, figura 1.3.6. A primeira região é conhecida por zona de secagem, durante esta etapa, com temperatura baixa (da ordem de 90°C), o solvente da solução precursora é evaporado para gerar um precipitado inicial. Na segunda região (zona de decomposição), temperatura mais elevada ($600 - 1100^\circ\text{C}$), o precipitado inicial é transformado no produto final.^{82,83}

A terceira e última etapa (recuperação dos pós), geralmente envolve uma filtragem. Para grãos da ordem de $1 \mu\text{m}$ e velocidades de formação de aproximadamente 1g/h , filtros eletrostáticos são utilizados.⁸²

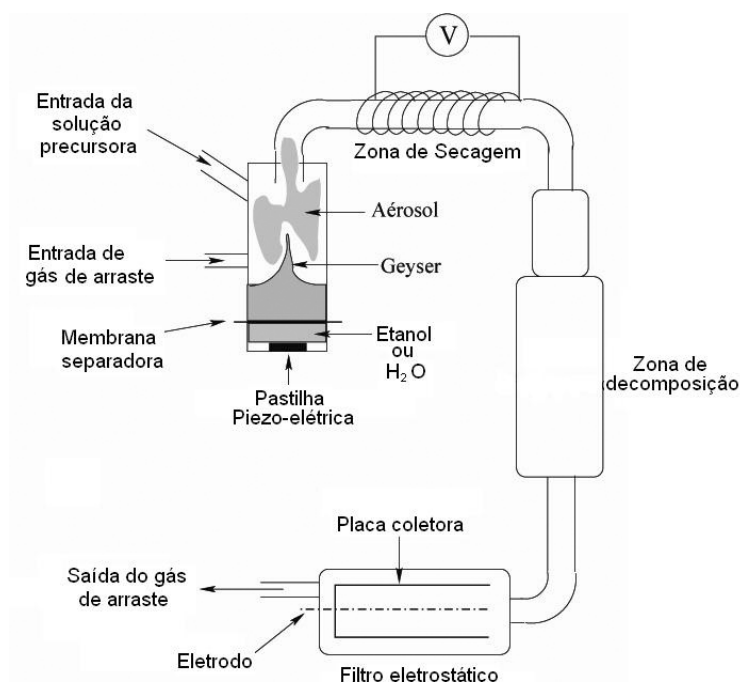


Figura 1.3.6: Representação esquemática do sistema de pirólise de aerossol.⁸²

Outra vantagem da pirólise de aerossol é a relativa simplicidade do processo, o qual permite a obtenção de materiais em toneladas. Entretanto, este processo apresenta alguns desafios interessantes, como o fato de que todos os reagentes devem ser solúveis, estáveis e coexistirem em razões estequiométricas apropriadas na solução precursora. Contudo, isto não é difícil, visto que as soluções precursoras podem ser produzidas a partir de materiais de baixo valor comercial, como os acetatos e nitratos. A separação de fase pode ocorrer para materiais multicomponentes devido a diferentes solubilidades dos precursores e isto deve ser eliminado, mesmo que a segregação esteja confinada ao tamanho da gota. Para isto, utilizam-se precursores com apenas um componente.^{80,83}

Finalmente, o desafio é obter um bom controle sobre a morfologia das partículas. Frequentemente, partículas ocas ou fragmentadas são formadas, as quais são indesejáveis na maioria das aplicações que utilizam pós. Partículas sólidas são formadas com a escolha correta da solução precursora e controle das outras variáveis do processo, mas o controle morfológico é amplamente um processo empírico. Os tipos de materiais que podem ser produzidos por pirólise de aerossol são limitados apenas pelos precursores. Soluções de acetato, cloreto, nitrato, citrato e oxalato foram extensivamente usados para produzir uma ampla variedade de materiais. Esses precursores apresentam a vantagem de terem um

Além disso, a natureza do precursor é o fator dominante na determinação da morfologia do produto final. Estudos teóricos baseados na evaporação apontaram que freqüentemente, a precipitação começa na superfície da gota, onde se encontra a maior concentração de soluto o que resulta na formação de partículas ocas ou porosas.^{80,83}

Suh et al.⁸⁴ estudaram a toxicidade celular (citotoxicidade) de partículas porosas, ocas e preenchidas de titânia/sílica dopadas com cobalto por pirólise de aerossol, figura 1.3.8. Os resultados revelaram que estes nanocompositos apresentaram uma citotoxicidade significativamente menor se comparados as nanopartículas do metal e do semicondutor, incentivando assim, as pesquisas em sistemas com liberação controlada de fármacos, marcadores biológicos, etc.⁸⁴

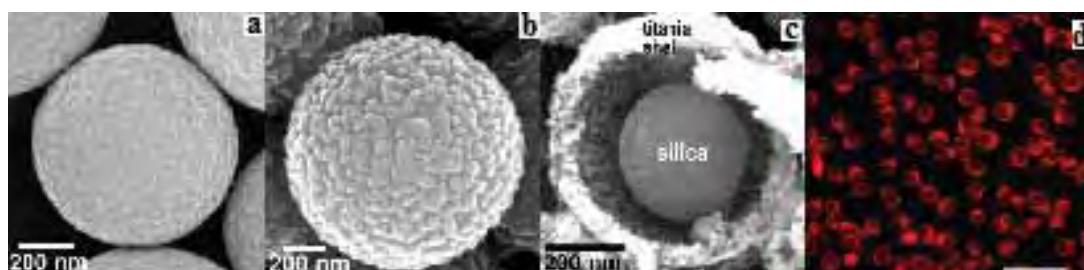


Figura 1.3.8: Nanopartículas obtidas por pirólise de aerossol: a) nanocompositos de Silica/titânia, b) partícula de titânia (bruquita) recoberta com sílica e regiões de óxido de cobalto na superfície, c) partícula de titania e cobalto contendo esferas de sílica em seu interior e d) foto via microscopia confocal das células macrófagas BV2 de um camundongo contendo microesferas com rodamina adsorvidas.⁸⁴

Em outro estudo realizado por Iskandar et al.⁸⁵, partículas porosas de TiO_2 na fase bruquita utilizando partículas coloidais como moldes, figura 1.3.9 foram obtidas por pirólise de aerossol. O material sintetizado apresentou uma maior atividade fotocatalítica em relação a partículas densas devido ao aumento da área superficial e conseqüentemente da absorção de fótons.⁸⁵

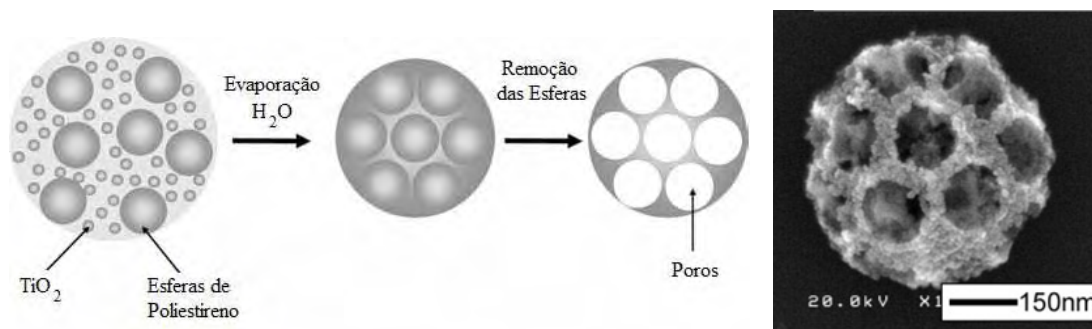


Figura 1.3.9: Formação de titânia macroporosas utilizando partículas coloidais como moldes (esquerda); Microscopia eletrônica de varredura da partícula de titania (direita).⁸⁵

Finalmente, a formação de partículas sólidas é favorecida pelo uso de precursores altamente solúveis, com baixas taxas de evaporação, gotas de pequeno tamanho, soluções com baixa concentração, longo tempo de passagem pelos fornos e precursores que formam sais permeáveis. Além disto, o controle sobre a morfologia torna-se possível pela escolha apropriada do precursor (alta solubilidade e crosta permeável) e pelo controle da temperatura e umidade do processo.^{80,83}

Em 2003, Boissière et al.⁸⁶ realizaram o primeiro estudo *in-situ* de SAXS (espalhamento de raios-X a baixo ângulo) durante o processo de pirólise de aerossol na obtenção de sílica e titânia mesoporosa. Neste estudo, verificou-se a influência da concentração de etanol e água na solução precursora. As medidas foram obtidas com tempo de aquisição de 100 segundos, variando-se a temperatura do forno de decomposição entre 25 e 500°C. Os resultados mostraram que os materiais obtidos a partir de soluções ricas em etanol apresentaram um maior grau de organização de poros do que os obtidos a partir de soluções ricas em água, figura 1.3.10.⁸⁶

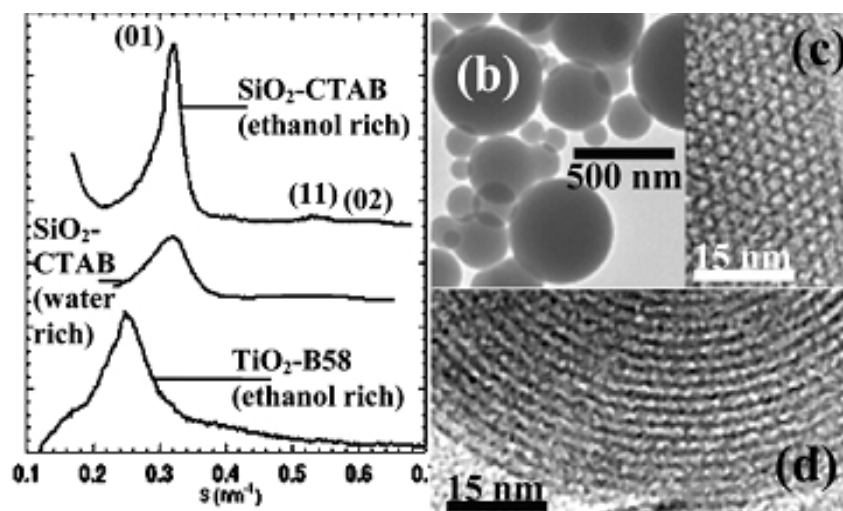


Figura 1.3.10: a) diagramas de SAXS das partículas obtidas a 350°C, e micrografias eletrônicas de transmissão das partículas obtidas a partir de soluções precursoras ricas em etanol: b) global, c) direções (001) e d) direções (100).⁸⁶

Em 2004, Areva et al.⁸⁷ descreveram a síntese de partículas de sílica mesoporosa com recobrimento de porosidade bimodal. Para isto, os pesquisadores partiram de uma solução precursora contendo dois tipos de surfactantes, o copolímero F127 [(EO)₁₀₆(PO)₇₀(EO)₁₀₆] e o catiônico fluorcarbono IC-11 [C₈F₁₇CH₂OHCH₂NH(C₂H₅)₂Cl]. A temperatura do forno de decomposição foi mantida a 350°C e posteriormente, o material foi tratado à 600°C durante 5h. A figura 1.3.11, apresenta as micrografias das partículas mesoporosas contendo uma fina camada na superfície com um arranjo de poros diferente em relação ao centro da partícula.⁸⁷

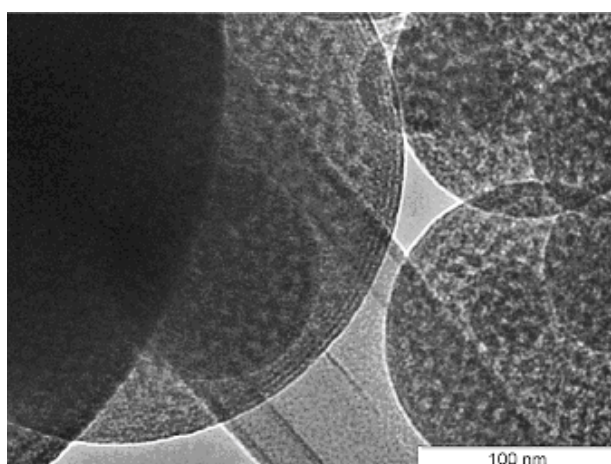


Figura 1.3.11: Micrografia eletrônica de transmissão das partículas calcinadas de sílica mesoporosas sintetizadas na presença de dois surfactantes.⁸⁷

Em 2008, Stucky et al.^{88,89} publicaram dois trabalhos sobre a preparação de matrizes mesoporosas dopadas com íons terras raras obtidas pelo processo de pirólise de aerossol. No primeiro trabalho, matrizes mesoporosas de titânia dopadas com diferentes concentrações de európio e samário foram posteriormente tratadas termicamente à 400°C. A partir dos estudos espectroscópicos, os pesquisadores concluíram que as mudanças observadas nos espectros de emissão eram provenientes das diferentes concentrações dos íons Eu^{3+} e Sm^{3+} na matriz, figura 1.3.12. E que o tamanho e a fase cristalina dos semicondutores e suas respectivas energias de bandgap podem ser controladas pela temperatura do tratamento térmico. Além disso, constataram que com a energia apropriada do bandgap há uma absorção de luz pelos nanocristais de titânia na fase anatase e posteriormente a transferência dessa energia para os íons de terras raras.

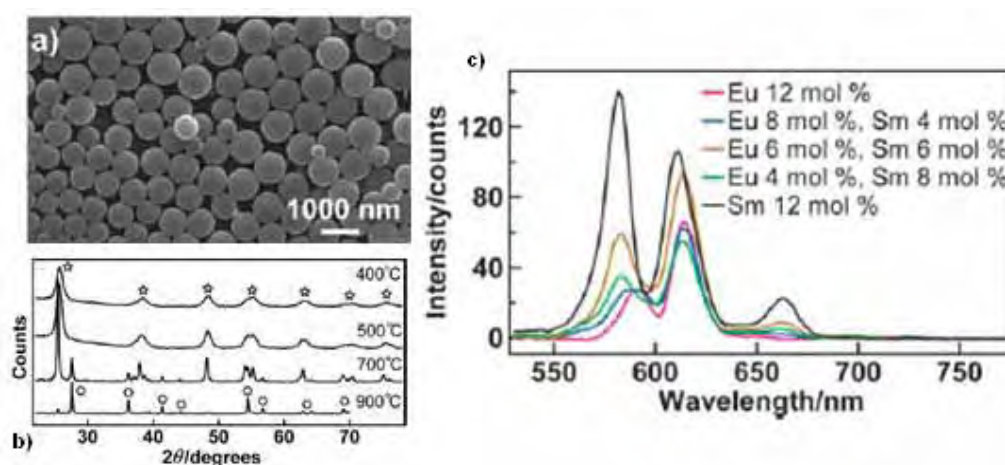


Figura 1.3.12: a) Micrografia eletrônica de varredura da matriz mesoporosa de titania, b) difratogramas de raios-X das matrizes em função da temperatura de tratamento térmico e c) espectros de emissão (λ_{exc} : 330 nm) das matrizes dopadas com diferentes concentrações de Eu^{3+} e Sm^{3+} .⁸⁸

Com relação ao segundo trabalho, os pesquisadores prepararam matrizes mesoporosas de sílica dopadas tanto com complexos európio e térbio com 1,10-fenantrolina quanto com partículas magnéticas de Fe_3O_4 . Os estudos mostraram que as matrizes dopadas com diferentes concentrações de $[\text{Eu}(\text{Phen})_4]^{3+}$ e $[\text{Tb}(\text{Phen})_4]^{3+}$ apresentam mudanças nos espectros de emissão e que a introdução de partículas de Fe_3O_4 nos canais mesoporosos de sílica não altera as propriedades magnéticas, figura 1.3.13.

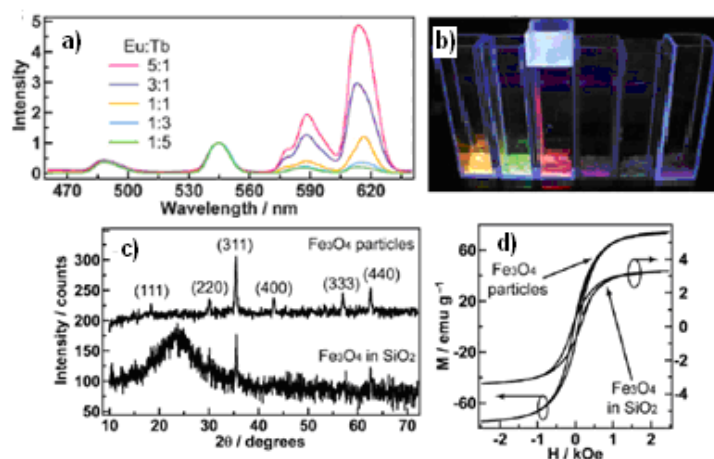


Figura 1.3.13: a) Espectros de emissão (λ_{exc} : 330 nm) da matriz contendo diferentes concentrações de $[\text{Eu}(\text{Phen})_4]^{3+}$ e $[\text{Tb}(\text{Phen})_4]^{3+}$, b) imagem das matrizes de sílica mesoporosas, c) difratograma de raios-x da amostra de sílica contendo Fe_3O_4 e d) curvas de magnetização em temperatura ambiente da amostra de sílica contendo Fe_3O_4 .⁸⁹

Conforme visto, o processo de pirólise de aerossol possibilita a produção em gramas ou em larga escala de nanopartículas de alta pureza, multicomponentes e quimicamente uniformes a partir de uma ampla variedade de precursores.^{80,83} Contudo, esses os trabalhos realizados apresentam a desvantagem do tratamento pós-síntese necessário para a completa remoção do surfactante.

1.4 Materiais mesoporosos e propriedades ópticas

Os materiais mesoporosos têm sido intensamente estudados devido à possibilidade de utilização como catalisadores, trocadores iônicos, membranas, separação de gases, em liberação controlada de drogas, sensores, dispositivos eletrônicos e em aplicações ópticas como lasers, sensores ópticos, materiais fotocrômicos e matrizes dopadas.^{33,90-92} As características esperadas para estes materiais incluem a capacidade de adsorção de gases e a seletividade nas reações de catálise e na separação de gases, além de uma alta área superficial, resistência e estabilidade mecânica, térmica e química.^{33,90-92} Com isto, estruturas mesoporosas ordenadas são bastante interessantes para a incorporação de metais, íons lantanídeos, corantes, e outros, possibilitando o desenvolvimento de propriedades multifuncionais. Estes materiais combinam de uma maneira interessante, além de uma alta estabilidade dos sistemas inorgânicos, uma nova organização das espécies dopante e os mecanismos de adsorção em poros bem definidos.^{27,33,92-95}

As espécies dopantes podem sofrer mudanças importantes em suas propriedades devido ao efeito de confinamento causado pela matriz inorgânica. Além disto, o processo de incorporação permite a proteção e o isolamento das espécies contra as interações intermoleculares e processos de fotodegradação e lixiviação, promovendo assim, o aumento da estabilidade das espécies encapsuladas. Esta estabilidade possibilita aplicações nas mais diversas áreas da ciência dos materiais.^{27,33,92-95}

Nesse cenário geral, diferentes estratégias para a incorporação dessas espécies em materiais mesoporosos têm sido estudadas. Como exemplo, podemos citar o método de impregnação, que promove o contato direto entre a estrutura porosa e a solução que contém a espécie de interesse, entretanto, a principal desvantagem é a fácil lixiviação das moléculas ativas. Aplicações como fotocatalisadores ou sensores ópticos requerem estabilidade contra os processos de extração, a qual pode ser obtida pela ligação covalente das espécies nas paredes da sílica mesoporosa. Conseqüentemente, um dos métodos de incorporação mais utilizados nos laboratórios é a pré-funcionalização da superfície da matriz mesoporosa, que permite posteriormente a fixação dessas espécies. Com isto, o processo de funcionalização geralmente permite incorporar espécies em matrizes sem causar alterações em suas propriedades espectroscópicas, além de aumentar sua fotoestabilidade e diminuir os efeitos da lixiviação.⁹⁶⁻¹⁰⁰

Sendo assim, a obtenção de materiais que apresentam estrutura ordenada de moléculas de corantes ou íons luminescentes ou ainda partículas coloidais de metais como ouro, torna-se extremamente interessante por apresentar propriedades ópticas inusitadas, possibilitando assim, a obtenção de materiais multifuncionais que podem ser utilizados em sensoriamento e fotônica.

1.4.1 Lantanídeos

O termo lantanídeos refere-se aos 15 elementos, do Lantânio (La, Z=57, [Xe] 4f⁰) ao Lutécio (Lu, Z=71, [Xe] 4f¹⁴) na Tabela Periódica. O termo Terras Raras, comum na literatura, inclui também os elementos Itrio e Escândio, que ocorrem juntamente com os lantanídeos na natureza e apresentam propriedades químicas semelhantes. Compostos com estados de oxidação variando entre 2⁺ e 4⁺ são conhecidos, porém o estado 3⁺ é o mais comum. São íons relativamente grandes e carga 3⁺ faz com que a relação carga/raio seja importante, (raio iônico, La³⁺ = 1,045

Å, $\text{Eu}^{3+} = 0,947 \text{ Å}$, $\text{Er}^{3+} = 0,89 \text{ Å}$ para número de coordenação igual à 6, $\text{Al}^{3+} = 0,53 \text{ Å}$).^{101,102} São portanto, íons duros na classificação de Pearson e suas interações com as vizinhanças são preferencialmente iônicas.

As características espectroscópicas peculiares destes íons, que levam a inúmeras aplicações, se devem basicamente a transições eletrônicas dentro da subcamada 4f. Como os orbitais 4f são blindados das interações com os ligantes pelos orbitais mais externos 5s e 5p as bandas em espectros eletrônicos se assemelham a transições atômicas (bandas estreitas que praticamente não apresentem deslocamento em energia).¹⁰³

Íons lantanídeos têm atraído considerável atenção no campo da catálise, uma vez que, os aluminossilicatos comumente utilizados em processos catalíticos heterogêneos podem sofrer diminuição da área superficial, devido a transformações estruturais. Pesquisadores vêm promovendo a dopagem de aluminossilicatos com íons lantanídeos³, pois estes íons aumentam a estabilidade térmica do material, impedindo a diminuição da área superficial. Imamura et al.¹⁰⁴ vêm estudando a atividade catalítica de lantanídeos suportados em aluminossilicatos, e observaram a atividade catalítica de európio e itérbio na hidrogenação de alquenos, alquinos e dienos.

As propriedades ópticas dos íons terras raras em matrizes sólidas têm sido alvo de pesquisas nas últimas décadas, as zeólitas são especialmente interessantes como matrizes sólidas para estes íons pois apresentam elevada estabilidade térmica, dureza e baixa sinterabilidade térmica.¹⁰⁵

Entretanto, a aplicação de aluminossilicatos é limitada pela baixa solubilidade dos íons lantanídeos nesta matriz, mas este problema vem sendo contornado através da utilização da metodologia sol-gel na preparação destes materiais.

1.4.1.1 Níveis de Energia dos Íons Lantanídeos

Os níveis de energia do íon livre são descritos por um Hamiltoniano que leva em conta a interação resultante do campo central (H_0) a repulsão intereletrônica (H_{RE}) e a interação spin-órbita (H_{so})¹⁰⁶, dando origem aos níveis rotulados na notação de momento angular como $^{2S+1}L_J$ onde S e L são os momentos angulares totais de spin e orbital e J o momento angular total que leva em conta o acoplamento de S e L.

$$H_{\text{ion livre}} = H_0 + H_{\text{RE}} + H_{\text{so}} \quad (\text{eq. 1.4.1})$$

A perturbação causada pelo ambiente químico levanta a degenerescência em J destes níveis dando origem aos níveis Stark cujo número e rótulo vai depender da simetria do campo ligante. Essa perturbação provocada pelo ambiente químico ao redor do íon terra rara é descrita pelo Hamiltoniano de campo cristalino (H_{cc}). O Hamiltoniano total será dado por:

$$H = H_{\text{ion livre}} + H_{\text{cc}} \quad (\text{eq. 1.4.2})$$

A interação do campo cristalino é também de fundamental importância para o caso das intensidades das transições $4f - 4f$. Estas transições ocorrem em sua grande maioria pelo mecanismo de dipolo elétrico e são portanto proibidas pela regra de Laporte. Entretanto, contanto que o sítio ocupado pelo íon terra rara não apresente centro de inversão, a regra de Laporte é relaxada devido aos termos com paridade ímpar no hamiltoniano de campo cristalino que misturam estados de configurações diferentes.¹⁰⁷

A figura 1.4.1 mostra uma representação esquematizada da ordem de grandeza de cada um dos componentes do Hamiltoniano total.

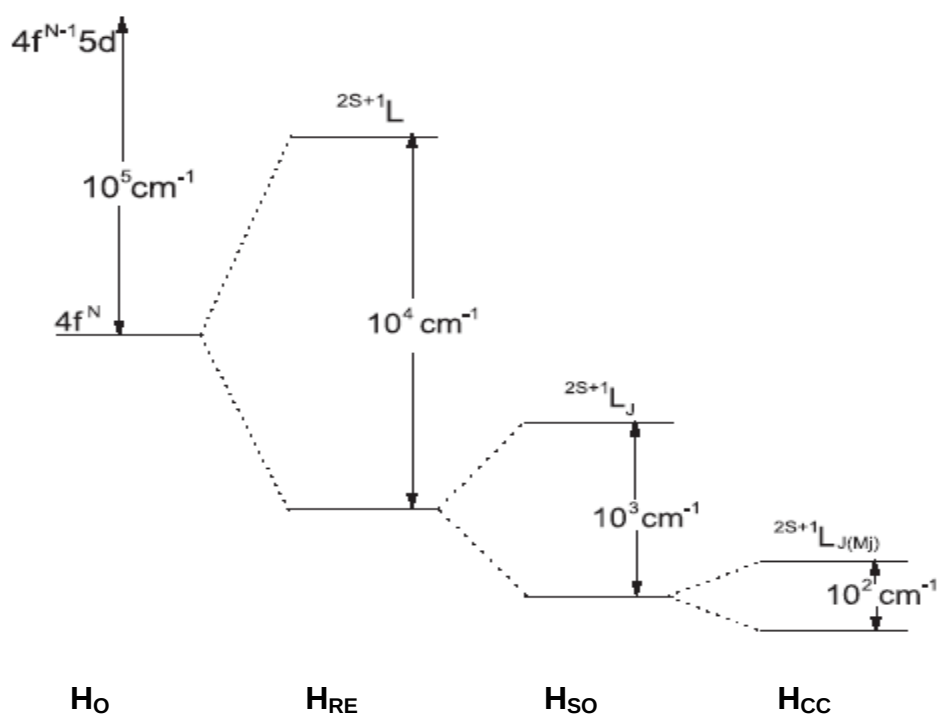


Figura 1.4.1: Representação esquemática e ordem da magnitude dos efeitos de interações intra-atômica e de campo cristalino agindo sobre uma configuração $4f^N$.⁸²

1.4.1.2 Luminescência

As propriedades de luminescência de materiais inorgânicos são conhecidas desde o século X na China e Japão.¹⁰⁶ A Pedra de Bolonha atraiu o interesse de Galileu, pela emissão na região do amarelo, quando excitada pela luz do sol. Mais tarde, por volta de 1671, Kirchner descobriu que a luminescência devia-se a uma impureza (BaS) presente no minério (BaSO_4).¹⁰⁵ No decorrer dos séculos, diversos materiais luminescentes foram descobertos, dentre estes destacamos a descarga de gás e feixe de elétrons em tubos de vácuo por Geissler e Braun, bem como a descoberta de raios – X por Röntgen. Além do ZnS (em 1859), a lâmpada fluorescente por Edison (excitação através de descarga em $\text{Hg}_{(\text{gás})}$ e com o CaWO_4 como material luminescente, em 1896), a televisão branca e preta ($\text{ZnS:Ag}^+; (\text{Zn,Cd})\text{S:Ag}^+$, em 1925), entre outros. Entretanto, a lâmpada fluorescente apresentada por Claude na exibição mundial de Paris em 1937 era colorida e a luz branca para fins de iluminação era indispensável, este problema foi solucionado com confecção de lâmpadas contendo o $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl,F})\text{:Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ como luminóforo, pois este apresenta uma banda larga que abrange toda a região do visível, fornecendo luz branca, figura 1.4.2(a).

No século 20, foram estudados luminóforos de íons terras raras, tendo como uma das vantagens sobre os outros compostos a emissão em bandas finas e intensas⁹⁵, como podemos observar na figura 1.4.2(b). Nesta figura podemos observar, a emissão proveniente de compostos com e sem íons lantanídeos, em relação à curva de sensibilidade do olho humano.¹⁰⁶

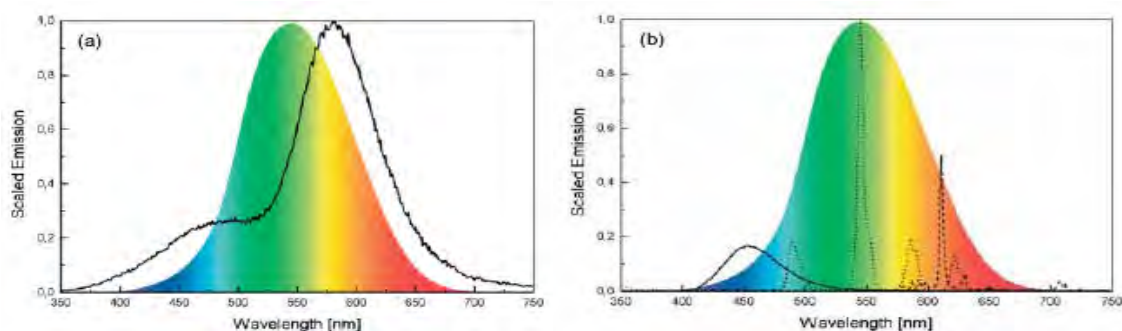


Figura 1.4.2: a) espectro de emissão do $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl},\text{F})\text{:Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ usado em lâmpadas fluorescentes; b) espectro de emissão do $\text{LaPO}_4\text{:Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, linha pontilhada, e para o $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, linha tracejada, adaptado¹⁰⁶. A curva colorida representa a sensibilidade relativa do olho humano para as diferentes cores do espectro visível.

Em geral, os íons Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} apresentam propriedades de luminescência na região do visível, já que a diferença energética entre o estado fundamental e excitado é de $7000 - 15000 \text{ cm}^{-1}$. Já para os cátions Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} quando ligados a ligantes orgânicos, as transições não radiativas são favorecidas, uma vez que, a diferença energética entre os estados fundamental e excitado é pequena, mas já nos óxidos todos estes íons emitem no visível. O Gd^{3+} não é luminescente na região do visível, pois a diferença de energia entre os estados é de $\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$, já os íons La^{3+} e Lu^{3+} possuem, respectivamente a camada 4f vazia e cheia.^{108,109}

Nesta tese o íon Eu^{3+} será utilizado como sonda estrutural. A maior parte dos compostos de Eu^{3+} exibem forte luminescência na região do visível (alaranjada ou vermelha) que é explorada em suas aplicações. Já na década de 60, soluções de complexos de betadictetonatos de Eu^{3+} foram propostas para lasers líquidos.⁹⁵ Luminóforos emitindo luz vermelha, sondas estruturais, luminóforos para fluoroimunoensaios, são algumas outras aplicações para compostos de Eu^{3+} .¹¹⁰

O íon Eu^{3+} possui configuração $[\text{Xe}]4f^6$. Essa configuração possui um total de 3003 microestados distribuídos em 119 multipletes que por força da interação spin-órbita originam 295 níveis de energia diferentes. O termo de menor energia (Russel-

Saunders) é um septeto ($2xS+1 = 2x3+1 = 7$) e o momento orbital de menor energia será $L = 3$ que é representado pela letra F. Logo, temos 7F_J onde J assume valores no intervalo de $|L+S|$ e $|L - S|$ ou seja $0 < J < 6$. Como o número de elétrons f é menor que 7, o fundamental será o 7F_0 . A figura 1.4.3 ilustra os níveis de energia para o íon Eu^{3+} . Em geral, seguida a excitação no UV, os níveis energéticos superiores relaxam não radiativamente populando o estado 5D_0 . A emissão observada é atribuída a transições a partir do estado excitado 5D_0 para os estados mais baixos em energia. Dependendo da energia dos modos vibracionais do meio, a relaxação não radiativa pode não ser tão eficiente e observa-se emissão a partir de estados de maior energia em toda região do visível do espectro eletromagnético.¹¹¹

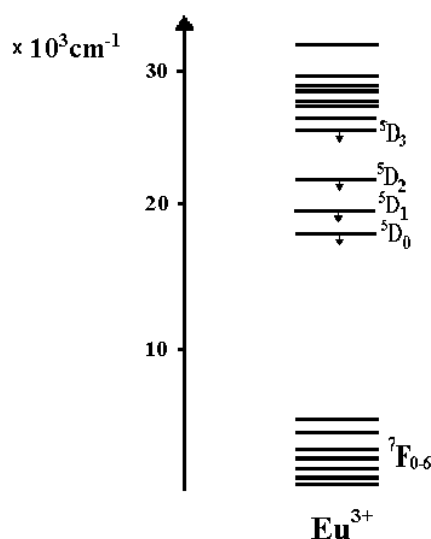


Figura 1.4.3: Primeiros níveis energéticos da configuração $4f^6$ do íon Eu^{3+} .¹¹²

Como será visto na apresentação dos resultados, dentre as bandas de emissão do Eu^{3+} , a banda referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (aproximadamente em 592 nm) ocorre por mecanismo de dipolo magnético e, portanto sua intensidade não depende do campo cristalino. As demais bandas ocorrem por mecanismos de dipolo elétrico e dependem, portanto do campo cristalino. Sendo assim, é possível através de estudos dos espectros de emissão, e medidas de tempo de vida do estado excitado, calcular o coeficiente de emissão espontânea para o estado 5D_0 e conseqüentemente, o tempo de vida radiativo para o íon lantanídeo.

É possível ainda determinar o número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} .¹¹³

Todos estes cálculos têm princípio na determinação do tempo de vida, onde o decaimento envolve diferentes mecanismos para o processo de relaxação do estado (radiativamente com emissão de fótons e não radiativo, como por exemplo, vibrações do retículo cristalino), sendo que a velocidade de relaxação será proporcional ao número de espécies no estado excitado (n).¹¹⁴

Desta forma, a velocidade pode ser representada conforme a expressão abaixo:

$$-\frac{dn}{dt} = (k_{rad} + k_{n\tilde{a}o-rad})n \quad (\text{eq. 1.4.3})$$

Como o decaimento radiativo obedece em parte a um comportamento cinético de primeira ordem, uma vez que, a probabilidade de decaimento só depende da população do estado excitado. Assim podemos resumir a equação acima, na seguinte:

$$\frac{dn}{n} = -(k)dt \quad (\text{eq. 1.4.4})$$

onde k é igual a $k_{rad} + k_{n\tilde{a}o-rad}$, e se integrarmos a equação acima iremos obter a relação, $\ln(n) = -kt + cte$, como $n = n_0$ em $t=0$, tem-se a equação final.¹¹⁴

$$\ln(n) = -kt + \ln(n_0) \quad (\text{eq.1. 4.5})$$

onde o tempo de vida (τ) é igual ao inverso da constante de velocidade (k), ou seja, é o tempo decorrido para que a intensidade de emissão decaia a $1/e$ do valor inicial.

$$\tau = \frac{1}{k} \quad (\text{eq.1.4.6})$$

Já no cálculo no número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação devemos considerar que os osciladores OH de moléculas de água coordenados ao íon Eu^{3+} promovem um eficiente decaimento não radiativo para o estado $^5\text{D}_0$. E a desativação não radiativa do estado $^5\text{D}_0$ não ocorre de forma eficiente pelos osciladores DO de moléculas D_2O coordenadas ao íon Eu^{3+} . Desta forma Horrocks e Sudnick^{115,116} observaram uma relação entre o tempo de vida e número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação para sólidos cristalinos de estrutura conhecida e preparados separadamente em H_2O e D_2O , e o

número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação era conhecido através de estudos de difração de raios-X. Esta relação gerou uma resposta linear para a diferença entre os tempos de vida para as amostras cristalizadas em H₂O e D₂O que é expressa pela equação 1.4.7.

$$q = A [(\tau_{\text{H}_2\text{O}})^{-1} - (\tau_{\text{D}_2\text{O}})^{-1}] \quad (\text{eq. 1.4.7})$$

onde o valor de **A** obtido foi da ordem de 1,05 (moléculas de água.ms) para o Eu³⁺ e 4,2 para o Tb³⁺ e o erro estimado para o valor de q era igual a +/- 0,5 moléculas de água.

Já em solução, diferentes ambientes para o íon Eu³⁺ podem ser facilmente encontrados, o que é constatado pela presença de mais de uma banda para a transição ⁷F₀ → ⁵D₀ no espectro de excitação. Este fato indica que em solução podemos encontrar diferentes valores de q para um mesmo complexo, e que o valor de q depende da velocidade de troca do Eu³⁺ entre os diferentes ambientes de coordenação. Desta forma devemos levar em consideração outros osciladores X – H que podem diminuir o tempo de vida para o estado excitado, como O – H de álcool, N – H de amina, que podem coordenar o íon Eu³⁺ através dos átomos de O e N, respectivamente. E o oscilador H – N de amidas que possuem oxigênio carboxílico que podem facilmente coordenar o európio. Outro problema é que o tempo de vida pode ser influenciado, de forma menos intensa, pelas moléculas de água da segunda esfera de coordenação. Sendo assim Horrocks chegou a uma equação otimizada desta relação, equação 1.4.8.¹¹⁶

$$q = A [(\tau_{\text{H}_2\text{O}})^{-1} - (\tau_{\text{D}_2\text{O}})^{-1} - k_{\text{HX}}] \quad (\text{eq. 1.4.8})$$

onde $k_{\text{HX}} = \alpha + \beta_{\text{nOH}} + \gamma_{\text{nNH}} + \delta_{\text{nO=CNH}}$

Horrocks calculou estes valores e considerou α como decorrente da supressão da emissão proporcionada pelas moléculas de água na segunda esfera de coordenação. Desta forma outra relação foi testada, para obter valores otimizados de A e α , e novamente outros 25 complexos foram analisados, mas estes complexos apresentavam mais de um ambiente para o Eu³⁺, caracterizado pela presença de mais de uma banda de excitação para a transição ⁷F₀ → ⁵D₀, o que

satisfaz a nova relação proposta (eq 1.4.8), e os valores obtidos foram $A = 1,11$ e $\alpha = 0,31$.¹¹⁶

Desta forma, para sistemas onde não existe a presença dos osciladores provenientes de álcool, amina e amida, a relação de Horrocks é dada pela equação 1.4.9.

$$q = 1,11 \left[\frac{1}{\tau(H_2O)} - \frac{1}{\tau(D_2O)} - 0,31 \right] \quad (\text{eq. 1.4.9})$$

Dias Filho¹¹³ calculou o número de moléculas de água para o Eu^{3+} usando dois métodos, ou seja, obtendo-se τ_{RAD} diretamente a partir dos espectros de emissão ou a partir de medidas em água deuterada, e o número de moléculas de água calculado pelos dois métodos é praticamente o mesmo mostrando que os métodos de determinação do número de moléculas de água são confiáveis e concordantes entre si, desta forma pode-se considerar o tempo de vida experimental (considerando os decaimentos não radiativos) igual ao $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ e o tempo de vida teórico (sem perdas) igual ao $\tau_{\text{D}_2\text{O}}$, o que nos leva a uma segunda relação apresentada pela equação 1.4.10.

$$q = 1,11 \left[\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} - \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} - 0,31 \right] \quad (\text{eq. 1.4.10})$$

Além da conhecida fórmula de Horrocks o número de moléculas de água, n , presentes na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} pode ser obtido pelo método alternativo proposto por Albuquerque et al.¹¹⁷ O método é baseado na comparação da posição em energia dos níveis Stark observados experimentalmente e aqueles calculados, tomando-se o valor de n como variável de 0 a 4. A minimização no desvio entre os níveis experimentais e calculados leva ao melhor valor de n . Apesar de ter sido proposto inicialmente para complexos com ligantes do tipo beta-dicetonatos e água o método pode ser utilizado para qualquer outro complexo de Eu^{3+} .

1.4.1.3 Efeito antena

A utilização de ligantes orgânicos pode impedir a interação entre os íons terras-raras e as moléculas de água reduzindo em muito as perdas de energia dos estados excitados via modos vibracionais. Os ligantes orgânicos servem como sensibilizador do íon. Esse fenômeno é conhecido como efeito antena. A figura 1.4.4 ilustra este efeito.

O ligante orgânico absorve radiação, há uma transição eletrônica do seu estado singlete fundamental, S_0 , para um estado singlete excitado, S_1 , seguido de uma perda energética para um estado triplete excitado, T_1 ou T_2 .¹¹⁸ Esta energia é transferida para o íon metálico, ou perdida através de decaimentos não radiativos. Podem ocorrer ainda, transições eletrônicas entre estados energéticos do ligante, resultando na emissão de radiação eletromagnética, conhecida como fluorescência ou fosforescência do ligante. A eficiência deste processo de conversão de energia, ou seja, a sequência de absorção–transferência–emissão, envolve três fatores:

- a) A intensidade de absorção do ligante (absortividade),
- b) A eficiência na transferência de energia ligante–metal,
- c) A eficiência da luminescência do metal.^{119,120}

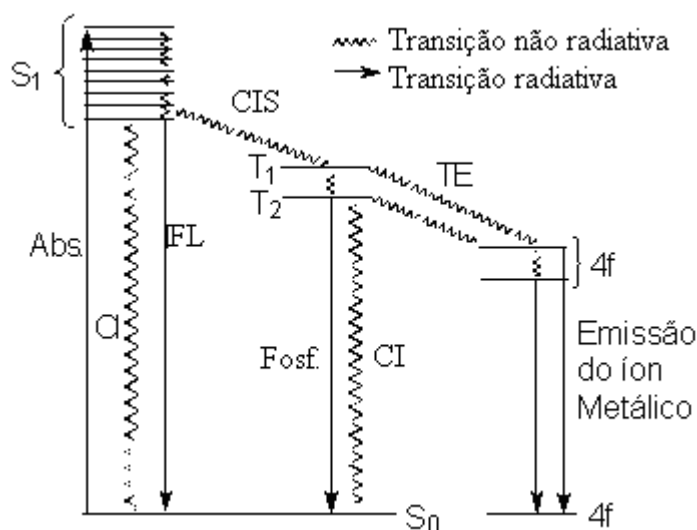


Figura 1.4.4: Representação esquemática do efeito antena de um ligante orgânico e um íon metálico TR emissor. CI: conversão interna, CIS: cruzamento inter sistema, TE: Transferência de energia. Abs: Absorção. FL: Fluorescência. Fosf: Fosforescência.¹¹⁸⁻¹²⁰

1.4.2 Corantes Luminescentes

As rodaminas pertencem à família dos xantenos, caracterizados por um anel tricíclico substituído com uma ponte de oxigênio conhecido por anel xanteno, figura 1.4.5., cujas posições 2 e 7, figura 1.4.5(a) são substituídas por grupos aminas (NH_2), figura 1.4.5(b).¹²¹

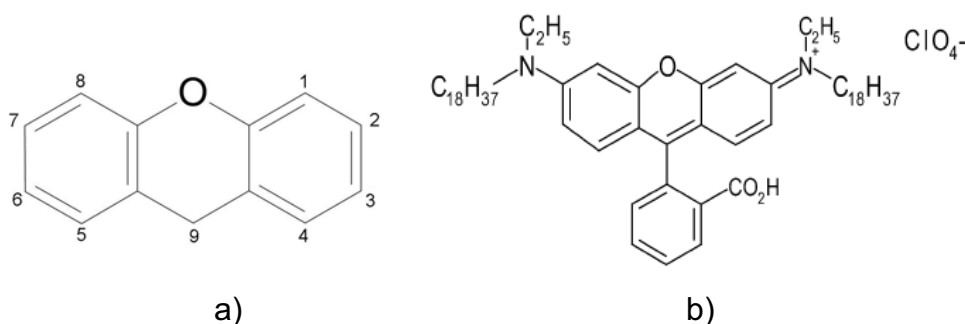


Figura 1.4.5: Estrutura química a) anel xanteno e b) rodamina, adaptado.¹²¹

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, sendo que apenas as rodaminas 110, 6G e 101, cobrem grande parte do espectro visível indo de 540 a 690 nm.^{121,122}

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. Entretanto, um dos maiores problemas nos estudos destas pesquisas e na aplicação dos corantes orgânicos é a matriz. A interação com a matriz pode afetar as características do corante, causando mudanças espectrais tanto na absorção quanto na emissão, além de afetar a fotoestabilidade. Sabe-se que os corantes orgânicos em solução têm tendência a formarem dímeros ou polímeros. Estas formações alteram de maneira significativa o espectro do corante principalmente quando o solvente é constituído por moléculas altamente polares.^{123,124}

A figura 1.4.6 mostra a alteração do espectro do corante. Os dímeros geralmente possuem uma banda de absorção intensa 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 alcoóis.^{100,121-124}

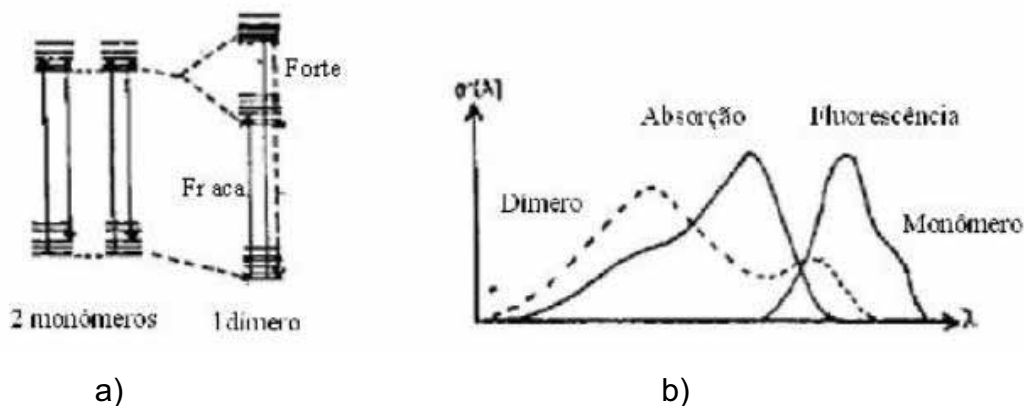


Figura 1.4.6: Alteração do espectro de um corante, com a formação de um dímero: a) Níveis de energia de dois monômeros e um dímero formado por eles e b) Espectro resultante, adaptado.¹²²

A dimerização pode ser explicada devido ao aparecimento de forças de dispersão atrativas entre os cromóforos das moléculas de corante, que são altamente polarizáveis. A formação de dímeros não fluorescentes ou fluorescentes (chamados dímero H e dímero J, respectivamente) é determinada principalmente pelo tipo de forças de interação entre os monômeros, embora também seja determinado às vezes pelo ambiente em que se encontra. Enquanto os dímeros H, que apresentam uma estrutura tipo sanduíche, são observados em soluções de solventes polares e de baixa viscosidade (água em temperatura ambiente), os dímeros J, que apresentam uma geometria oblíqua, podem ser formados em solventes de baixa polaridade ou quando estão adsorvidos em matrizes.¹²⁵ Além disto, a formação de dímeros na solução ocorre principalmente devido às interações hidrofóbicas, contudo, estas forças não têm muita influência na superfície de um sólido, onde a interação eletrostática da molécula com a superfície polar e com outras moléculas de monômeros prevalece. Assim, a geometria adotada pelos monômeros durante a adsorção em um sólido é um fator importante que determina a formação do dímero H ou do dímero J. 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.^{100,124-126}

2. Objetivos

Devido à facilidade do processo na obtenção de materiais de dimensões nano e micrométricas e a alta pureza do produto final, uma vez que cada gota do aerossol pode ser vista como um micro reator homogêneo com a mesma composição química da solução inicial, a pirólise de aerossol apresenta-se como um dos processos mais vantajosos para o desenvolvimento de materiais multifuncionais.

Os objetivos deste trabalho de tese envolvem a preparação e caracterização de estruturas mesoporosas ordenadas obtidas em uma única etapa e sem resíduos orgânicos, através da aplicação da metodologia de síntese “template” pelo processo de pirólise de aerossol.

Além disto, visando o estudo das propriedades luminescentes, os materiais obtidos foram ativados com íons Eu^{3+} ; complexos e corantes.

3. Metodologia Experimental

3.1 Preparação de sílica mesoporosa via metodologia “template” pelo processo de pirólise de aerossol

Apesar da literatura apresentar diversos trabalhos de preparação de sílica mesoporosa pelo processo de pirólise de aerossol,^{78,127-129} neste trabalho optamos pela rota proposta por Baccile et al.¹³⁰ por apresentar-se viável às condições experimentais presentes em nosso laboratório. A escolha dos surfactantes foi baseada na possibilidade de obtenção de diferentes tamanhos de micelas, o que influencia diretamente no diâmetro dos poros desejados. Surfactantes iônicos possuem carga elétrica localizada, fazendo com que estes sejam solúveis em líquidos polares. Já os surfactantes não-iônicos possuem um grupo hidrofílico formado por funções orgânicas com densidade eletrônica consideravelmente alta, o que provoca a formação de um momento de dipolo capaz de torná-los solúveis em líquidos polares. Embora sejam mais estáveis em pHs fortemente ácidos ou básicos, os surfactantes não-iônicos possuem uma solubilidade menor do que os iônicos.

Na adaptação da rota de Baccile et al.¹³⁰, a solução precursora foi obtida pela homogeneização do alcóxido tetraetilortosilicato (TEOS) em uma solução de água/etanol (pH = 1,2, HCl) contendo como agentes direcionadores de estrutura os surfactantes brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), figura 3.1, ou o copolímero polioxietileno-polioxipropileno-polioxietileno (Pluronic F-68), figura 3.2. Inicialmente, duas soluções contendo o CTAB foram preparadas com razões molares CTAB : TEOS : H₂O : Etanol (0,16 : 1 : x : y), sendo os valores de x e y iguais a 40 e 30 para a primeira solução e 80 e 7 para a segunda solução respectivamente. Com relação ao Pluronic F-68, a razão molar da solução precursora foi Pluronic F-68 : TEOS : H₂O : Etanol (0,226 : 1 : 160 : 1) respectivamente.

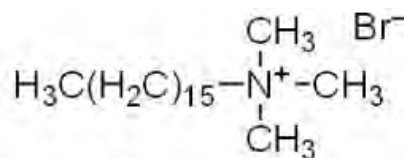


Figura 3.1: Estrutura química do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).

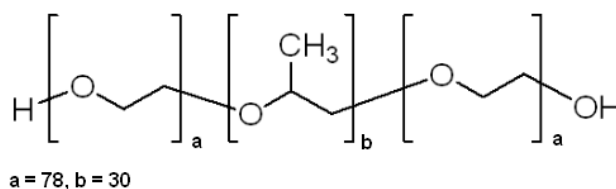


Figura 3.2: Estrutura química do copolímero polioxietileno-polioxipropileno-polioxietileno (Pluronic F-68).

Os sóis de sílica foram utilizados no sistema de pirólise de aerossol esquematizado na figura 1.3.6. O nível do sol na câmara de nebulização foi mantido constante pela utilização de uma bomba peristáltica. A nebulização foi gerada por uma pastilha piezoelétrica (2,4 MHz e 30W) e o spray formado carregado a fluxo constante em torno de $0,83 \text{ L.min.}^{-1}$ através do sistema passando inicialmente pela zona de secagem a 100°C .

Após a secagem, o spray passa pela zona de decomposição ($T > 300^{\circ}\text{C}$), e o pó obtido é coletado com o auxílio de um filtro eletrostático, trabalhando com uma diferença de potencial de 12kV.

3.2 Preparação da sílica mesoporosa contendo Eu^{3+} via metodologia de pirólise de aerossol

Na obtenção dos mesoporosos dopados com Eu^{3+} , adicionou-se aos sois precursores uma solução de EuCl_3 de concentração necessária para a obtenção de mesoporosos contendo 2 e 5% de Eu^{3+} (mol/mol, em relação ao silício).

Posteriormente, os materiais dopados foram submetidos a mesma metodologia previamente descrita no item 3.1.

3.3 Preparação do complexo $\text{Eu}^{3+}:(\text{Phen})_n$ dentro da estrutura mesoporosa

O ligante 1,10-Fenantrolina (Phen), figura 3.3, foi coordenado ao íon Eu^{3+} pelo processo de impregnação. Primeiramente, adicionou-se 100 mg de sílica mesoporosa dopada com európio (item 3.2) a 50 mL de uma solução em diclorometano contendo Phen numa razão molar 3 : 1 (Phen : Eu^{3+} respectivamente). O sistema foi deixado sob agitação magnética durante 24 horas à temperatura ambiente. Posteriormente, a solução foi centrifugada e o precipitado obtido foi lavado varias vezes com diclorometano. Finalmente, o material foi seco sob vácuo.

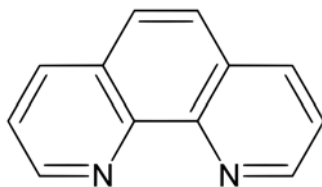


Figura 3.3: Estrutura química da 1,10-Fenantrolina

3.4 Incorporação do complexo $\text{Eu}(\text{fod})_3$ e 1,10-Fenantrolina na sílica mesoporosa

O complexo $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octanodionato de európio), figura 3.4, foi incorporado na sílica mesoporosa por dois diferentes processo de impregnação. Além disso, moléculas de Phen foram incorporadas como ligantes adicionais.

Processo 1

Pelo primeiro processo, 200 mg de sílica mesoporosa (item 3.1) foi adicionada a uma solução contendo 0,3 mmol do complexo $\text{Eu}(\text{fod})_3$ em ciclohexano. O sistema foi deixado sob agitação magnética durante 24 horas à temperatura ambiente e em seguida a solução foi centrifugada. O precipitado obtido foi lavado varias vezes com ciclohexano e seco sob vácuo.

Posteriormente, adicionou-se 100 mg do precipitado obtido anteriormente, a uma solução contendo 0,3 mmol de Phen em diclorometano. O sistema foi deixado sob agitação magnética durante 24 horas à temperatura ambiente e em seguida a solução foi centrifugada. O precipitado obtido foi lavado varias vezes com diclorometano e seco sob vácuo.

Processo 2

Pelo segundo processo, 50 mL de uma solução contendo $\text{Eu}(\text{fod})_3$:Phen (razão molar 1 : 1) foi preparada em diclorometano. Em seguida, 200 mg da sílica mesoporosa (item 3.1) foi adicionada à solução e o sistema foi deixado sob agitação magnética durante 24 horas à temperatura ambiente. A solução foi centrifugada e o precipitado foi lavado varias vezes com diclorometano seco sob vácuo.

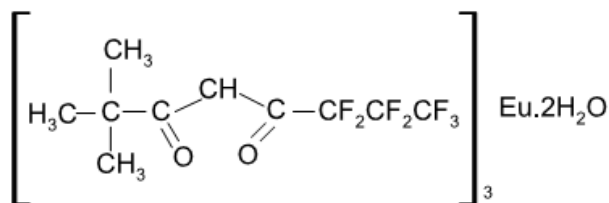


Figura 3.4: Estrutura química do complexo Eu(fod)₃

3.5 Preparação da sílica mesoporosa contendo rodamina-B

O corante rodamina-B, figura 3.5, foi primeiramente encapsulado pelo método da impregnação com solvente. Em seguida, adicionou-se 100 mg de sílica mesoporosa a 50 mL uma solução de rodamina-B em etanol de concentração 10^{-3}M e o sistema foi deixado sob agitação durante 24 horas à temperatura ambiente. Posteriormente, a solução foi centrifugada e o precipitado obtido foi seco sob vácuo.

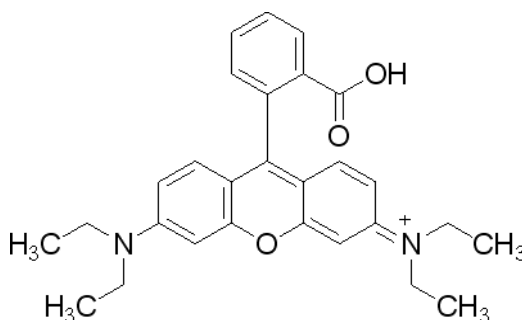


Figura 3.5: Estrutura química da rodamina-B

3.5.1 Síntese do recobrimento das matrizes contendo rodamina-B

O recobrimento foi preparado pela adaptação da rota de Sivakumar et al.¹³¹ A sílica mesoporosa previamente impregnada com rodamina-B foi adicionada a solução contendo 20 mL de etanol, 1,44 mL de água e 0,4 mL de hidróxido de amônio (30%) sob agitação magnética durante 15 minutos. Em seguida, adicionou-se 0,6 mL de TEOS e o sistema foi mantido sob agitação magnética durante os períodos de 30 min., 1 hora e 2 horas. As soluções foram centrifugadas e os precipitados lavados várias vezes com etanol. Finalmente, os materiais foram secos sob vácuo.

3.7 Métodos de Caracterização

3.7.1 Difração de Raios X

Foram obtidos difratogramas de raios X dos materiais, pelo método do pó, usando radiação $K\alpha$ do cobre, em equipamentos Siemens D – 5000 ou Seifert XRD 3000. Para a caracterização da sílica mesoporosa, os difratogramas foram obtidos no intervalo de $0,6$ a 7° ($0,05^\circ/20s$).

3.7.2 Termogravimetria

A termogravimetria foi realizada em um equipamento SDT Q600 utilizando uma razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ a partir da temperatura ambiente até 600°C , com uma vazão de nitrogênio de $100 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$.

3.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de Varredura foi realizada em um equipamento JEOL 6490. As amostras foram depositadas em um porta-amostra de alumínio recoberto por carbono.

3.7.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Microscopia eletrônica de transmissão foi realizada no equipamento Philips CM20. As amostras foram dispersas em etanol com o auxílio do ultra-som durante 5 minutos e depositadas nas grades de microscopia com o auxílio de uma pipeta de Pasteur.

3.7.5 Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente no espectrômetro de 300 MHz, Varian Unity INOVA. Para a realização das medidas foi utilizando uma sonda de 7 mm MAS utilizando uma rotação de 5kHz. As medidas de MAS do ^{29}Si foram realizadas em 59.59 MHz. Os dados foram coletados com um simples pulso de excitação ($\pi/2$) de $4,5 \mu\text{s}$ e com tempo de relaxação de 250 s. Todas as amostras foram referenciadas a partir do TMS (tetrametilsilano). Para a deconvolução dos espectros obtidos foi utilizado o programa DMFIT.

3.7.6 Adsorção de Nitrogênio

Os materiais obtidos foram caracterizados em um equipamento Micromeritics 2010 e 2020.

3.7.7 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos pela dispersão dos pós em pastilhas de KBr. O equipamento utilizado foi um espectrômetro com Transformada de Fourier FT - IR Perkin Elmer - Spectrum 1725X ou Spectrum 2000, a faixa espectral analisada corresponde vai de 400 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 1 cm^{-1} , e o número de varreduras acumuladas foi de 32.

3.7.8 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-VIS

Os espectros de absorção na região do UV-VIS foram obtidos em um espectrofotômetro VARIAN modelo CARY 500 Scan (UV-VIS-NIR Spectrophotometer).

3.7.9 Luminescência

Espectros de emissão e excitação foram obtidos em Espectrômetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon, iHR-320 utilizando lâmpada de Xe de 450W. Todos os espectros foram obtidos a temperatura ambiente. Para as medidas de tempo de vida do estado excitado do íon Eu^{3+} usou-se o módulo fosforímetro SPEX 1934D com lâmpada de Xe pulsada (5J/pulso e 3 μs de largura).

4. Resultados e discussão

4.1. Sílica mesoporosa

Considerando que o arranjo dos átomos nos materiais mesoporosos não é cristalino, o único elemento de ordem estrutural é a disposição periódica dos canais paralelos, portanto, as reflexões observadas no difratograma são atribuídas a essa disposição. Dessa forma, reflexões em ângulos de espalhamento maiores não são observadas.¹³² Então, a técnica de difração de raios-X a baixo ângulo foi utilizada para investigar estas estruturas mesoporosas com dimensões da ordem de 2 a 10 nm. Esta técnica quando aplicada a materiais mesoporosos fornece as dimensões médias da unidade de repetição da estrutura, figura 4.1.1.

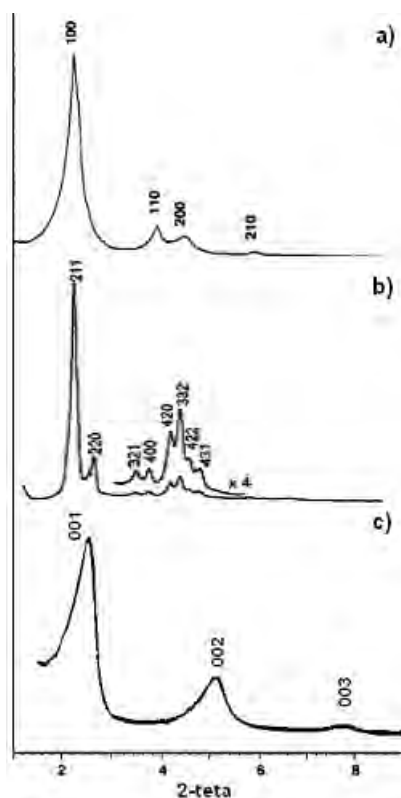


Figura 4.1.1: Difração de raios-X de materiais mesoporosos com arranjos de poros: a) hexagonal³², b) cúbico¹³³, e c) lamelar¹³⁴.

A estrutura dos materiais mesoporosos é apresentada esquematicamente na figura 4.1.2. A estrutura interna dos blocos mesoporosos é constituída de um arranjo hexagonal de cilindros mesoporosos e é caracterizada por valores de espaçamento interplanar d_{100} e parâmetro de célula unitária hexagonal a_0 .

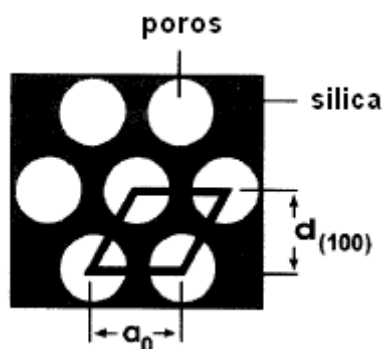


Figura 4.2: Representação esquemática da estrutura dos materiais mesoporosos hexagonais.¹³⁵

Os valores de espaçamento interplanar (d) podem ser obtidos a partir da equação:

$$d = \frac{\lambda}{\sin 2\theta} \quad (\text{eq. 4.1.1})$$

Os parâmetros de célula unitária para a rede hexagonal (a_0) podem ser obtidos a partir de:

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (\text{eq. 4.2.1})$$

4.1.1 Sílica mesoporosa preparada com CTAB

Os difratogramas das amostras sintetizadas a partir da primeira solução precursora, cuja razão molar CTAB : TEOS : H₂O : Etanol (0,16 : 1 : 40 : 30 respectivamente) e em diferentes temperaturas para o forno de decomposição estão apresentadas na figura 4.1.3. É possível observar um perfil de difração típico característico de rede bem ordenada, contendo um pico principal em baixo ângulo em torno de 2θ igual a $2,5^\circ$ e demais reflexões com intensidade menor e normalmente abaixo de 2θ igual a $5,5^\circ$.

Pelo menos três sinais de difração correspondentes aos planos com Índice de Miller (hkl) de (100), (110) e (200) foram observados. Estes sinais são característicos da rede hexagonal bem ordenada.

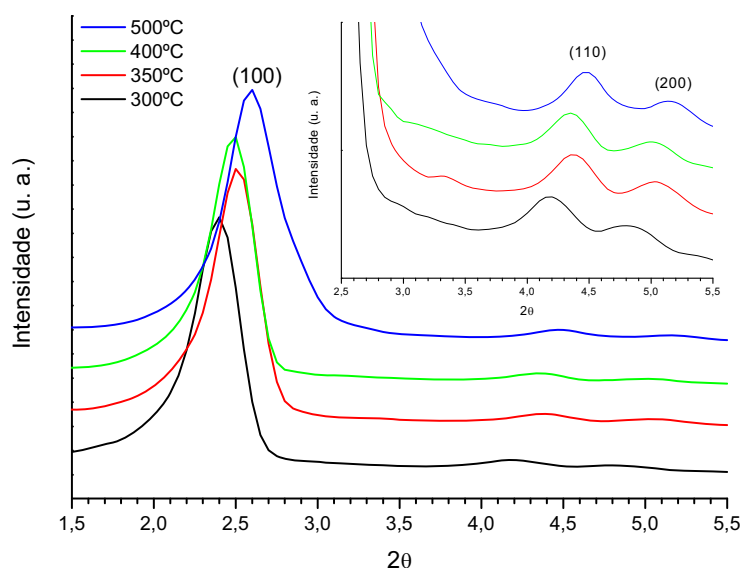


Figura 4.1.3: Difratomogramas de raios-X das amostras obtidas em diferentes temperaturas.

De uma maneira geral, as amostras apresentam uma rede hexagonal com espaçamento interplanar d_{100} variando de 3,4 nm a 3,7 nm, correspondendo a um valor de parâmetro de célula unitária a_0 (3,9 nm a 4,2 nm aproximadamente), conforme dados apresentados na tabela 4.1.1.

Tabela 4.1.1: Distâncias interplanares $d(hkl)$ e parâmetro de célula unitária (a_0) das amostras sintetizadas com razão molar CTAB : TEOS : H_2O : Etanol (0,16 : 1 : 40 : 30 respectivamente) em função da temperatura.

Temperatura (°C)	d_{100} (nm)	d_{110} (nm)	d_{200} (nm)	a_0 (nm)
300	3,7	2,1	1,8	4,2
350	3,5	2,0	1,8	4,1
400	3,5	2,0	1,8	4,1
500	3,4	2,0	1,7	3,9

Os valores de parâmetro de célula unitária a_0 e espaçamento interplanar d_{100} diminuíram com o aumento da temperatura, indicando uma diminuição do diâmetro de poros ocasionada pela contração da rede inorgânica devido ao aumento da temperatura.

Para elucidar a estrutura de poros das amostras, utilizou-se a microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens de MET revelam claramente um arranjo hexagonal de canais uniformes e eqüidistantes.

A figura 4.1.4 mostra uma imagem de MET da amostra sintetizada a 500°C, uma vez que todas as amostras tiveram resultados semelhantes. A imagem foi obtida com o feixe incidente na direção paralela ao eixo dos poros, revelando uma estrutura resultante do empacotamento hexagonal de canais uniformes unidimensionais com diâmetro médio de aproximadamente 2,2 nm. Este valor foi estimado utilizando o programa *Gatan Digital Micrograph*TM.

A figura 4.1.5 mostra uma imagem de MET da mesma amostra, obtida na direção perpendicular ao eixo dos poros, revelando que os canais se encontram eqüidistantes, com uma espessura de parede de poros de aproximadamente 1,5 nm, um valor também estimado pelo programa *Gatan Digital Micrograph*TM. Chenite et al.¹³⁶ mostram que as linhas paralelas eqüidistantes observadas nas micrografias, figura 4.1.5, são relacionadas à repetição hexagonal entre tubos.

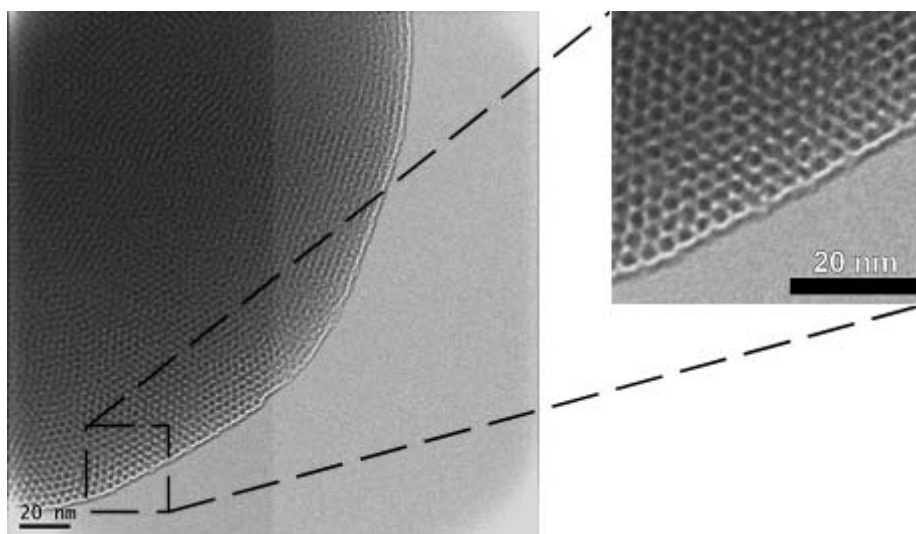


Figura 4.1.4: Micrografia da amostra sintetizada a 500°C com estrutura hexagonal na direção paralela ao eixo dos poros.

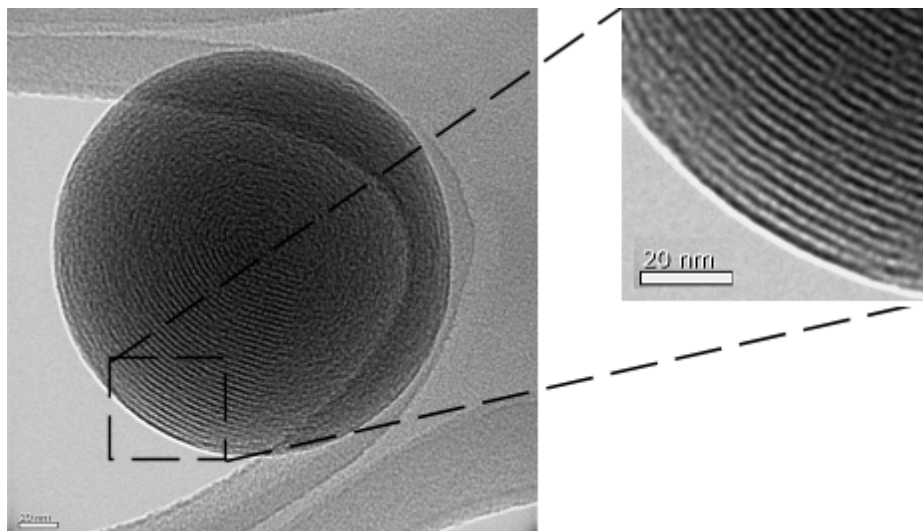


Figura 4.1.5: Micrografia da amostra sintetizada a 500°C com estrutura hexagonal na direção perpendicular ao eixo dos poros.

Devido a resultados semelhantes entre as amostras, a figura 4.1.6 mostra uma curva de distribuição de tamanho de partículas, onde o eixo y representa o número de partículas ($n = 380$) e o eixo x o diâmetro em nanômetros, obtida a partir da imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra sintetizada a 500°C (inserida). Observaram-se partículas esféricas uniformes de dimensões entre 0,1 e 2,5 μm , com um tamanho médio de cerca de 600 nm.

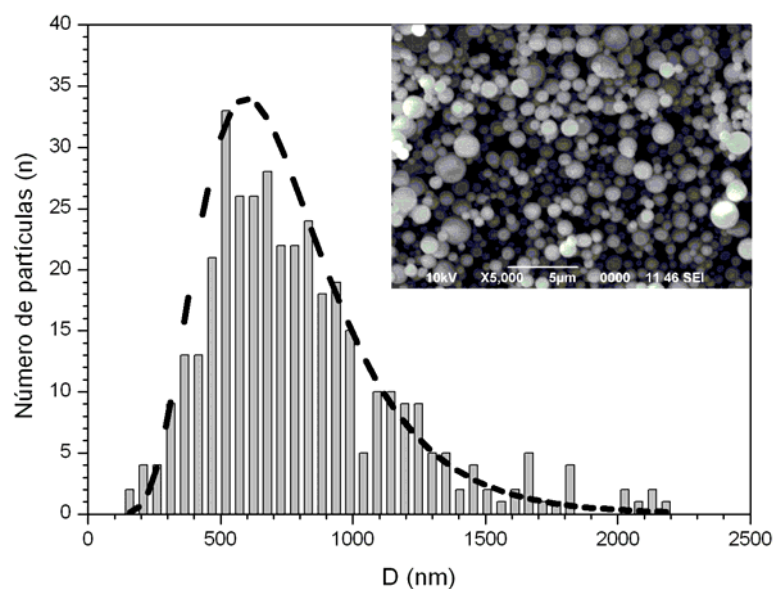


Figura 4.1.6: Curva de distribuição de tamanho de partículas obtida a partir da imagem de MEV da amostra sintetizada a 500°C (inserida). A linha tracejada mostra um ajuste tentativo

obtido com uma função de distribuição do tipo log-normal usualmente observada em distribuições de tamanhos de partículas.

Os espectros de absorção na região do infravermelho, figura 4.1.7, apresentam bandas de absorção referentes às vibrações fundamentais da rede de sílica.

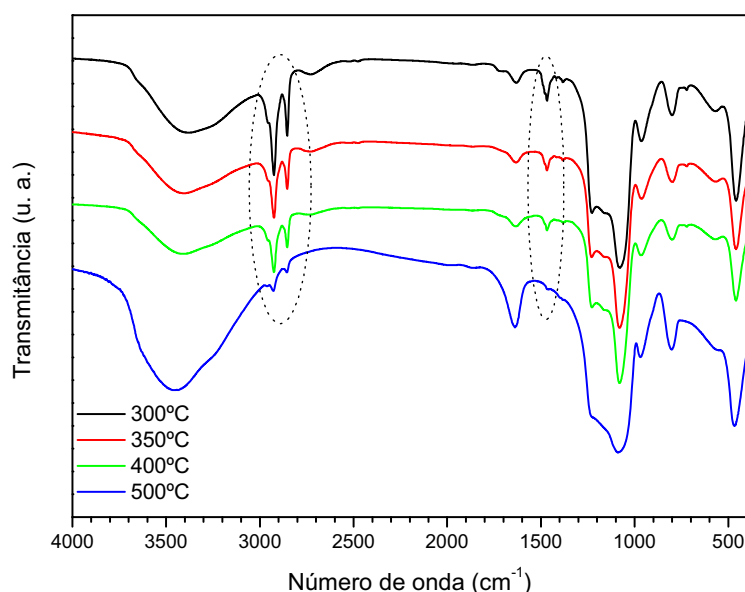


Figura 4.1.7: Espectros de infravermelho das amostras obtidas em diferentes temperaturas.

Observam-se na figura 4.1.7 as bandas referentes aos modos vibracionais da sílica em 465 cm^{-1} correspondente a $\delta(\text{Si-O-Si})$, 800 cm^{-1} $\nu_s(\text{Si-O-Si})$, 965 cm^{-1} $\nu(\text{Si-OH})$ e 1085 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$.¹³⁷ Observa-se também, uma diminuição da banda ao redor de 965 cm^{-1} , atribuída a grupos -OH ligado ao Si.

Vibrações originárias da absorção de moléculas de água na região de 3500 cm^{-1} e 1635 cm^{-1} ,¹³⁷ também foram observadas, indicando a presença de grupos -OH na superfície.

A presença das moléculas orgânicas nas partículas de sílica foi qualitativamente confirmada pelos espectros. Bandas em 2930 e 2855 cm^{-1} são atribuídas a vibrações assimétricas e simétricas do grupo CH_2 . A banda referente a deformação CH_2 é observada em 1470 cm^{-1} . Comparando-se os espectros, observa-se que todas as amostras apresentam bandas relacionadas aos resíduos orgânicos, este fato pode ser explicado devido à rápida passagem do material dentro forno ($\sim 15\text{s}$), não havendo tempo suficiente para uma total degradação do

surfactante. Esta diminuição está relacionada à presença dos grupos orgânicos na superfície da sílica.

Contudo, a amostra obtida à 500°C ainda apresentou resíduos orgânicos. Sendo assim, o próximo passo seria aumentar a temperatura do forno de decomposição. Entretanto, pequenas explosões originadas no forno de decomposição foram observadas à temperatura de 550°C. O grande desafio de se obter esses materiais em uma única etapa em temperaturas acima de 500°C é conseguir encontrar a proporção ideal da mistura de etanol/água para manter a auto-organização do surfactante no meio e que ao mesmo tempo tenha segurança para se trabalhar a uma temperatura de ignição superior ao do etanol (423°C¹³⁸). Para isto, após vários testes a condição que obteve melhores resultados em relação ao grau de organização e à temperatura de ignição foi a solução com razão molar CTAB : TEOS : H₂O : Etanol (0,16 : 1 : 80 : 7 respectivamente). Nestas condições, foi possível obter um material mesoporoso com alto grau de organização a uma temperatura de 700°C sem resíduos orgânicos.

Os difratogramas das amostras sintetizadas a partir da segunda solução precursora, cuja razão molar CTAB : TEOS : H₂O : Etanol (0,16 : 1 : 80 : 7 respectivamente) e em diferentes temperaturas para o forno de decomposição estão apresentadas na figura 4.1.8. É possível observar um perfil de difração típico característico de rede bem ordenada, contendo um pico principal em baixo ângulo em torno de 2θ igual a 2,5° e demais reflexões com intensidade menor e normalmente abaixo de 2θ igual a 5,5° para todas as amostras.

Pelo menos três sinais de difração correspondentes aos planos com Índice de Miller (hkl) de (100), (110) e (200) foram observados. Estes sinais são característicos da rede hexagonal bem ordenada.

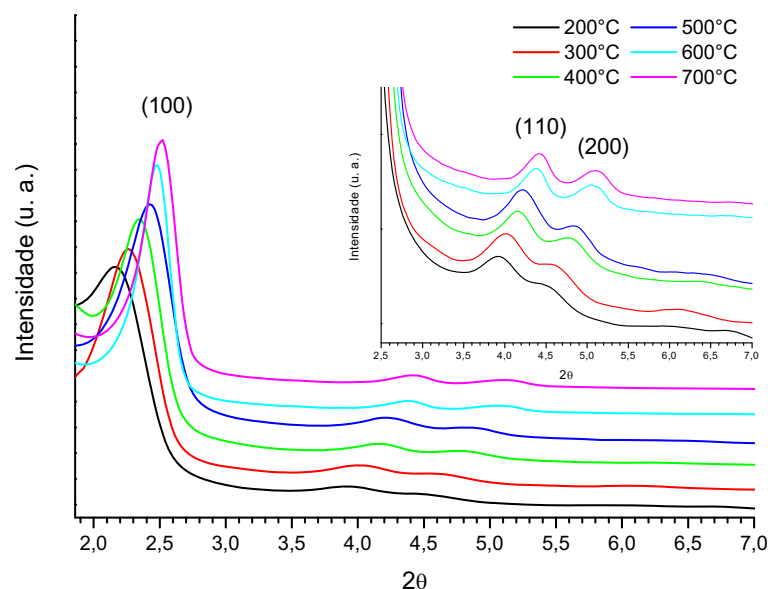


Figura 4.1.8: Difratomogramas de raios-X das amostras obtidas em diferentes temperaturas.

As amostras apresentam uma rede hexagonal com espaçamento interplanar d_{100} variando de 3,5 nm a 4,1 nm, correspondendo a um valor de parâmetro de célula unitária a_0 (4,0 nm a 4,7 nm aproximadamente), conforme dados apresentados na tabela 4.1.2.

Tabela 4.1.2: Distâncias interplanares $d(hkl)$ e parâmetro de célula unitária (a_0) das amostras obtidas em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	d_{100} (nm)	d_{110} (nm)	d_{200} (nm)	a_0 (nm)
200	4,1	2,2	2,0	4,7
300	3,9	2,2	1,9	4,5
400	3,7	2,1	1,8	4,3
500	3,6	2,1	1,8	4,2
600	3,5	2,0	1,7	4,1
700	3,5	2,0	1,7	4,0

A partir da tabela 4.1.2, pode-se observar que os valores de parâmetro de célula unitária a_0 e espaçamento interplanar d_{100} diminuíram com o aumento da temperatura devido à diminuição do diâmetro de poros ocasionada pela contração da rede inorgânica.

A figura 4.1.9 mostra uma imagem de MET para a amostra sintetizada a 700°C, uma vez que todas as amostras apresentaram resultados semelhantes. Esta imagem foi obtida com o feixe incidente na direção paralela ao eixo dos poros, confirmando uma estrutura resultante do empacotamento hexagonal de canais unidimensionais. As imagens de MET revelam claramente um arranjo hexagonal de canais uniformes e eqüidistantes.

A figura 4.1.10 mostra uma imagem de MET da mesma amostra, obtida na direção perpendicular ao eixo dos poros, revelando que os canais também se encontram eqüidistante.

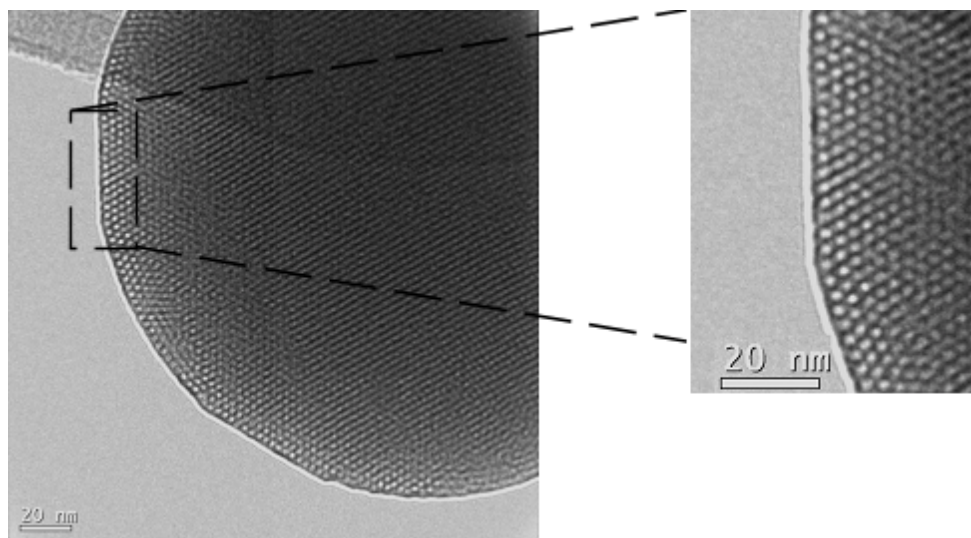


Figura 4.1.9: Micrografia da amostra sintetizada a 700°C com estrutura hexagonal na direção paralela ao eixo dos poros.

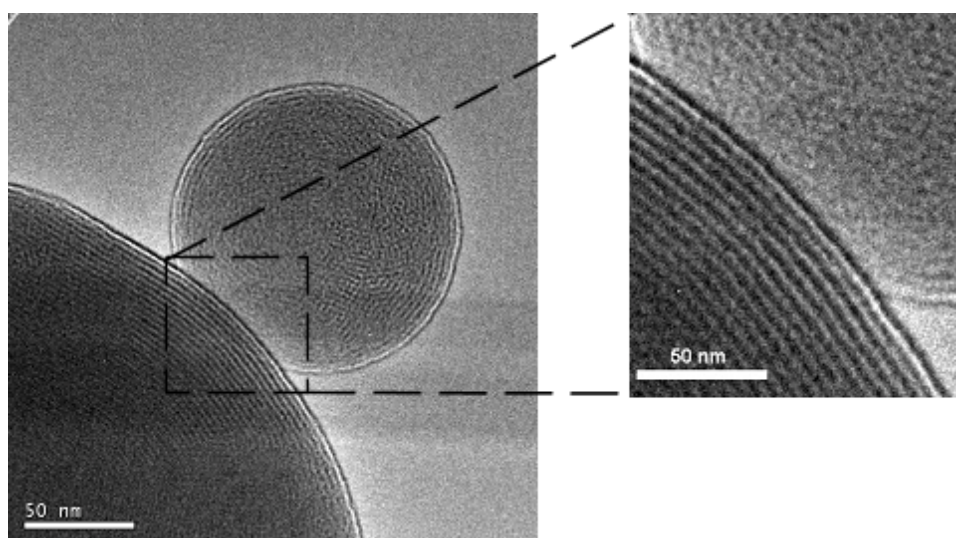


Figura 4.1.10: Micrografia da amostra sintetizada a 700°C com estrutura hexagonal na direção perpendicular ao eixo dos poros.

A figura 4.1.11 mostra uma curva de distribuição de tamanho de partículas, onde o eixo y representa o número de partículas ($n = 301$) e o eixo x o diâmetro em nanômetros, obtida a partir da imagem MEV da amostra sintetizada a 700°C (inserida). Observaram-se partículas esféricas uniformes de dimensões entre 0,1 e 2,5 μm , com um tamanho médio de cerca de 640 nm.

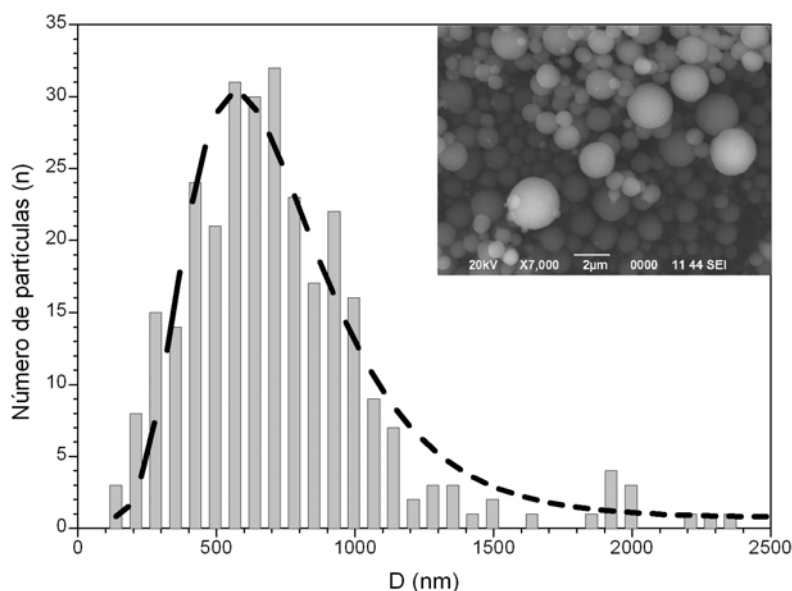


Figura 4.1.11: Curva de distribuição de tamanho de partículas obtida a partir da imagem de MEV da amostra sintetizada a 700°C (inserida). A linha tracejada mostra um ajuste tentativo obtido com uma função de distribuição do tipo log-normal usualmente observada em distribuições de tamanhos de partículas.

A espectroscopia vibracional também apresentou comportamentos semelhantes para as amostras obtidas em diferentes temperaturas, figura 4.1.12, tendo bandas de absorção referentes às vibrações fundamentais da rede de sílica em 465 cm^{-1} correspondente a $\delta(\text{Si-O-Si})$, 800 cm^{-1} $\nu_s(\text{Si-O-Si})$, 965 cm^{-1} $\nu(\text{Si-OH})$ e 1085 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$.¹³⁷

Vibrações originárias da absorção de moléculas de água na região de 3500 cm^{-1} e 1635 cm^{-1} , também foram observadas, indicando a presença de grupos -OH na superfície. Entretanto, bandas de absorção em relacionadas aos resíduos orgânicos em 2930 e 2855 cm^{-1} referente às vibrações assimétricas e simétricas CH_2 e deformação CH_2 em 1470 cm^{-1} não foram observadas para as amostras obtidas à 600 e 700°C.

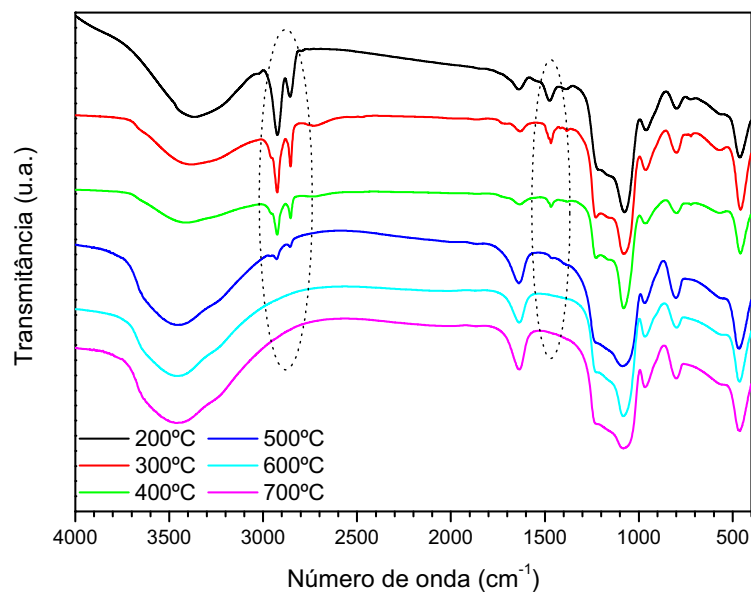


Figura 4.1.12: Espectros de infravermelho das amostras obtidas em diferentes temperaturas na razão molar CTAB : TEOS : H₂O : Etanol (0,16 : 1 : 80 : 7, respectivamente).

A partir dos resultados obtidos pela curva de adsorção-desorção de gás nitrogênio, observou-se que o aumento da temperatura ocasiona um aumento na área superficial e volume de poros. Este aumento pode ser explicado pela decomposição dos resíduos orgânicos existentes nos poros do material. A tabela 4.1.3 apresenta estes resultados para as amostras obtidas em diferentes temperaturas.

Tabela 4.1.3: Resultados obtidos das medidas de adsorção de N_2 , que mostram valores da área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro de poros (D_p) das amostras.

Amostra	$S_{BET} (m^2.g^{-1})$	$V_p (cm^3.g^{-1}) - BJH$	$D_p (nm) - 4V_p/S$
200°C	296	0,16	2,2
300°C	326	0,18	2,2
400°C	413	0,23	2,2
500°C	538	0,28	2,2
600°C	809	0,42	2,1
700°C	1028	0,58	2,2

A estabilidade térmica dos materiais foi analisada através da termogravimetria (TG). Na figura 4.1.13, observam-se basicamente três tipos de comportamentos semelhantes para as amostras, sendo que de uma maneira geral, observou-se uma perda de massa total de cerca de 55% para os materiais obtidos à 200 e 300°C, já para as amostras obtidas à 400 e 500°C, houve uma perda de aproximadamente 40% e finalmente, para os materiais obtidos à 600 e 700°C esta perda de massa foi de cerca de 23%.

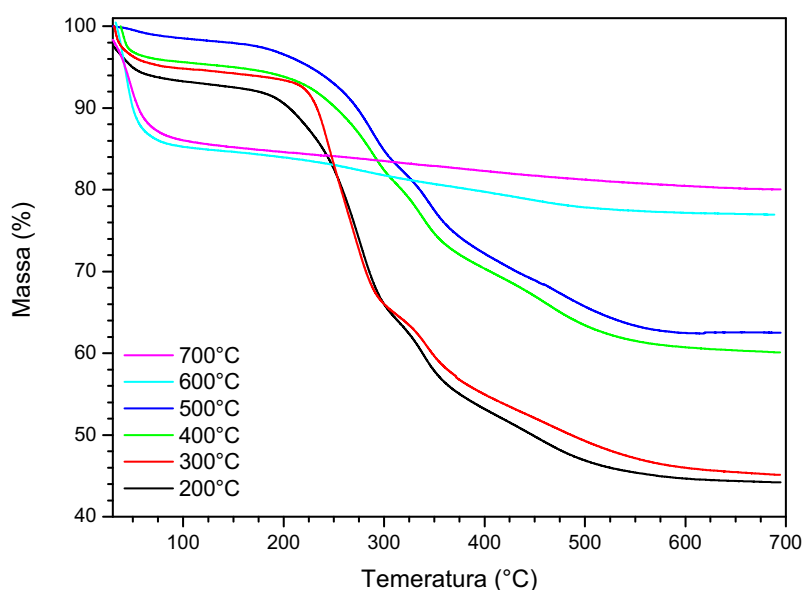


Figura 4.1.13: Termogravimetria das amostras obtidas em diferentes temperaturas.

A partir da termogravimetria, observou-se que todas as amostras apresentaram três eventos principais de perda de massa. O evento inicial ocorre entre 25°C e ~70°C, ocasionado pela dessorção de moléculas de solventes. Nesse evento, as amostras obtidas à 200, 300, 400, 500, 600 e 700°C apresentaram uma perda de massa inicial de cerca de 8, 5, 4, 2, 14 e 13%, respectivamente. Esta maior quantidade relativa de moléculas adsorvidas nas amostras obtidas à 600 e 700°C pode ser compreendida ao compararmos estas informações com os resultados observados nos espectros de infra-vermelho, figura 4.1.12, volume de poros e área superficial, tabela 4.1.3. A partir desses resultados, pôde-se observar que pelo fato de não apresentarem resíduos orgânicos em seus poros, estas amostras possuem uma elevada área superficial, justificando assim, esta maior perda de massa inicial em relação aos materiais obtidos em temperaturas inferiores.

Em geral, a segunda grande perda de massa ocorreu entre ~70 e 500°C, e pode ser atribuída à decomposição de moléculas orgânicas e perda de moléculas de água e solventes encapsulados na matriz. Esta perda foi de cerca de 45, 43, 33, 30, 8 e 5% para as amostras obtidas à 200, 300, 400, 500, 600 e 700°C, respectivamente. Finalmente, o terceiro evento de perda de massa ocorreu a partir de ~500 até 700°C. Observou-se perdas de 2 e 4% para as amostras obtidas à 200 e 300°C, respectivamente, 3% para os materiais obtidos à 400 e 500°C e 1% para as amostras obtidas à 600 e 700°C. Essas perdas estão mais relacionadas às moléculas de águas correspondentes a mudanças estruturais e condensação dos grupos silanóis presentes na superfície dos poros.

Na figura 4.1.14, estão ilustrados os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) para o núcleo do ^{29}Si para as amostras obtidas em diferentes temperaturas. Os espectros apresentam três componentes principais característicos dos deslocamentos químicos Q^2 (-92 ppm), Q^3 (-100 ppm) e Q^4 (-115 ppm), onde Q^x corresponde aos núcleos de silício por x grupos de siloxanos, como por exemplo, Q^2 ($\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OSi})_2$), Q^3 ($\text{Si}(\text{OH})(\text{OSi})_3$) e Q^4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$).¹³⁹

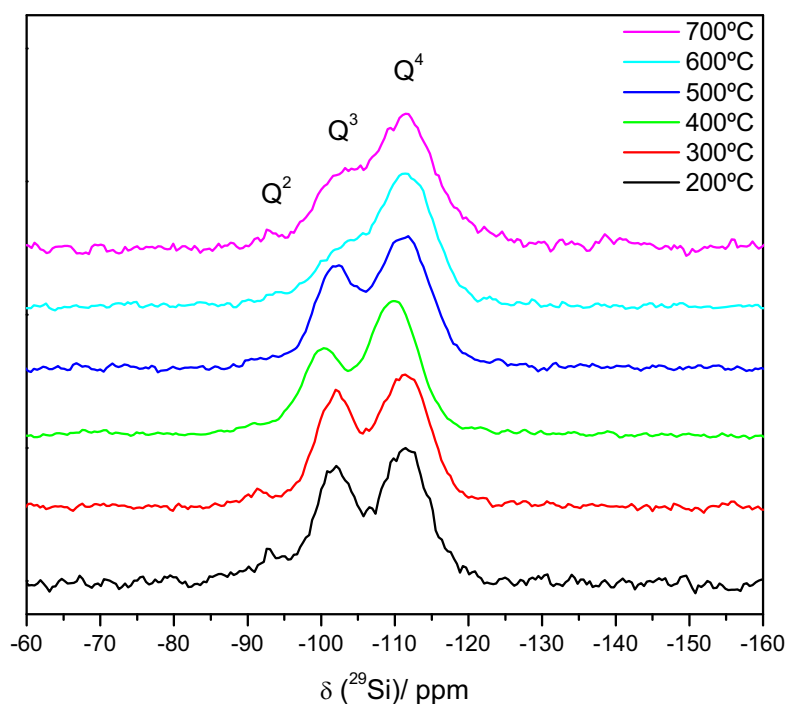


Figura 4.1.14: Espectro de RMN para o núcleo de ^{29}Si das amostras obtidas em diferentes temperaturas.

A partir dos espectros de ressonância, observa-se que o aumento da temperatura é diretamente proporcional ao grau de condensação, visto que as amostras obtidas a temperaturas superiores apresentaram um gradativo aumento da intensidade do sinal Q^4 (-111 ppm) e uma diminuição relativa dos sinais Q^3 (-101 ppm), Q^2 (-93 ppm) e Q^1 (-87 ppm), tabela 4.1.4. A figura 4.1.15 apresenta a deconvolução dos espectros de RMN para o núcleo de ^{29}Si das amostras obtidas em diferentes temperaturas.

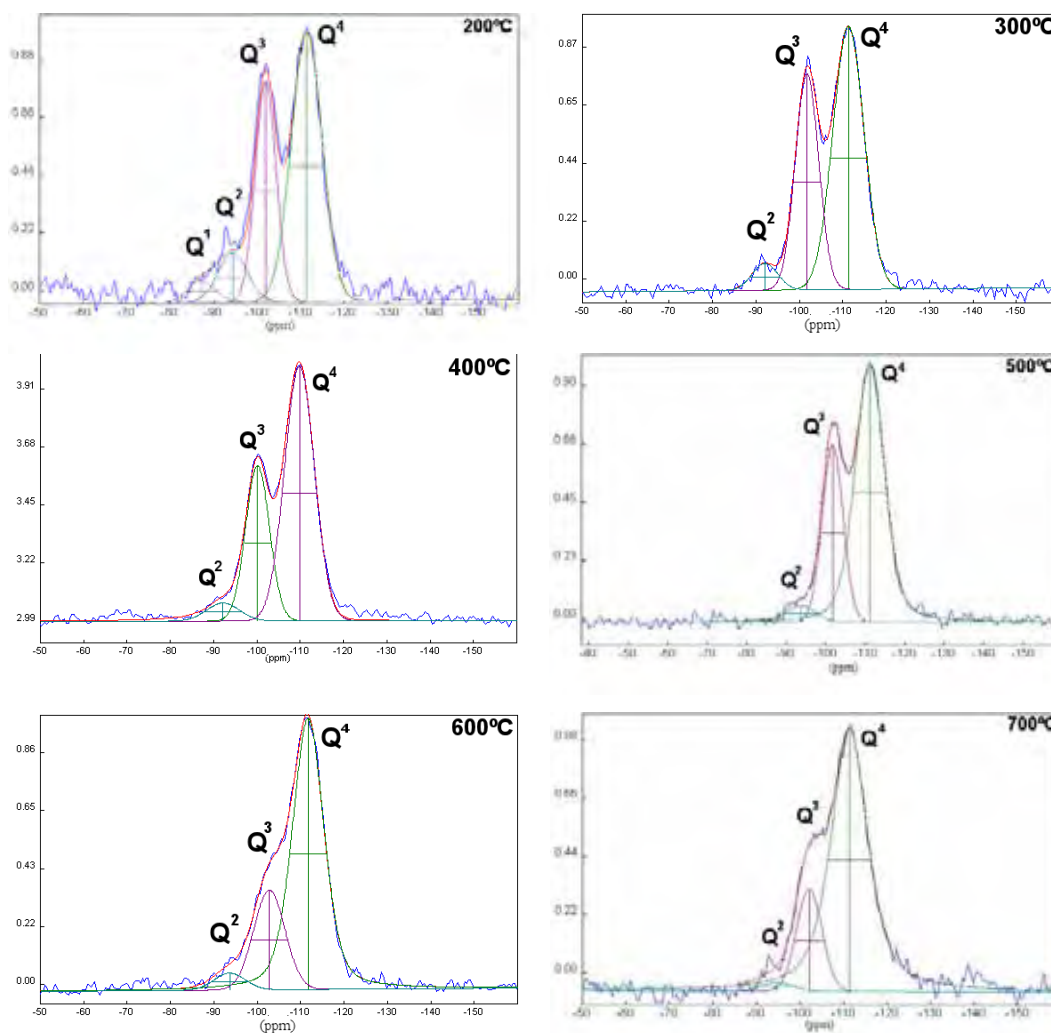


Figura 4.1.15: Deconvolução dos espectros de RMN para o núcleo de ^{29}Si das amostras obtidas em diferentes temperaturas.

Com relação à influência do processo na obtenção desses materiais mesoporosos, Chen et al.¹³⁹ descreveram resultados interessantes sobre uma sílica mesoporosa obtida pelo método convencional (sol-gel) a partir dos mesmos precursores utilizados nesta tese. A figura 4.1.16 mostra os espectros RMN para o núcleo de ^{29}Si para a sílica mesoporosa obtida tanto pelo processo convencional quanto pela pirólise de aerossol. Observa-se que a partir da deconvolução do espectro, identificou-se três sinais característicos dos deslocamentos químicos Q^2 (-92 ppm), Q^3 (-100 ppm) e Q^4 (-115 ppm) para a amostra obtida pelo processo convencional. O grau de condensação e as porcentagens dos sinais Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 para as amostras estão apresentados na tabela 4.1.4. A partir destes resultados, foi observado um comportamento semelhante para ambas as amostras.

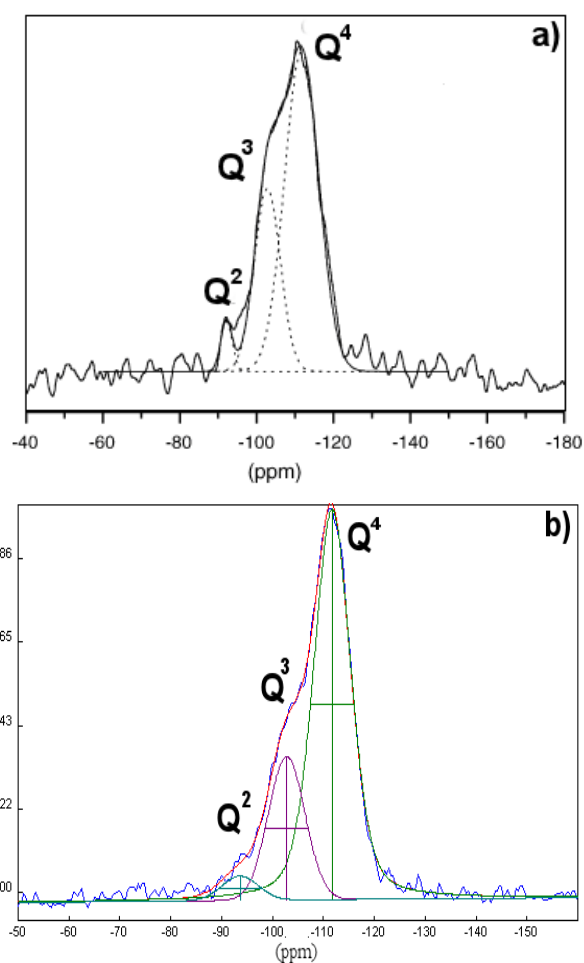


Figura 4.1.16: Espectro de RMN para o núcleo de ^{29}Si para as amostras obtidas pelos processos: a) convencional, tratada à 600°C^{140} durante 5h e b) pirólise de aerossol obtida à 600°C .

Tabela 4.1.4: resultados das porcentagens dos sinais Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 para as amostras obtidas em diferentes temperaturas.

Amostras	Q^1 (%)	Q^2 (%)	Q^3 (%)	Q^4 (%)	Q^4	Grau de condensação (%)
					$(\text{Q}^3 + \text{Q}^2 + \text{Q}^1)$	
200°C	3,93	9,73	30,72	55,62	1,25	84,5
300°C	-	4,93	36,24	58,83	1,43	88,5
400°C	-	4,96	31,18	63,86	1,76	89,7
500°C	-	3,65	29,18	67,17	2,05	90,9
600°C	-	3,93	23,24	72,83	2,68	92,2
700°C	-	1,86	17,41	80,72	4,19	94,7
MCM-41 ¹⁴⁰	-	3,6	29,4	67,0	2,03	90,8

Sendo assim, as amostras obtidas pelo processo de pirólise de aerossol na razão molar CTAB : TEOS : H₂O : Etanol (0,16 : 1 : 80 : 7 respectivamente), foram as que apresentaram os melhores resultados, possibilitando a obtenção de um material com alto grau de organização dos poros, sem resíduos orgânicos e com plenas condições para posteriores funcionalizações de suas superfícies.

4.1.2 Sílica mesoporosa preparada com Pluronic F-68

A figura 4.1.17 apresenta o difratograma da amostra sintetizada a partir da solução precursora, cuja razão molar Pluronic F-68 : TEOS : H₂O : Etanol (0,226 : 1 : 160 : 1 respectivamente) obtida à 700°C. É possível observar um perfil de difração contendo um pico principal em baixo ângulo em torno de 2θ igual a $1,10^\circ$ e outra reflexão com intensidade menor em 2θ igual a $2,77^\circ$. Estes sinais podem ser atribuídos aos planos (100) e (110), característico de uma rede hexagonal com espaçamento interplanar d_{100} igual a 8,1 nm, correspondendo a um valor de parâmetro de célula unitária a_0 igual a aproximadamente 9,3 nm.

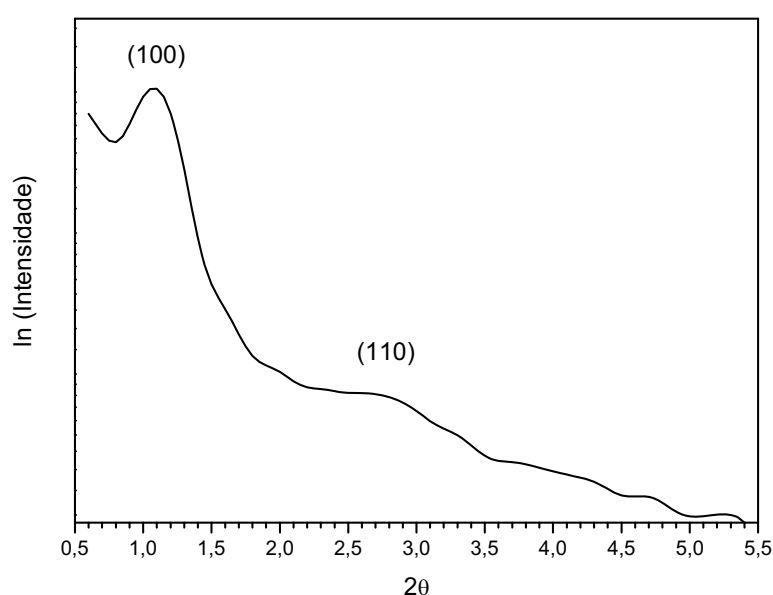


Figura 4.1.17: Difratograma de raios-X da amostra obtida à 700°C.

A figura 4.1.18 mostra uma imagem de MET da amostra sintetizada a 700°C. As imagens de MET revelam claramente um arranjo hexagonal de canais uniformes e eqüidistantes.

A imagem foi obtida com o feixe incidente na direção paralela ao eixo dos poros, revelando uma estrutura resultante do empacotamento hexagonal de canais uniformes unidimensionais com diâmetro médio de aproximadamente 5,6 nm. Este valor foi estimado utilizando o programa *Gatan Digital Micrograph*TM.

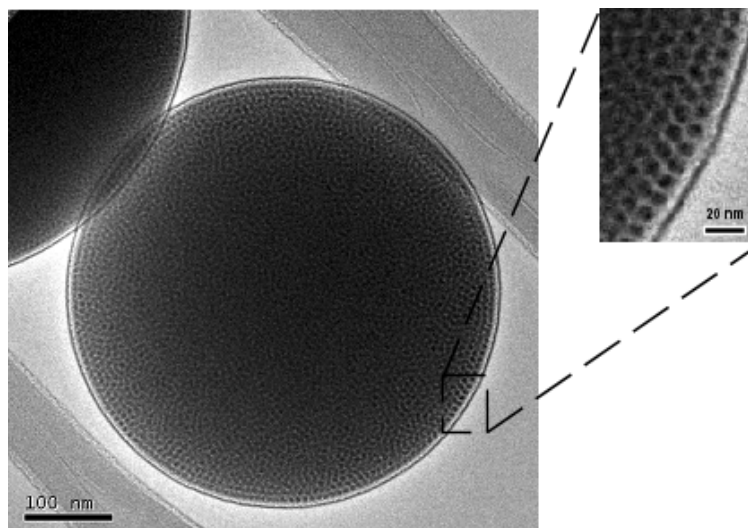


Figura 4.1.18: Micrografia da amostra sintetizada a 500°C com estrutura hexagonal na direção paralela ao eixo dos poros.

A figura 4.1.19 mostra uma curva de distribuição de tamanho de partículas, onde o eixo y representa o número de partículas ($n = 347$) e o eixo x o diâmetro em nanômetros, obtida a partir da imagem de MEV da amostra sintetizada a 700°C (inserida). Observaram-se partículas esféricas uniformes de dimensões entre 0,1 e 2,5 μm , com um tamanho médio de cerca de 630 nm.

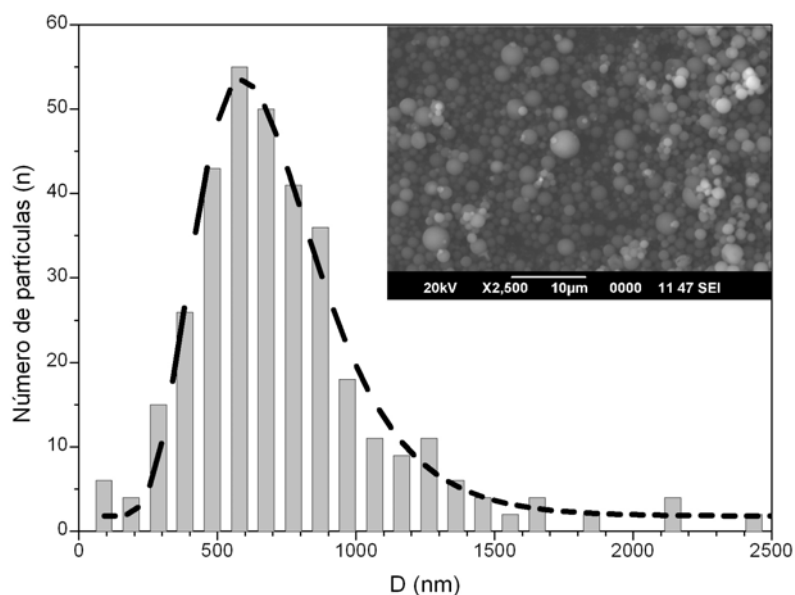


Figura 4.1.19: Curva de distribuição de tamanho de partículas obtida a partir da imagem de MEV da amostra sintetizada a 700°C (inserida). A linha tracejada mostra um ajuste tentativo obtido com uma função de distribuição do tipo log-normal usualmente observada em distribuições de tamanhos de partículas.

A figura 4.1.20 apresenta isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para a amostra. O material apresentou isotermas semelhantes a do Tipo IV, característico de materiais mesoporosos, apresentando uma área superficial (BET) de $385 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume de poros (BJH) de $0,34 \text{ cm}^3/\text{g}$.

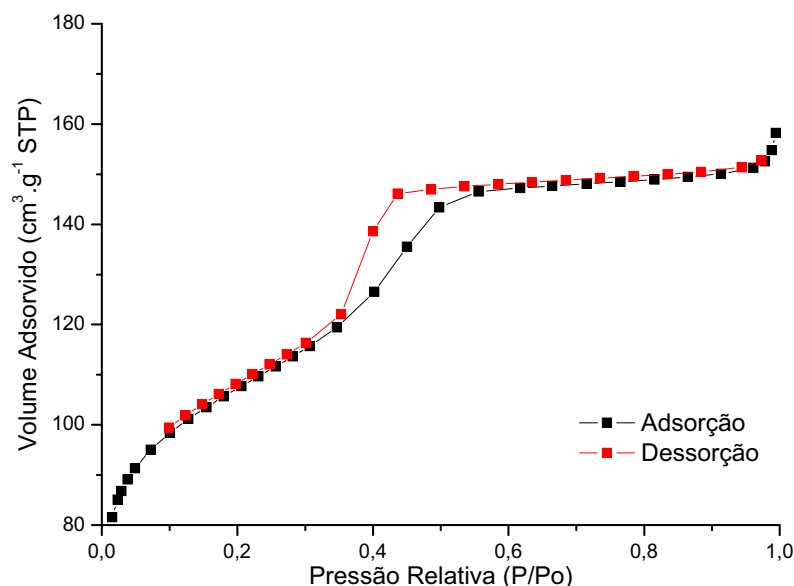


Figura 4.1.20: Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para a matriz.

Os espectros de absorção na região do infravermelho, figura 4.1.21, apresentam bandas de absorção referentes aos modos vibracionais da sílica em 465 cm^{-1} correspondente a $\delta(\text{Si-O-Si})$, 800 cm^{-1} $\nu_s(\text{Si-O-Si})$, 965 cm^{-1} $\nu(\text{Si-OH})$ e 1085 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$.¹³⁷ Vibrações originárias da absorção de moléculas de água na região de 3500 cm^{-1} e 1635 cm^{-1} , também foram observadas, indicando a presença de grupos -OH na superfície. Entretanto, bandas de absorção em relacionadas aos resíduos orgânicos em 2930 e 2855 cm^{-1} referente as vibrações assimétricas e simétricas CH_2 e deformação CH_2 em 1470 cm^{-1} não foram observadas.

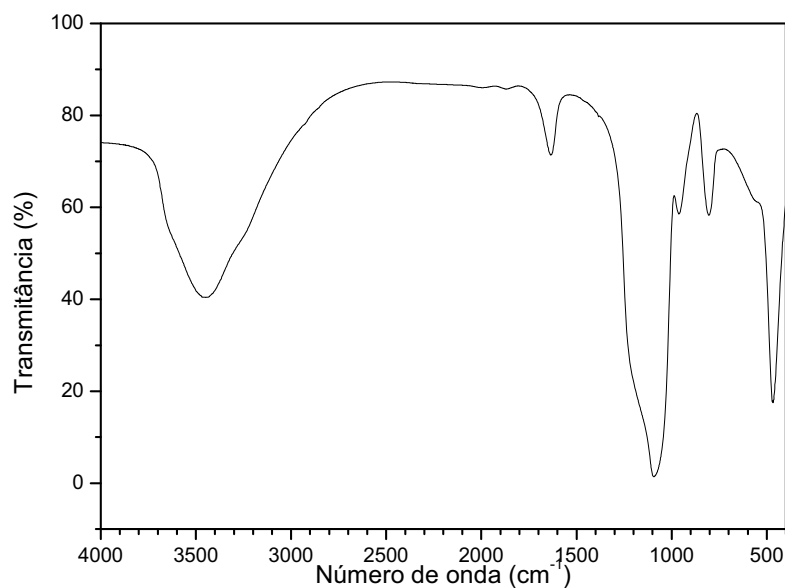


Figura 4.1.21: Espectro de infravermelho da amostras obtida à 700°C.

A estabilidade térmica do material foi analisada através da termogravimetria (TG). Na figura 4.1.22, observa-se basicamente três eventos principais representando uma perda de massa total de cerca de 11%.

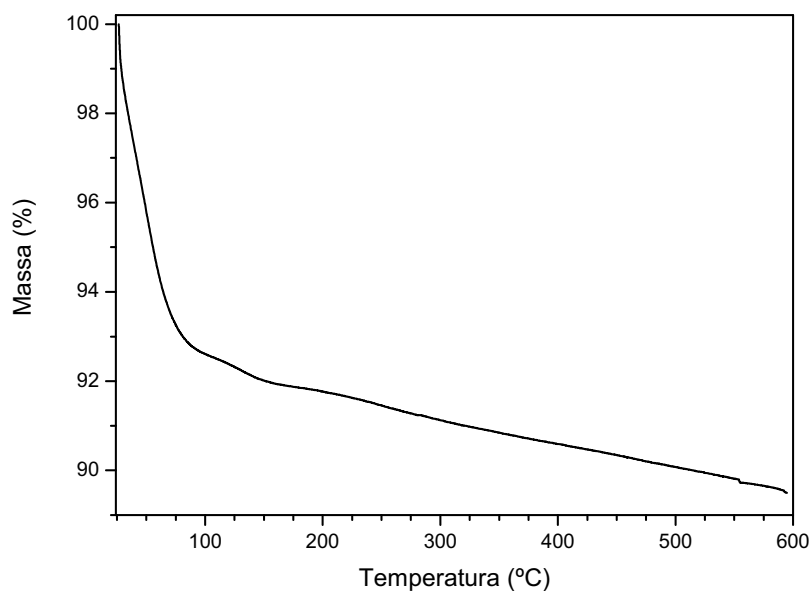


Figura 4.1.22: Termogravimetria da amostra obtida à 700°C.

O evento inicial ocorre entre 25°C e ~70°C, ocasionado pela dessorção de moléculas de solventes. Nesse evento, a amostra apresentou uma perda de massa

inicial de cerca de 7%. A segunda perda de massa com cerca de 2% ocorreu entre ~70 e ~140°C, podendo ser atribuída à perda de moléculas de água e solventes encapsulados na matriz. Finalmente, o terceiro evento de perda de massa com cerca de 2% ocorreu a partir de ~140 até 600°C, e foi relacionadas às moléculas de águas correspondentes a mudanças estruturais e condensação dos grupos silanóis presentes na superfície dos poros.

4.2. Sílica mesoporosa preparada com CTAB dopada com Eu^{3+}

Para a síntese da sílica mesoporosa dopada com Eu^{3+} , adicionou-se uma solução de EuCl_3 de concentração necessária para a obtenção de mesoporosos contendo 2 e 5% de Eu^{3+} (mol/mol, em relação ao silício) somente à solução precursora de razão molar CTAB : TEOS : H_2O : Etanol - 0,16 : 1 : 80 : 7, respectivamente.

Os difratogramas de raios-X, figura 4.2.1, mostram um perfil semelhante para todas as amostras, com pico principal em torno de 2θ igual a $2,5^\circ$ e demais reflexões com intensidade muito menor abaixo de 2θ igual a $5,5^\circ$. Desta forma, pode-se observar que a estrutura de poros hexagonal não foi afetada pela incorporação do Eu^{3+} na matriz.

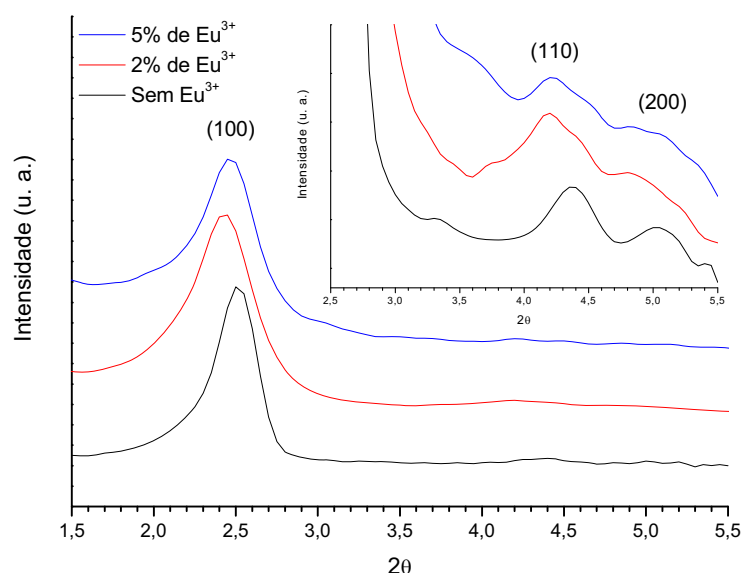


Figura 4.2.1: Difratogramas de raios-X das amostras contendo diferentes concentrações de európio.

A partir dos resultados de adsorção de nitrogênio, tabela 4.2.1, pôde-se observar que a adição do európio na matriz leva um decréscimo significativo na área superficial específica (S_{BET}). Além disso, o volume de poros (V_p) e o diâmetro de poros (D_p) também apresentaram o mesmo comportamento com o aumento da concentração do európio, sugerindo que o európio possa estar localizado no interior dos poros da matriz.

Tabela 4.2.1: Resultados obtidos das medidas de adsorção de N_2 , que mostram as diferenças nos valores da área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro de poros (D_p) das amostras.

Amostra	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_p ($cm^3.g^{-1}$) BJH	D_p (nm) $4V_p/S$
Sílica sem európio	1028	0,58	2,2
Sílica com 2% de európio	622	0,35	2,2
Sílica com 5% de európio	563	0,28	2,0

As figuras 4.2.2 e 4.2.3 mostram imagens de MET com o feixe incidente na direção paralela ao eixo dos poros para a amostra contendo diferentes concentrações de íons európio. Além das micrografias revelarem claramente um arranjo hexagonal de canais uniformes e eqüidistantes, regiões mais escuras também são observadas. Essas regiões podem ser associadas à regiões de alta concentração de európio.

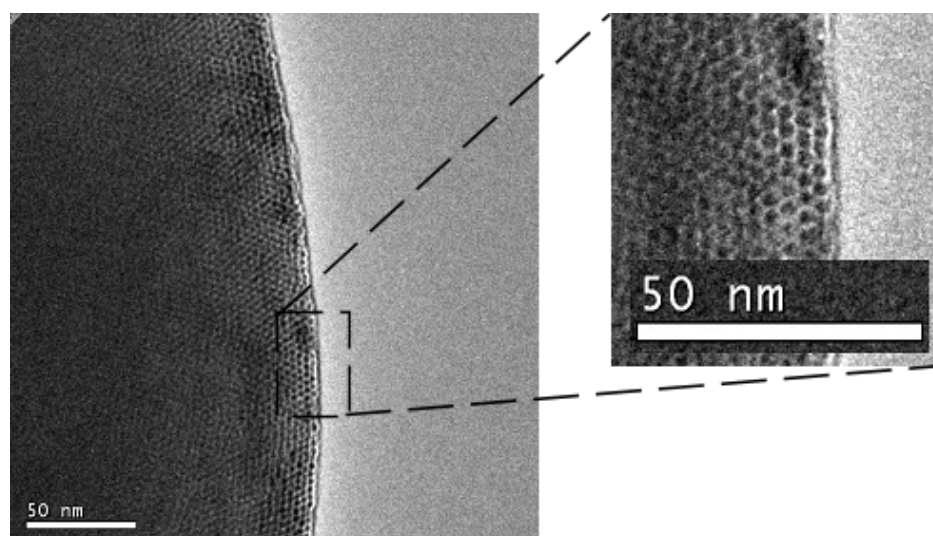


Figura 4.2.2: Micrografia da amostra sintetizada a 700°C contendo 2% de Eu^{3+} com estrutura hexagonal na direção paralela ao eixo dos poros.

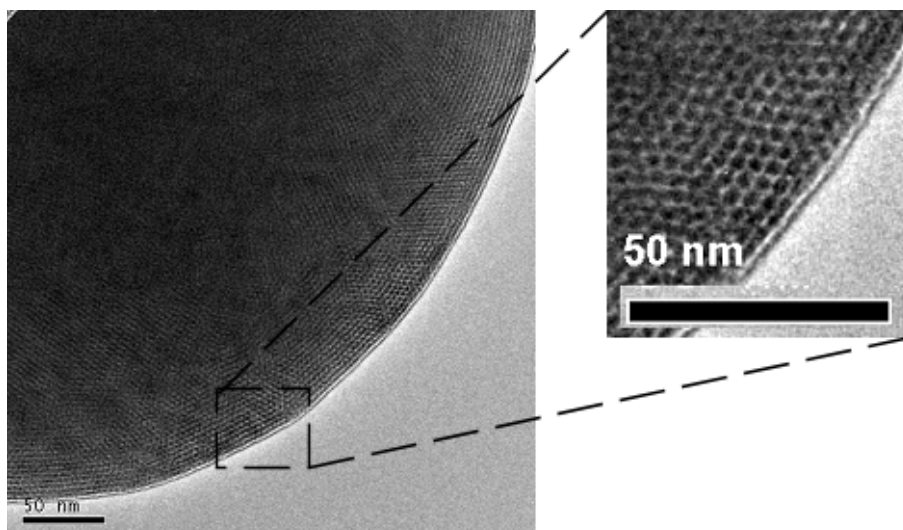


Figura 4.2.3: Micrografia da amostra sintetizada a 700°C contendo 5% de Eu^{3+} com estrutura hexagonal na direção paralela ao eixo dos poros.

As figuras 4.2.4 e 4.2.5 mostram imagens de MET da mesma amostra, obtidas na direção perpendicular ao eixo dos poros, revelando que os canais também se encontram eqüidistantes.

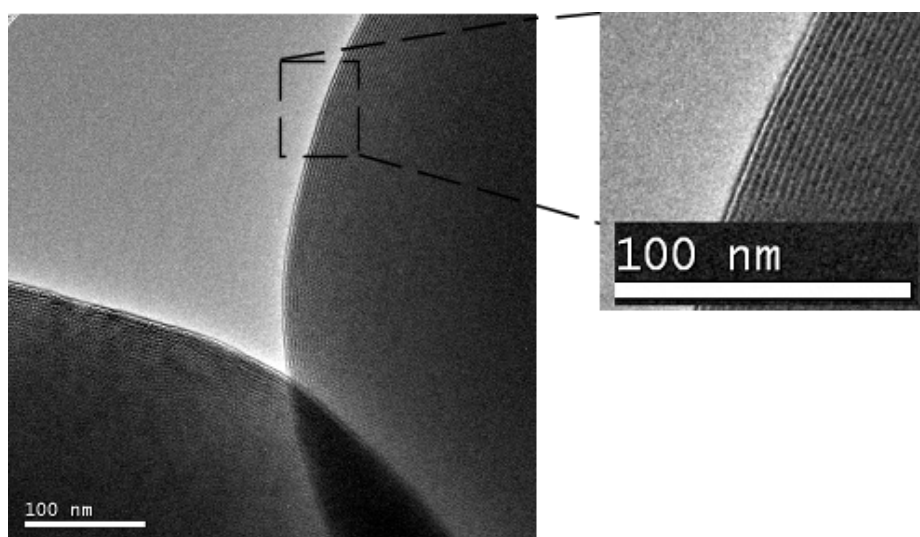


Figura 4.2.4: Micrografia da amostra sintetizada a 700°C contendo 2% de Eu^{3+} com estrutura hexagonal na direção perpendicular ao eixo dos poros.

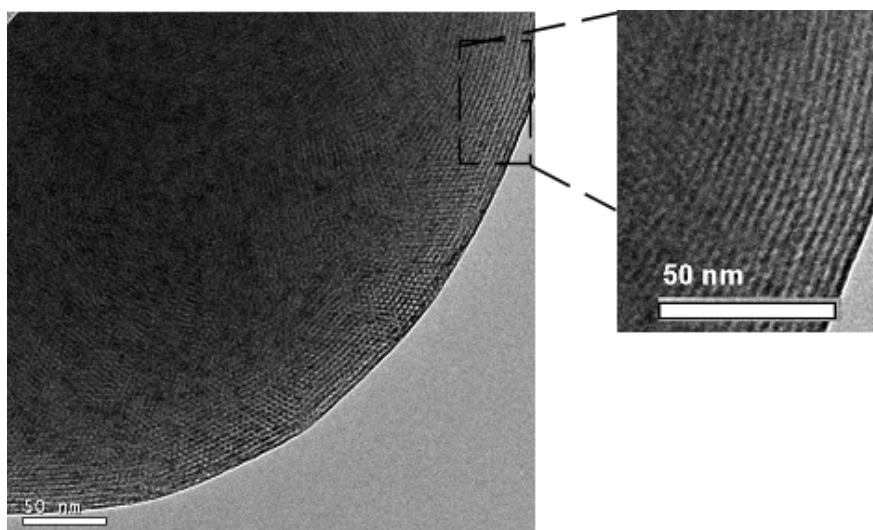


Figura 4.2.5: Micrografia da amostra sintetizada a 700°C contendo 5% de Eu^{3+} com estrutura hexagonal na direção perpendicular ao eixo dos poros.

A figura 4.2.6 mostram imagens de MEV das amostras contendo 2 e 5% de európio. As imagens de MEV revelaram partículas esféricas uniformes com dimensões entre 0,1 à 3 μm para ambas as amostras.

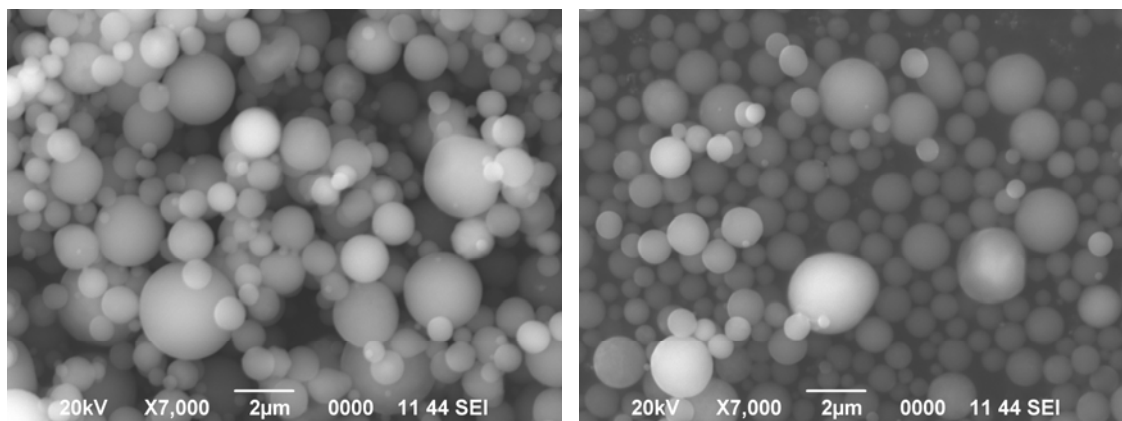


Figura 4.2.6: Micrografias das amostras sintetizada a 700°C contendo 2% (direita) e 5% de európio (esquerda).

A espectroscopia vibracional para essas amostras também apresentou bandas de absorção referentes às vibrações fundamentais da rede de sílica. A figura 4.2.7 apresenta os espectros.

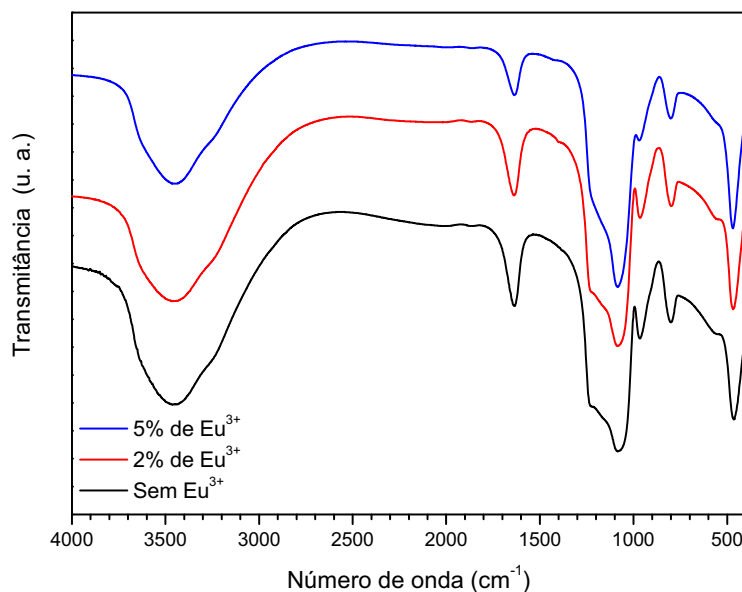


Figura 4.2.7: Espectros de infravermelho das amostras contendo diferentes concentrações de európio.

As amostras apresentaram vibrações originárias da absorção de moléculas de água na região de 3500 cm^{-1} e 1635 cm^{-1} .¹³⁷ Entretanto, bandas de absorção relacionadas aos resíduos orgânicos em 2930 e 2855 cm^{-1} referente às vibrações assimétricas e simétricas CH_2 e deformação CH_2 em 1470 cm^{-1} não foram observadas.

Nos espectros de excitação do Eu^{3+} , obtidos com o monitoramento da emissão em 612 nm , figura 4.2.8, para as amostras contendo 2 e 5% foram observadas as transições dos estados $^7\text{F}_{0,1}$ para os estados excitados $^5\text{D}_1$ em torno de 525 nm , $^5\text{D}_2$ em 464 nm , $^5\text{D}_3$ em 415 nm , $^5\text{L}_6$ em 394 nm , $^5\text{G}_2$ em 382 nm , $^5\text{G}_4$ em 376 nm , $^5\text{D}_4$ em 362 nm , $^5\text{H}_J$ em torno de 320 nm , $^5\text{F}_J$ em torno de 300 nm e a absorção da sílica em abaixo de 280 nm .^{110,140}

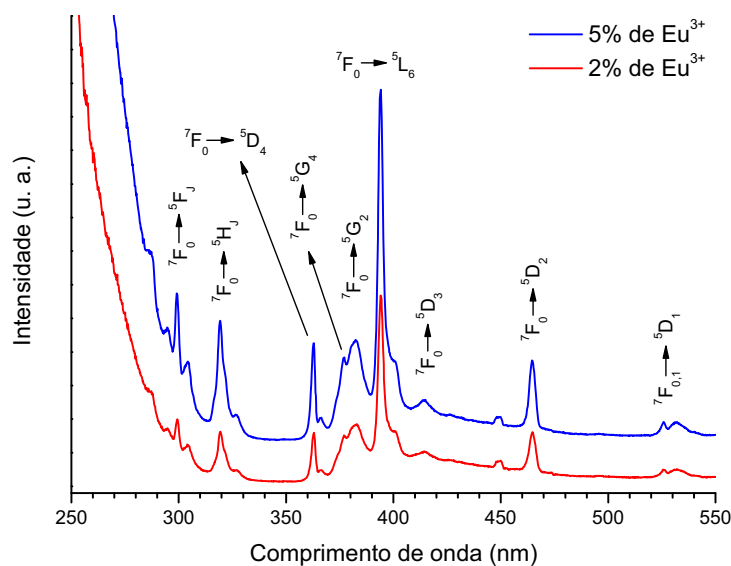


Figura 4.2.8: Espectros de excitação ($\lambda_{em.} = 612$ nm) do íon Eu^{3+} em diferentes concentrações incorporado na sílica mesoporosa.

Os espectros de emissão obtidos com o monitoramento da excitação em 394 nm, figura 4.2.9 mostram bandas correspondentes às transições do estado excitado $^5\text{D}_0$ para o fundamental $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4). As amostras apresentaram a emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, indicando que o sítio íon Eu^{3+} pode possuir uma simetria C_{nv} (C_{2v} , C_{4v} e C_{6v}), C_n (C_1 , C_2 , C_3 , C_4 e C_6) ou C_s .¹⁴¹

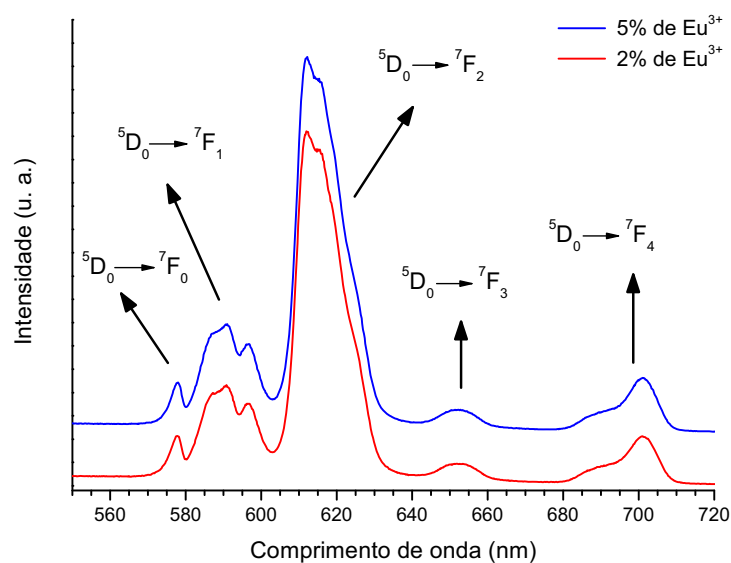


Figura 4.2.9: Espectros de emissão ($\lambda_{exc.} = 394$ nm) do íon Eu^{3+} em diferentes concentrações incorporado na sílica mesoporosa.

A figura 4.2.10 mostra a curva de decaimento obtido para a emissão do estado 5D_0 . O decaimento não segue uma lei exponencial simples confirmando a distribuição de sítios de simetria para o íon Eu^{3+} sugerida pela largura das bandas de emissão. Um tempo de vida médio de 0,8 ms pôde ser estimado como o tempo necessário para a observação da intensidade de emissão correspondendo a $1/e$ do valor de intensidade inicial. Para a amostra contendo 5% Eu^{3+} o perfil da curva de decaimento é ainda mais complicado mostrando um período inicial de população do nível emissor. Como a concentração de Eu^{3+} é elevada, processos de migração de energia devem estar envolvidos, o que impede a obtenção de um tempo de decaimento médio.

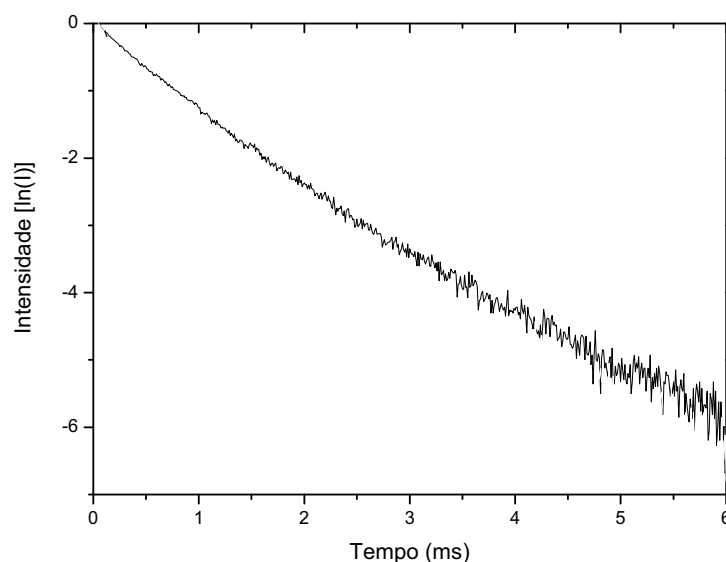


Figura 4.2.10: Curva de decaimento para a luminescência do íon Eu^{3+} na matriz dopada com 2%.

A partir dos espectros de emissão do Eu^{3+} , pôde-se obter o coeficiente de emissão espontânea para cada banda no espectro do európio, e conseqüentemente. O inverso do coeficiente de emissão espontânea é o tempo de vida radiativo para o estado 5D_0 íon Eu^{3+} que pode ser comparado com o resultado obtido experimentalmente. A eficiência quântica do estado 5D_0 e o número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} podem então ser estimados.¹¹³

A figura 4.12.11 mostra o diagrama de níveis de energia do Eu^{3+} . As transições observadas nos espectros de emissão são representadas por setas apontando para baixo.

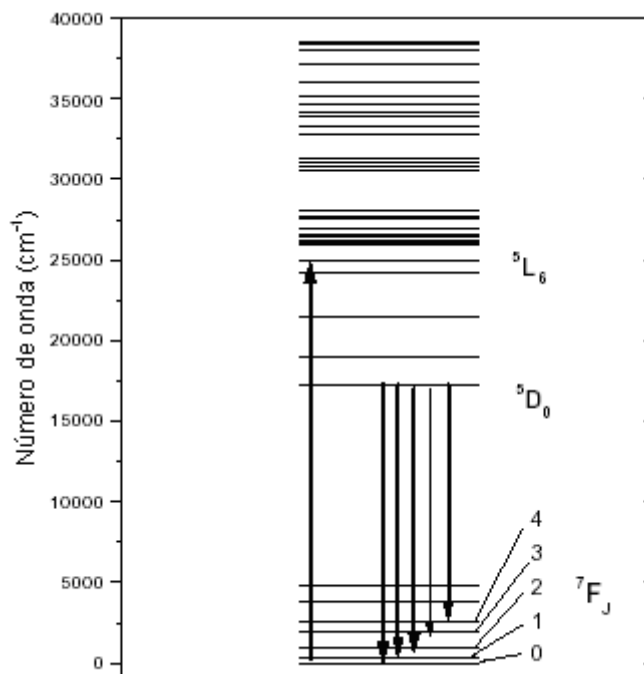


Figura 4.2.11: Diagrama de níveis de energia da configuração $4f^6$ do íon európio.

De todas as bandas observadas na figura 4.2.9, apenas a $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ocorre por mecanismo de dipolo magnético e portanto sua intensidade não depende do campo cristalino (é aproximadamente constante, independente da matriz). As demais bandas ocorrem por mecanismos de dipolo elétrico e dependem portanto do campo cristalino. Este fato (exclusivo ao európio) permite que se obtenha o coeficiente de emissão espontânea a partir do espectro de emissão. A banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ no espectro, figura 4.2.9, é tomada como referência.

A intensidade de cada banda (dada pela área S sob a banda) num espectro de emissão é dada por:

$$I = h\nu A_{0-J} N(^5D_0) \approx S \quad (\text{eq. 4.2.1})$$

onde, I é a intensidade da banda, A_{0-J} é o coeficiente de emissão espontânea, N é a população do nível emissor e S é a área da banda, assim para cada transição nós teremos:

$$I_{0-0} = h\nu A_{0-0} N(^5D_0) \text{ (banda 1),}$$

$$I_{0-1} = h\nu A_{0-1} N(^5D_0) \text{ (banda 2),}$$

$$I_{0-2} = h\nu A_{0-2} N(^5D_0) \text{ (banda 3),}$$

$$I_{0-3} = h\nu A_{0-3} N(^5D_0) \text{ (banda 4),}$$

$$I_{0-4} = h\nu A_{0-4} N(^5D_0) \text{ (banda 5).}$$

Os coeficientes de emissão espontânea podem ser obtidos da relação de áreas entre as bandas num espectro de emissão. Por exemplo, para A_{02} teremos,

$$\frac{S_{02}}{S_{01}} = \frac{h\nu_{02} A_{02} N(^5D_0)}{h\nu_{01} A_{01} N(^5D_0)} \quad A_{02} = \frac{S_{02}}{S_{01}} \frac{h\nu_{02} A_{01}}{h\nu_{01}} \quad (\text{eq. 4.2.2})$$

onde A_{02} é o coeficiente de emissão espontânea para a banda 3, S são as áreas, ν é o baricentro da banda desejada em (cm^{-1}) e $A_{01} \approx 15.n^3$ (n = índice de refração que no caso da sílica vale 1,435).¹⁴²

De posse de todos os A_{0j} podemos então calcular o coeficiente de emissão espontânea total para o nível 5D_0 , que será dado por

$$A_T = \sum A_{0j} = A_{00} + A_{01} + A_{02} + A_{03} + A_{04} \quad (\text{eq. 4.2.3})$$

(como não observamos experimentalmente as bandas referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{5,6}$ podemos considerar os valores de A_{05} e A_{06} muito pequenos).

A partir daí, podemos calcular o tempo de vida radiativo (teórico):

$$\tau_{RAD} = \frac{1}{A_{Total}} \quad (\text{eq. 4.2.4})$$

Já a eficiência quântica de emissão para o estado excitado é a razão entre o tempo de vida experimental e o tempo de vida teórico;

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{Rad}} \quad (\text{eq. 4.2.5})$$

O número de moléculas de águas pode ser obtido através da relação de Horrocks abaixo:

$$q = 1,11 \left[\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} - \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} - 0,31 \right] \quad (\text{eq. 4.2.6})$$

A tabela 4.2.2 mostra os resultados obtidos para a amostra dopada com 2% de európio. O valor estimado para a eficiência quântica e número de moléculas de água é da mesma ordem para os valores observados na literatura para amostras de sílica.

Tabela 4.2.2: Parâmetros de emissão do íon Eu^{3+} em diferentes concentrações.

Razão molar (Eu/Si)	$\frac{{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2}{{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1}$	$A_{\text{total}} (\text{seg}^{-1})$	$\tau_{\text{RAD}} (\text{ms})$	$\tau_{\text{exp}} (\text{ms}) \pm 0,05$	$\eta (\%)$	q
2%	4,75	284,12	3,52	0,79	22,4	0,7

4.2.1 Incorporação do complexo $\text{Eu}^{3+}:(\text{Phen})_n$ nos sistemas mesoporosos

A fotoexcitação direta dos íons de terras raras (TR^{3+}) não é muito eficiente devido à baixa seção de choque de absorção ($\sigma_{\text{ABS}} < 4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) o que pode limitar a intensidade da luz emitida. Entretanto, essa dificuldade pode ser superada com um significativo aumento da intensidade através do desenvolvimento de complexos de lantanídeos, em que os ligantes incorporados (cromóforos orgânicos) encontram-se fortemente ligados ao centro do metal 4f. Além disso, essas moléculas podem igualmente proteger o íon metálico de possíveis interações com moléculas de solventes que ocasionam a supressão da emissão.^{141,143}

A natureza da interação entre a matriz e íon lantanídeo coordenado aos ligantes (encapsulados covalentemente ou fracamente ligados) possui um importante papel no processo de transferência de energia (efeito antena).^{144,145} A energia absorvida por esses cromóforos (com seção de choque de $10^4 - 10^5$ vezes maiores e acima das maiorias das bandas correspondentes aos TR^{3+}) podem ser transferidas para o íon que está próximo.^{141,146,147} Contudo, os complexos de TR^{3+} exibem baixa estabilidade térmica e fotoquímica, o que representa uma importante desvantagem na aplicabilidade tecnológica (como sensores e displays por exemplo). Além disso, a maioria dos complexos são usualmente isolados como hidratos, em que duas ou três moléculas de água estão presentes na primeira esfera de coordenação do íon central, causando novamente a supressão da emissão do íon central devido às ativações dos processos de decaimentos não radiativos.^{141,148} A fim de superar estes inconvenientes e melhorar simultaneamente a estabilidade térmica, as características mecânicas e as propriedades de emissão, complexos de TR^{3+} tem sido encapsulados em matrizes como polímeros, cristais líquidos e híbridos orgânico-inorgânicos obtidos a partir do processo sol-gel.^{141,148,149} O interesse prático nesses materiais é a possibilidade de produção de dispositivos fotônicos incluindo displays coloridos em 3D, lasers infra-vermelho de alta densidade para armazenamento de dados, impressão em alta resolução, diagnósticos biomédicos, sensores e comunicações ópticas em cabos submarinos.¹⁵⁰⁻¹⁵²

Sendo assim, embasado em todas as vantagens citadas anteriormente, complexos luminescentes e ligantes foram adsorvidos à matriz mesoporosa. A figura 4.2.12, apresenta os espectros de excitação do íon európio, obtidos com o monitoramento da emissão em 612 nm, coordenado por moléculas de Phen, para as

matrizes de sílica mesoporosa. Observa-se uma banda larga em ambas as amostras referentes às moléculas de Phen entre 260 e 360 nm com o máximo de intensidade localizado em 275 nm, além de mais três ombros localizados em 295, 328 e 345 nm. As transições dos estados 7F_0 para os estados excitados 5D_2 em 464 nm, 5D_3 em 415 nm, 5L_6 em 394 nm também foram observados, porém de intensidades bem menores.

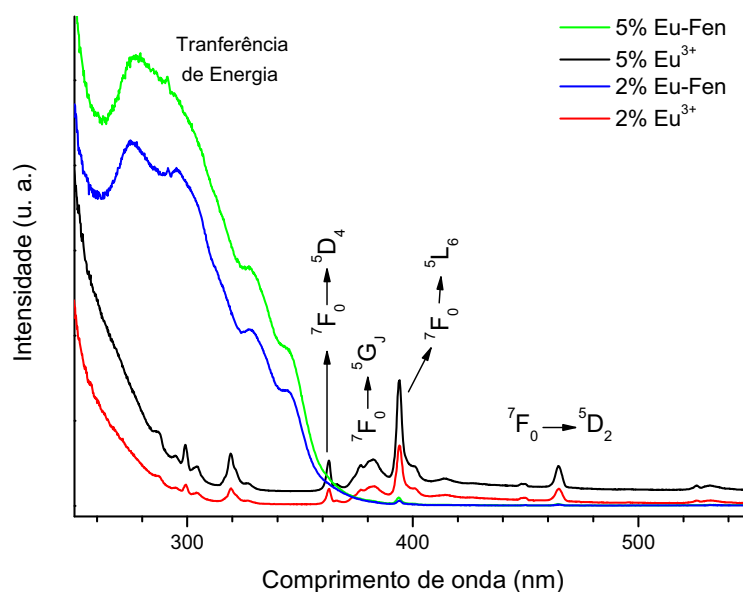


Figura 4.2.12: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 612$ nm) do íon Eu^{3+} na matriz de sílica mesoporosa e no complexo $Eu^{3+}:(Phen)_n$ em diferentes concentrações.

Com relação aos espectros de emissão, observam-se bandas correspondentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em 578 nm, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ em 590 nm, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em 612 nm, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ em 650 nm e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ em 700 nm em ambas as amostras. A figura 4.2.13 apresenta a comparação entre os espectros de emissão do íon Eu^{3+} obtidos com o monitoramento da excitação em 275 nm para a amostra com Phen e 394 nm para a amostra padrão (sílica mesoporosa). O inset mostra em detalhe a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. O deslocamento desta banda para regiões de menor energia sugere que a presença do ligante phen proporciona um campo cristalino mais covalente para o Eu^{3+} . A maior covalência também se reflete na intensidade pronunciada da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e nos valores de tempo de vida de estado excitado. As curvas obtidas também não podem ser ajustadas por um único

decaimento exponencial e o tempo de vida médio estimado é de aproximadamente 0,6 ms.

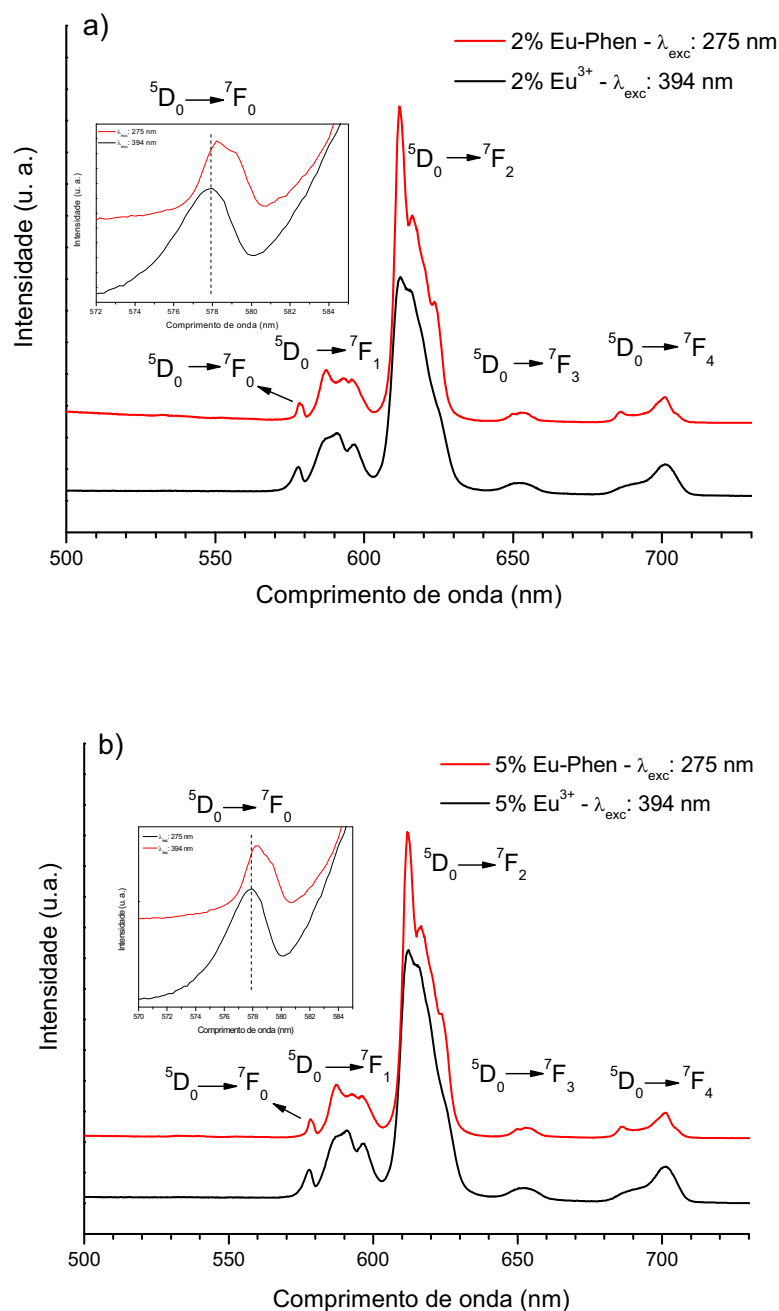


Figura 4.2.13: Espectros de emissão ($\lambda_{exc.} = 275$ e 394 nm) do íon Eu^{3+} para a amostra com e sem Phen, incorporado na matriz: a) 2% e b) 5% de európio.

Na literatura o complexo $\text{Eu}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ foi estudado em matrizes de sílica densa e sílica mesoporosa.^{153,154} Os espectros que são apresentados nas referencias são semelhantes aos aqui apresentados, figura 4.2.14 e tabela 4.2.2. Os

valores de eficiência quântica e número de moléculas de água também concordam com os apresentados por Carlos, L. D. et al.¹⁵⁴ em comparação com o complexo puro a incorporação no material mesoporoso leva a uma diminuição nos processos de relaxação não radiativa pela diminuição do número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} .

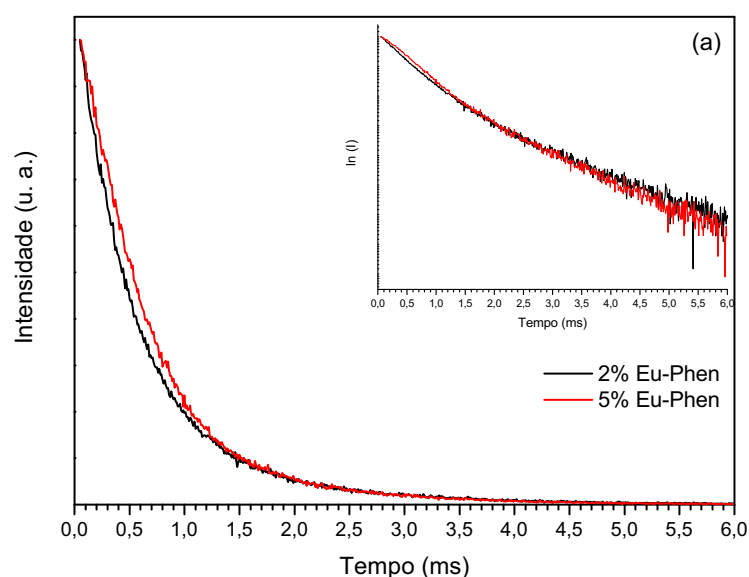


Figura 4.2.14: Curvas de decaimento para a luminescência do íon Eu^{3+} nas matrizes. A figura (a) ilustra o decaimento na função $\ln(I)$ vs tempo (ms), os espectros foram adquiridos por emissão em 610 nm e excitação em 275 nm.

Tabela 4.2.2: Parâmetros de emissão do íon Eu^{3+} em diferentes concentrações

Razão molar (Eu/Si)	$\frac{{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2}{{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1}$	$A_{\text{total}} (\text{seg}^{-1})$	$\tau_{\text{RAD}} (\text{ms})$	$\tau_{\text{exp}} (\text{ms}) \pm 0,05$	$\eta (\%)$	q
2%Eu ^a	4,75	284,12	3,52	0,79	22,4	0,7
2%Eu-Phen	5,84	321,41	3,11	0,62	19,9	1,0

^a Dados obtidos da tabela 4.2.1

4.2.2 Sílica mesoporosa preparada com CTAB dopada com $\text{Eu}(\text{fod})_3$ e 1,10-Fenantrolina como ligante adicional

A figura 4.2.15 mostra o espectro de excitação do íon európio obtido com o monitoramento da emissão em 610 nm para o complexo $\text{Eu}(\text{fod})_3$ e para as matrizes mesoporosas. As matrizes dopadas com o complexo apresentaram bandas largas entre 260 e 360 nm com o máximo de intensidade em torno de 280 nm, além de mais um ombro localizado em 345 nm, observado apenas para as matrizes que passaram pelo processo de adsorção de moléculas de Phen (processos 1 e 2).

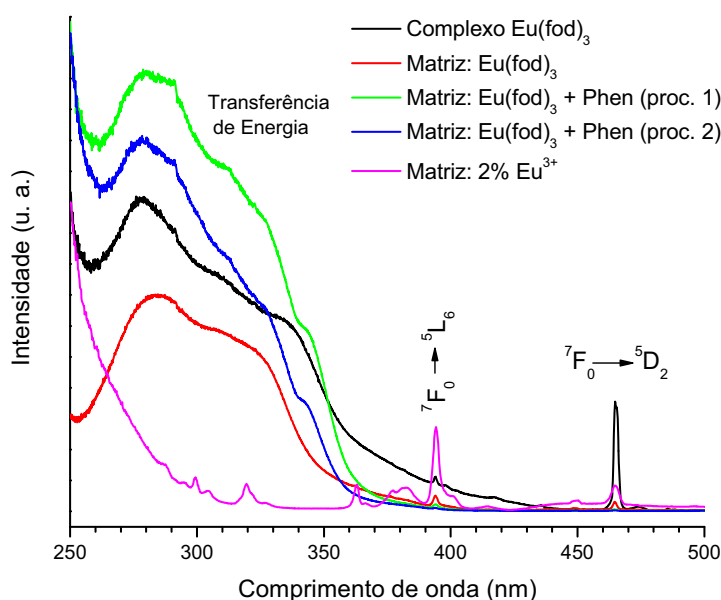


Figura 4.2.15: Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$) do íon Eu^{3+} para as diferentes matrizes.

Essa banda larga pode ser atribuída à transferência de energia das moléculas do ligante para o íon Eu^{3+} , uma vez que não foi observada para a amostra padrão (sílica mesoporosa dopada com 2% de európio). As transições dos estados ${}^7\text{F}_0$ para os estados excitados ${}^5\text{D}_2$ em 464 nm e ${}^5\text{L}_6$ em 394 nm também foram observados para as matrizes dopadas, porém com intensidades bem menores.

A figura 4.2.16 mostra os espectros de emissão obtidos com o monitoramento da excitação em 275 nm para o complexo $\text{Eu}(\text{fod})_3$ e para as matrizes. Observaram-se bandas correspondentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ em 578 nm, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ em 590 nm, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em 610 nm, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ em 650 nm e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ em 700 nm.

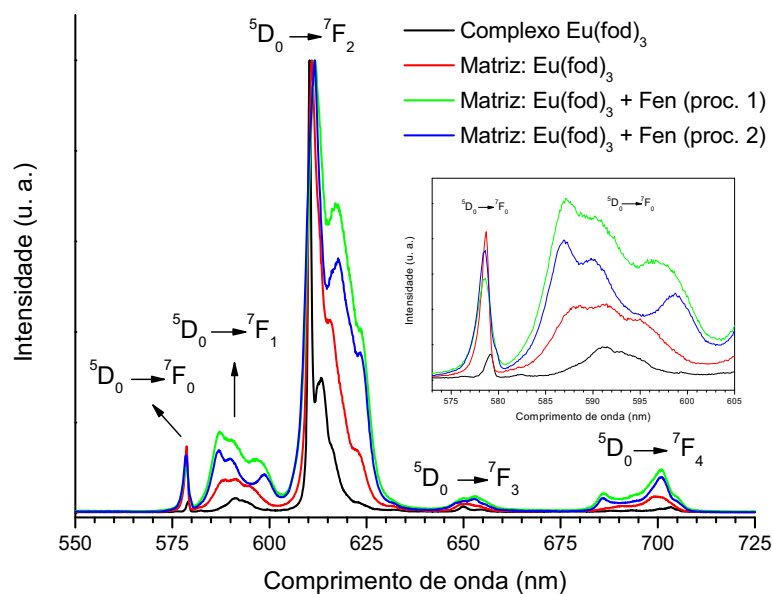


Figura 4.2.16: Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$) do íon Eu^{3+} as diferentes matrizes.

A incorporação do complexo na matriz mesoporosa leva ao alargamento das bandas conforme já observado por SÁ, G. F. de, et al.¹⁵⁵ em sílica mesoporosa lamelar.

A adição de Phen leva a alterações drásticas nos espectros tanto no desdobramento da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ quanto da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Essas mudanças podem atribuídas à substituição de moléculas de água do complexo pelas moléculas de Phen, uma vez que os espectros de emissão dessas matrizes apresentam-se semelhantes aos espectros da figura 4.2.132.

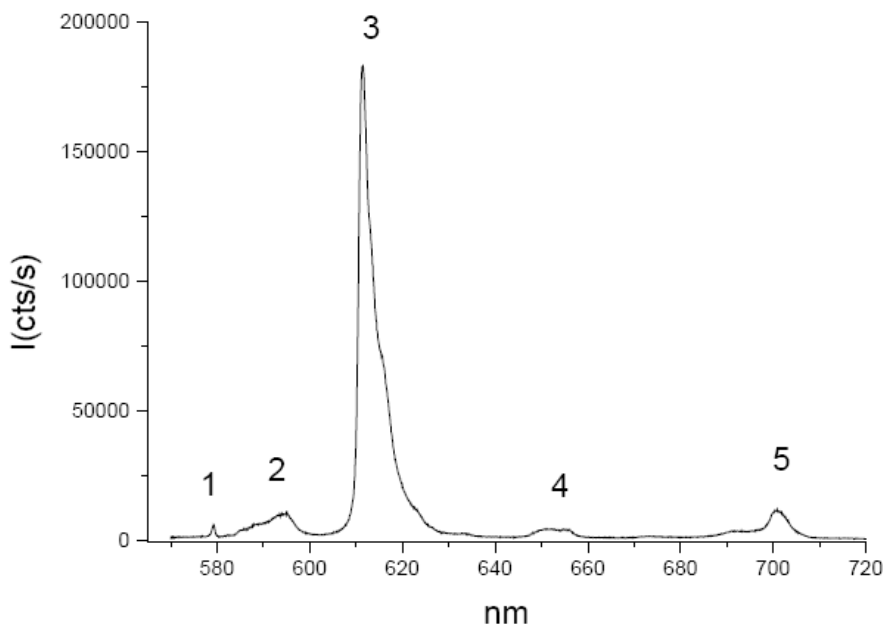


Figura 4.3.17: Espectro de emissão do Eu(fod)_3 encapsulado em uma matriz de sílica mesoporosa lamelar.¹⁵⁵

Na figura 4.2.18 esta apresenta a curva de decaimento para o íon európio em diferentes amostras.

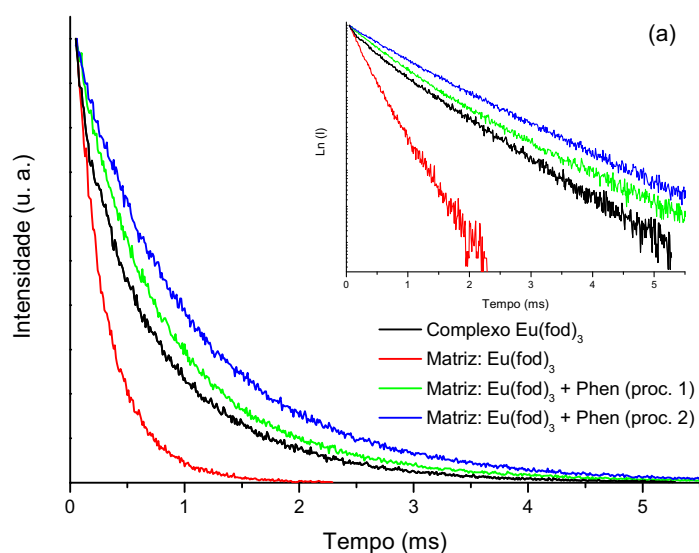


Figura 4.2.18: Curvas de decaimento para a luminescência do íon Eu^{3+} nas matrizes. A figura (a) ilustra o decaimento na função $\ln(I)$ vs tempo (ms), os espectros foram adquiridos por emissão em 610 nm e excitação em 275.

Em contraste com o comportamento observado no item anterior desta tese as curvas de decaimento puderam ser ajustadas por funções exponenciais puras. A tabela 4.2.4 apresenta os parâmetros de emissão do európio para as amostras.

Tabela 4.2.4: Parâmetros de emissão do íon Eu^{3+} obtidos para as diferentes amostras.

Amostras	$\frac{{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2}{{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1}$	τ_{RAD} (ms)	τ_{exp} (ms)	η (%)	q
Complexo $\text{Eu}(\text{fod})_3$	14,07	1,48	0,66	44,6	0,6
Matriz: $\text{Eu}(\text{fod})_3$	9.02	2.14	0.36	16.8	2.2
Matriz: $\text{Eu}(\text{fod})_3$ + Phen (proc.1)	5.97	3.05	0.82	26.9	0.6
Matriz: $\text{Eu}(\text{fod})_3$ + Phen (proc.2)	7.80	2.41	1.04	43.2	0.3

Pode-se observar que a matriz dopada apenas com o complexo [Matriz: $\text{Eu}(\text{fod})_3$] apresentou um tempo de vida menor em relação ao complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3]$, sugerindo uma possível distorção e/ou perdas de moléculas do ligante durante o processo de adsorção. Contudo, as matrizes que tiveram a Phen como ligantes adicionais apresentaram tempos de vida maior, sugerindo a substituição das moléculas de água pelas moléculas de Phen. Além disso, pela comparação dos valores dos parâmetros de emissão, constatou-se que o processo 2 foi o que apresentou melhores resultados para a incorporação de ligantes adicionais.

4.3 Sílica mesoporosa dopada com rodamina-B

Devido a resultados semelhantes, os difratogramas de raios-X, figuras 4.3.1 e 4.3.2, mostram o perfil de difração para as amostras sem recobrimento e recobertas com 1h de reação, podendo-se confirmar a organização da rede hexagonal. Esta rede apresenta um espaçamento interplanar d_{100} igual a 3,5 nm, correspondendo a um valor de parâmetro de célula unitária a_0 igual a 4,0 nm para a amostra obtida utilizando o CTAB como agente direcionar de estruturas. Contudo, para as amostras obtidas a partir do Pluronic F-68, observou-se um pico principal em baixo ângulo em torno de 2θ igual a $1,10^\circ$, correspondendo a um valor d_{100} igual a 8,1 nm (a_0 igual a 9,3 nm), Tabela 4.3.1.

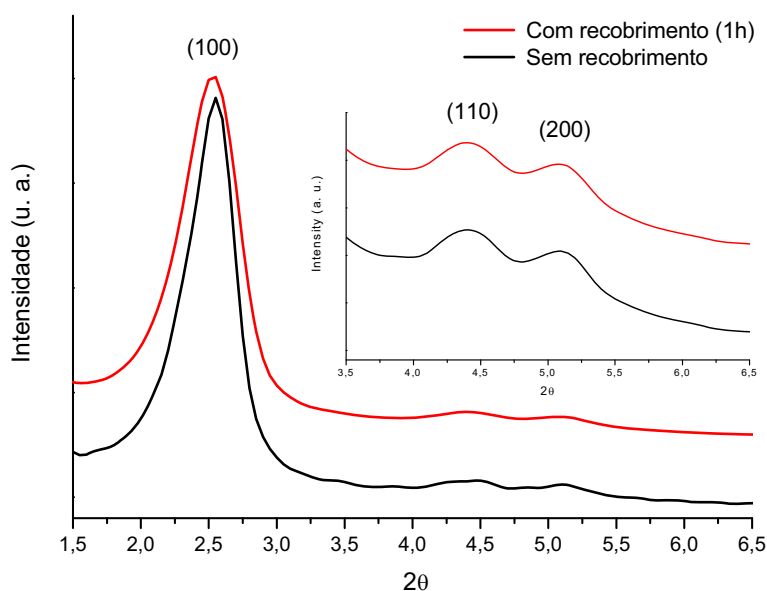


Figura 4.3.1: Difratogramas de raios-X das amostras obtidas utilizando o CTAB como agente direcionador de estruturas contendo rodamina-B com e sem recobrimento.

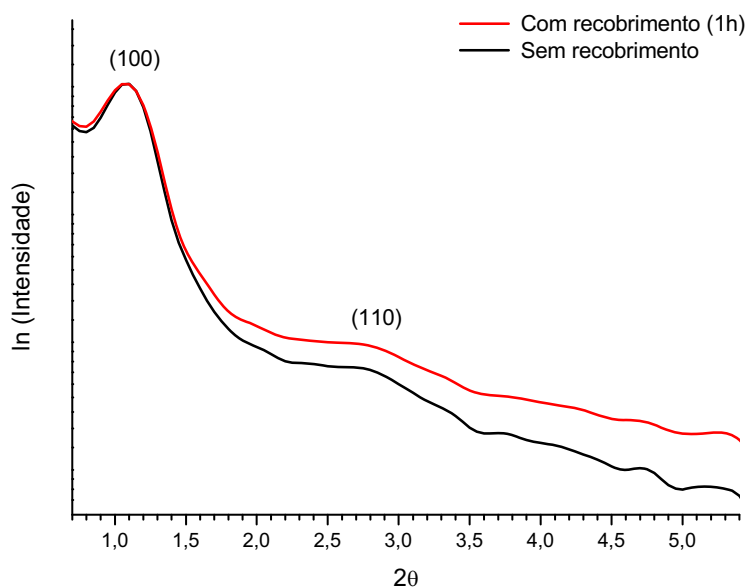


Figura 4.3.2: Difratomogramas de raios-X das amostras obtidas utilizando o Pluronic F-68 como agente direcionador de estruturas contendo rodamina-B com e sem recobrimento.

Tabela 4.3.1: Distâncias interplanares $d(hkl)$ e parâmetro de célula unitária (a_0) das amostras com e sem recobrimento.

Agente direcionador de estruturas	Amostras	d_{100} (nm)	d_{110} (nm)	d_{200} (nm)	a_0 (nm)
CTAB	Sem recobrimento	3.5	2.0	1.7	4.0
CTAB	Com recobrimento (1h)	3.5	2.0	1.7	4.0
Pluronic – F68	Sem recobrimento	8.1	3.3	–	9.3
Pluronic – F68	Com recobrimento (1h)	8.1	3.3	–	9.3

Os resultados indicaram que a integridade dos canais mesoporosos foi preservada mesmo após o recobrimento das amostras.

A figura 4.3.3 mostra imagens MEV das amostras com e sem recobrimento. As micrografias revelaram partículas esféricas uniformes com diâmetro entre 50 nm e 2,5 μ m de tamanho. Observou-se também que a morfologia das partículas não foi alterada pelo recobrimento.

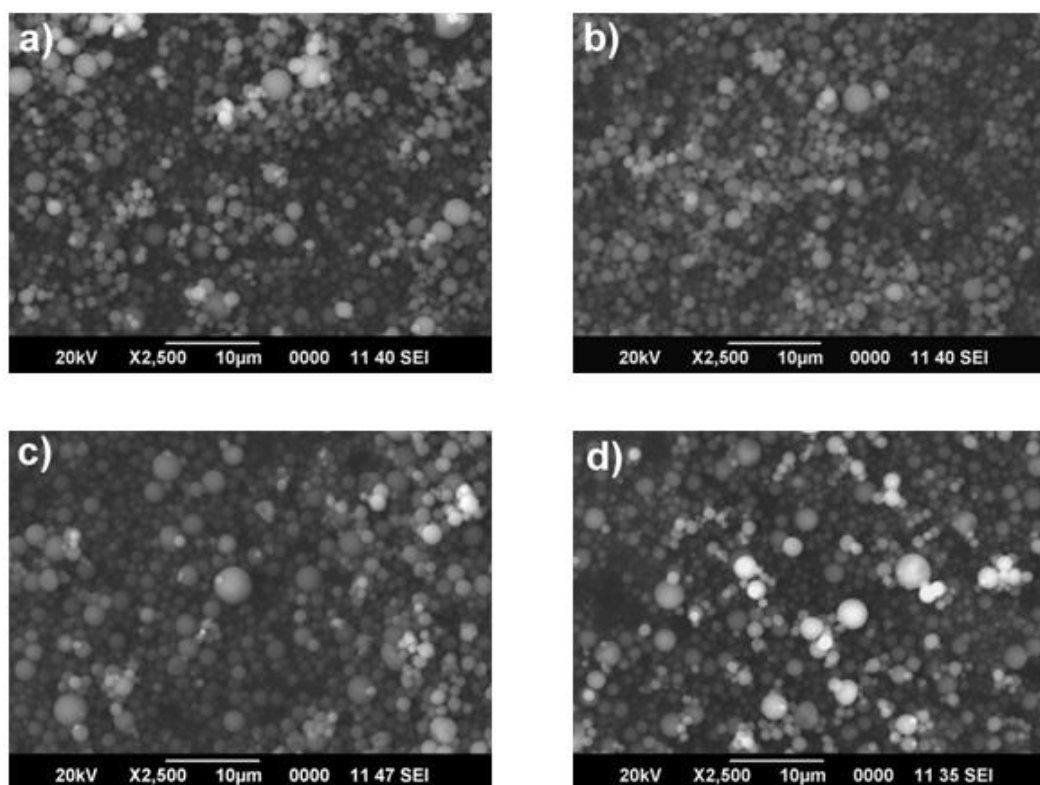


Figura 4.3.3: Micrografias das amostras obtidas utilizando diferentes agentes direcionadores com e sem recobrimento: a) CTAB sem recobrimento, b) CTAB com recobrimento (1h), c) Pluronic F-68 sem recobrimento e d) Pluronic F-68 com recobrimento (1h).

A figura 4.3.4 mostra imagens de MET das amostras contendo rodamina-B obtidas utilizando o CTAB como agente direcionador com diferentes tempos de recobrimento. A amostra obtida com 30 min., figura 4.3.4(a) apresentou um recobrimento de cerca de 20 nm de espessura. A partir da inversão de cores das micrografias originais, conseguiu-se uma melhor visualização dos recobrimentos (imagens em destaque). Entretanto, também foram observadas partículas com recobrimento incompleto, sugerindo um tempo insuficiente para o término do recobrimento, figura 4.3.4(a) em destaque. Para a amostra obtida a partir do Pluronic F-68, figura 4.3.5(a), o recobrimento apresentou uma espessura de cerca de 30 nm.

As amostras obtidas com 1 hora de reação, figuras 4.3.4(b) e 4.3.5(b), apresentaram um recobrimento com cerca de 25 e 35 nm de espessura para as amostras obtidas a partir do CTAB e Pluronic F-68, respectivamente. Finalmente, para as amostras obtidas com 2 horas de reação, figuras 4.3.4(c) e 4.3.5(c), o recobrimento apresentou uma espessura de cerca de 35 e 50 nm para as amostras obtidas a partir do CTAB e Pluronic F-68, respectivamente.

A partir das figuras 4.3.4(c) e 4.3.5(c) em destaque, constatou-se que houve um excesso de tempo para as amostras obtidas 2 horas de reação, uma vez que foi observado a formação de novas partículas de sílica e aglomerados. As espessuras dos recobrimentos estão apresentadas na tabela 4.3.2.

Tabela 4.3.2: Efeito do tempo de reação nas espessuras do recobrimento de sílica.

Agente direcionador de estruturas	Tempo de reação		
	30 min.	1 hora	2 horas
	Espessura (nm)	Espessura (nm)	Espessura (nm)
CTAB	20	25	35
Pluronic – F68	30	35	50

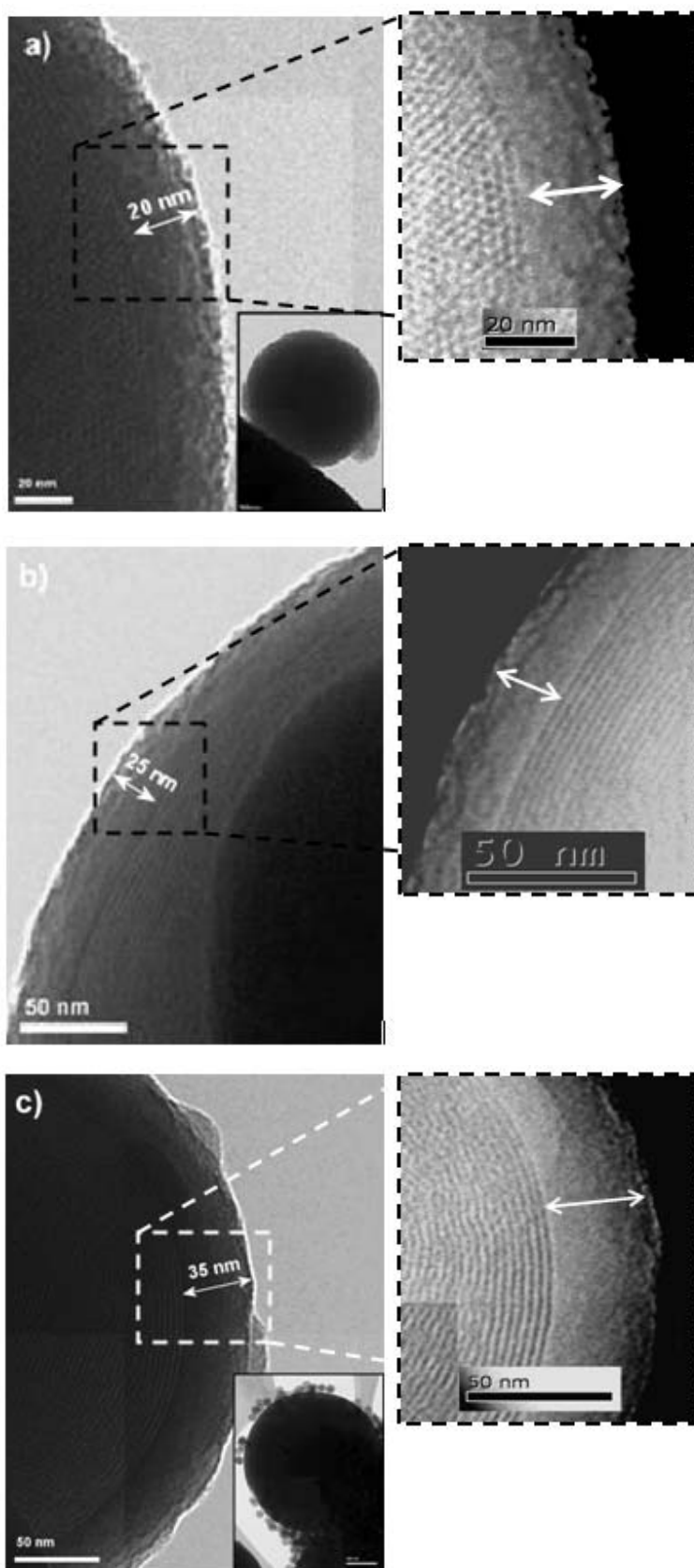


Figura 4.3.4: Micrografias das amostras obtidas utilizando o CTAB como agente direcionador de estruturas após o recobrimento: a) 30 min., b) 1 hora e c) 2 horas de reação.

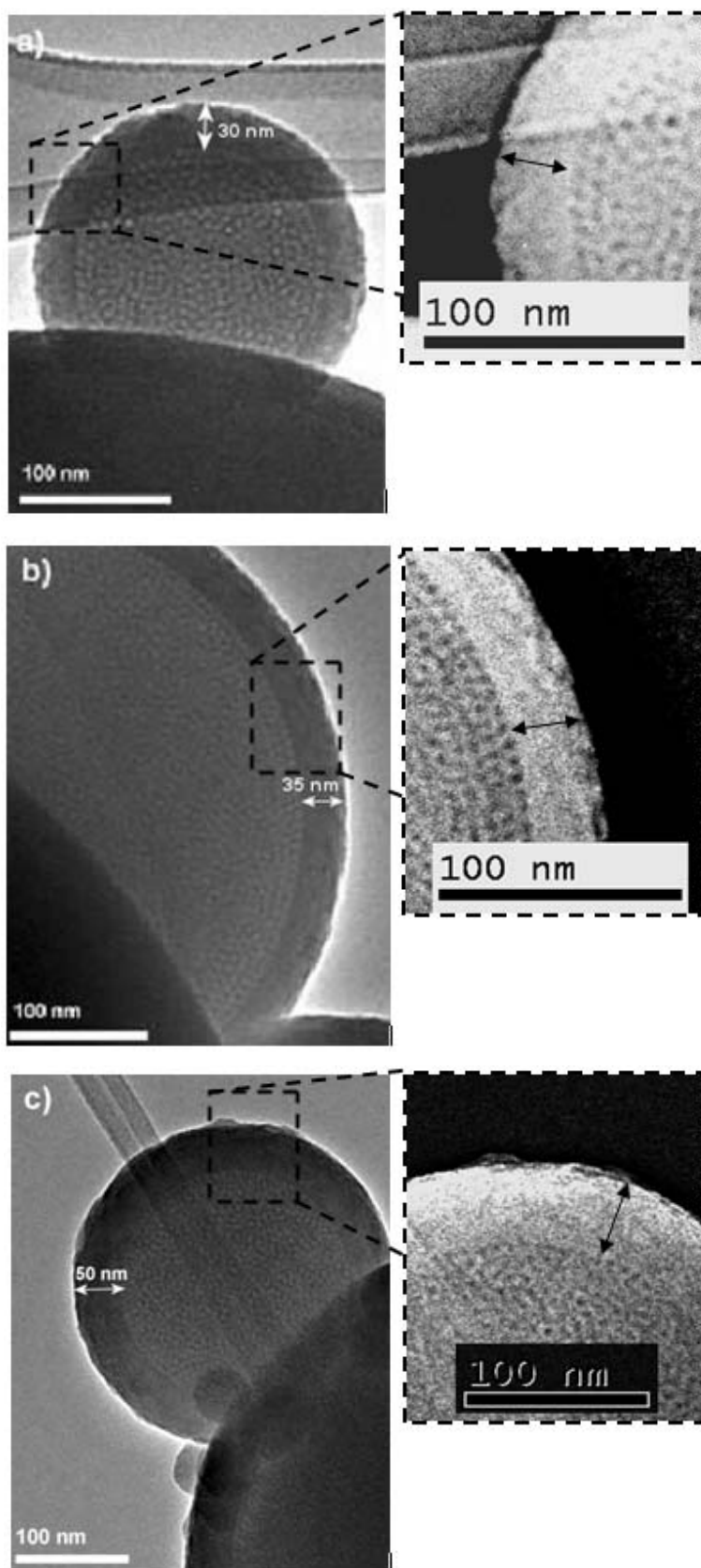


Figura 4.3.5: Micrografias das amostras obtidas utilizando o Pluronic F-68 como agente direcionador de estruturas após o recobrimento: a) 30 min., b) 1 hora e c) 2 horas de reação.

A estabilidade térmica dos materiais foi analisada através da termogravimetria (TG), figuras 4.3.6 e 4.3.7. As primeiras observações são referentes às amostras não recobertas. Observaram-se três eventos principais de perda de massa, sendo o primeiro entre a temperatura ambiente e $\sim 70^{\circ}\text{C}$ atribuído à desorção de moléculas de solventes adsorvidas. Estas perdas foram de cerca de 18% e 7% para as amostras preparadas com o CTAB e com o Pluronic F-68, respectivamente. Esta maior perda de solventes adsorvidos pela amostra preparada com o CTAB pode ser entendida ao se considerar uma maior área superficial e um maior volume de poros observados para esta amostra.

O segundo evento de perda de massa com cerca de 3-4% foi observado entre ~ 70 e $\sim 150^{\circ}\text{C}$ para ambas as amostras, e pode ser atribuído à decomposição de moléculas orgânicas, e à perda de moléculas de água e solventes encapsulados na matriz. Finalmente, o terceiro evento de perda de massa com cerca de 3% ocorreu a partir de ~ 150 até 600°C , e foi relacionadas às moléculas de águas correspondentes a mudanças estruturais e condensação dos grupos silanóis presentes na superfície dos poros. Em resumo, os três eventos de perda de massa representaram cerca de 26 e 17% para as amostras preparadas com o CTAB e com o Pluronic F-68, respectivamente, o qual pode ser explicado devido às áreas superficiais e volumes de poros das amostras.

Com relação às amostras recobertas, pôde-se observar uma menor perda de massa para as amostras preparadas com o CTAB. Além disso, observou-se que quanto mais espesso o recobrimento, menor a perda de massa. Este efeito teve maior influência sobre a primeira perda de massa com cerca de 18% para a amostra não recoberta contra 15, 8 e 5% para as amostras recobertas com 30 min. 1h e 2h de reação, respectivamente. Contudo, para a segunda e terceira perda de massa, o recobrimento não teve influências significativas, sendo observado cerca de 6 e 8% de perda para as amostras com e sem recobrimento respectivamente. Finalmente, a perda total de massa foi de cerca de 26% para a amostra não recoberta e de 15% para a amostra com recobrimento mais espesso.

Para a amostra preparada com o Pluronic F-68, as principais mudanças foram observadas para o primeiro evento de perda, onde claramente se constata uma menor perda de massa para as amostras recobertas. Entretanto, a perda de massa total foi de cerca de $88\pm 3\%$ para todas as amostras.

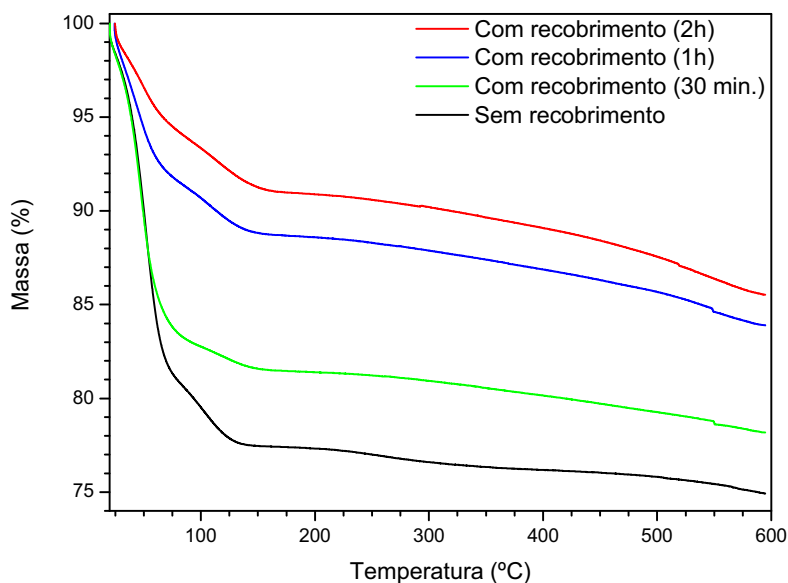


Figura 4.3.6: Termogravimetria dos materiais obtidos a partir do CTAB com e sem recobrimento.

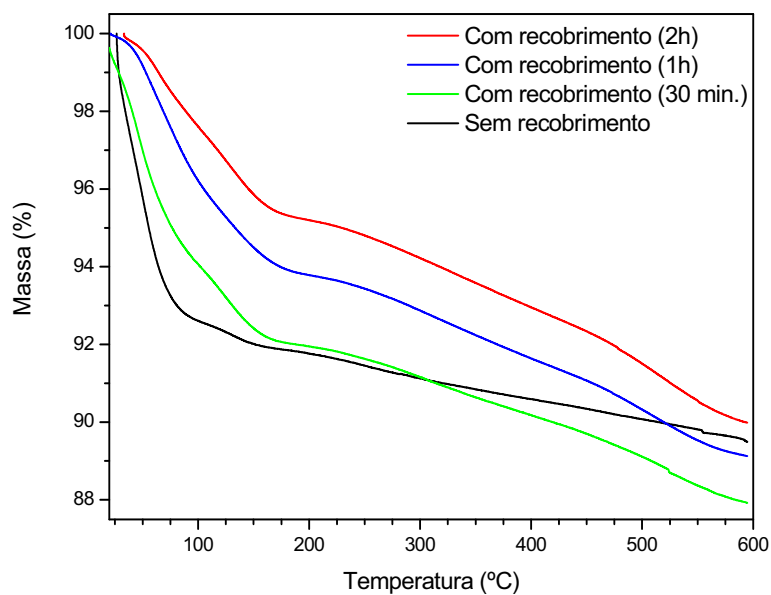


Figura 4.3.7: Termogravimetria dos materiais obtidos a partir do Pluronic F-68 com e sem recobrimento.

A figura 4.3.8(a) mostra os espectros de excitação da rodamina-B obtidos com o monitoramento da emissão a 580 nm. Observou-se um perfil semelhante para as amostras com e sem recobrimento obtidas tanto pelo CTAB quanto pelo Pluronic F-68, constatando-se um máximo de intensidade localizado em 556 nm

correspondendo à transição $S_0 \rightarrow S_1$, além de um segundo componente mais intenso para a amostra não recoberta em 519nm.¹⁵⁶

Soluções aquosas de rodamina-B foram bastante estudadas no passado, onde foi constatado que a formação de dímeros ocorre em função da concentração (10^{-5} a 10^{-3} mol.L⁻¹). A dimerização pode ser observada a partir de espectros de absorção, tendo um máximo em ~520 nm para os dímeros e ~550 nm para os monômeros.¹⁵⁷ Contudo, em soluções etanólicas, como as utilizadas neste processo de impregnação, é observado um máximo de intensidade em 553,5 e 544,0 nm para os dímeros e monômeros respectivamente. O espectro excitação do dímero mostra um ombro em comprimentos menores (~515 nm).¹⁵⁸

A figura 4.3.8 sugere a presença de dímeros para as amostras não recobertas. Estes dímeros são provenientes da solução etanólica inicial adsorvida pela estrutura mesoporosa. O processo de recobrimento leva à obtenção de amostras, cuja intensidade da banda característica do dímero decresce. Este fato ocorre possivelmente devido à lixiviação observada durante o processo de recobrimento.

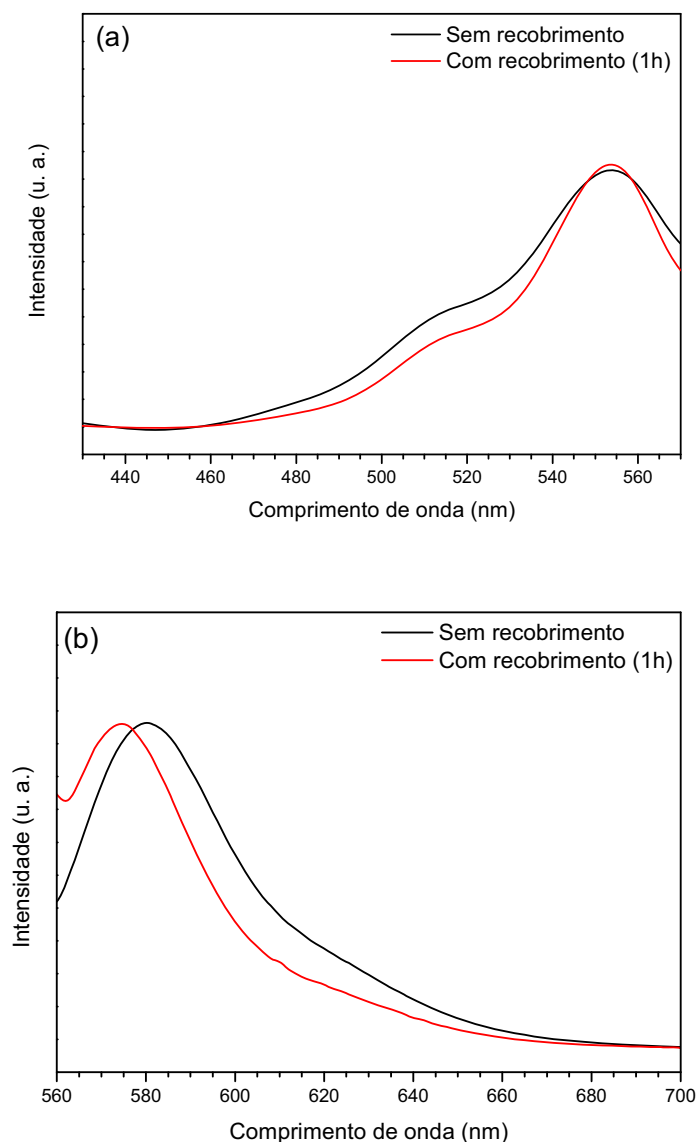


Figura 4.3.8: Espectros de luminescência da rodamina-B incorporada na sílica mesoporosa (preparada com o CTAB); a) Espectro de excitação (λ_{em} : 580 nm), e b) Espectro de emissão (λ_{exc} : 555 nm).

A figura 4.3.8(b) mostra os espectros de emissão da rodamina-B com o monitoramento da excitação em 555 nm para as amostras com e sem recobrimento. O espectro obtido para a amostra não recoberta apresenta uma banda larga com um máximo de intensidade localizado em 580 nm correspondendo à transição $S_1 \rightarrow S_0$, além de um segundo componente em 620 nm.¹⁵⁶ Contudo, devido ao aumento da constante dielétrica, essa banda larga pode apresentar um deslocamento para 581 e 593,3 nm para soluções aquosas e em clorofórmio respectivamente.¹⁵⁹

O espectro observado para as amostras não recobertas indicam um meio com elevada constante dielétrica nos mesoporos. O segundo componente em um baixo comprimento de onda pode ser explicado devido a presença de espécies de dímeros conforme observado previamente no espectro de excitação. De fato, a fluorescência e a não fluorescência das espécies de dímeros existem em função de sua geometria. As espécies não fluorescentes (dímero H) apresentam uma estrutura do tipo “sandwich” enquanto que as espécies fluorescentes possuem uma geometria oblíqua (dímero J). Kemnitz et al.¹⁶¹ constataram que as espécies não fluorescentes prevalecem em solventes polares como a água enquanto que as espécies fluorescente encontram-se adsorvidas em matrizes, como as estudadas nesta tese.

O espectro observado para as amostras recobertas apresentam um deslocamento para o azul, com o máximo de intensidade em 574 nm. Conforme visto anteriormente no espectro de excitação, este deslocamento pode ser relacionado à remoção de dímeros durante o processo de recobrimento, permitindo assim, a observação da emissão dos monômeros.

Finalmente, a concentração final de rodamina-B incorporada nas matrizes foi obtida através da análise de UV-Vis dos sobrenadantes dos procedimentos de impregnação, recobrimento e lavagem resultantes da reação. A tabela 4.3.3 apresenta os resultados.

Tabela 4.3.3: Resultados de obtidos para a concentração de rodamina-B nas matrizes.

Concentração de rodamina-B	Tempo de reação		
	30 minutos	1 hora	2 horas
Solução inicial (mols x10 ⁻⁵)	4,59	4,59	4,59
Sílica impregnada (mols x10 ⁻⁶)	5,58	5,58	5,58
Sílica recoberta (mols x10 ⁻⁶)	5,22	5,16	5,04
Sílica lavada (mols x10 ⁻⁶)	5,21	5,15	5,03
Concentração (mols x10 ⁻⁵ / g de sílica)	5,21	5,15	5,03
Incorporação final (%)	11,35	11,22	10,96

A partir desses resultados, observou-se um comportamento semelhante para todas as amostras, além de uma adsorção total de cerca de 11% da concentração inicial do corante. Entretanto, foi constatado um aumento na perda de moléculas do corante para a solução de recobrimento em função do tempo de reação, conforme o esperado. Sendo assim, em razão dos resultados obtidos pôde-se constatar que a amostra com o tempo 1 hora de reação para o processo de recobrimento foi a que apresentou melhores resultados.

5. Conclusões

Partículas esféricas de sílica mesoporosa com arranjo de poros hexagonal foram obtidas a partir do mecanismo de síntese “template” através do processo de pirólise de aerossol. A partir deste processo, a pureza do produto final depende somente da pureza da solução do precursor e cada gota do aerossol pode ser vista como um micro reator homogêneo com a mesma composição química da solução inicial. Além disto, o processo de evaporação do solvente leva apenas alguns segundos, ao contrário dos métodos convencionais que levam de algumas horas até mesmo dias para o término do processo.

Os materiais mesoporosos foram obtidos em uma única etapa e sem resíduos orgânicos, eliminando assim, a longa etapa de remoção do surfactante na metodologia tradicional (tratamento térmico ou extração soxhlet, podendo durar dezenas de horas) para apenas alguns minutos. As otimizações propostas nesta tese tanto para a concentração de água/etanol na solução precursora quanto para o processo de pirólise de aerossol permitiu a obtenção de materiais mesoporosos com um alto grau de organização e ainda manteve a possibilidade de funcionalizações pós síntese para os materiais. Os resultados indicaram que ao utilizar o CTAB como agente direcionador de estrutura, o processo de pirólise de aerossol leva a formação de partículas esféricas de sílica mesoporosa com uma distribuição de diâmetro médio de aproximadamente 600 nm contendo um arranjo hexagonal de poros de 2 nm de diâmetro, além de uma área superficial acima de $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Observou-se também que a utilização do Pluronic F-68 como direcionador de estrutura proporciona a formação de materiais com diâmetro de poros de cerca de 6 nm.

O estudo espectroscópico do Eu^{3+} nos materiais obtidos com o CTAB sugere que o íon Eu^{3+} foi bem encapsulado nos canais mesoporosos sem prévias modificações químicas da matriz. Este fato também pôde ser comprovado pela diminuição tanto da área superficial quanto do volume de poros, o que sugere a incorporação do íon majoritariamente no interior dos canais da matriz. A partir destes resultados, observou-se a formação do complexo $\text{Eu}^{3+}:(\text{Phen})_n$ dentro dos poros pela incorporação de moléculas de 1,10-Fenantrolina como ligantes adicionais. Além disso, incorporou-se também o complexo $\text{Eu}(\text{fod})_3$ na matriz de sílica pelo método de impregnação com solvente e a partir dos espectros de luminescência observou-se que o complexo foi incorporado mantendo suas características luminescentes.

Os resultados também sugerem que as moléculas do corante rodamina-B foram encapsuladas na matriz de sílica e que o arranjo hexagonal dos poros não foi afetado pelo recobrimento com a sílica. A partir dos espectros de absorção na região do UV-Vis constatou-se uma incorporação final de cerca de 11% da concentração inicial. Finalmente, o estudo espectroscópico da rodamina-B confirmou que suas propriedades luminescentes não sofreram alterações pelo recobrimento de sílica densa. Sendo assim, este procedimento permite que inúmeros compostos e/ou íons luminescentes sejam incorporados sem prévia funcionalização da matriz.

6. Perspectivas

A otimização tanto do processo de pirólise de aerossol quanto da síntese de materiais mesoporosos, possibilita inúmeras aplicações como: i) matrizes catalíticas que podem ser obtidas pela incorporação de espécies ativas para a catálise; ii) sistemas com distribuição bimodal de poros, usadas em colunas cromatográficas; iii) matrizes organofuncionalizadas para a adsorção de metais pesados; iv) dispositivos de amplificação óptica como guias de onda planares e v) utilização das matrizes como moldes para a obtenção de estruturas plasmônicas (nanopartículas metálicas) que apresentam propriedades ópticas interessantes devido aos chamados "LSPR" (do inglês Localized Surface Plasmon Resonances) que são base para alguns efeitos interessantes como a intensificação de linhas Raman (efeito SERS- do inglês Surface Enhancement Raman Scattering) e da luminescência de íons lantanídeos (LSEL- do inglês Localized Surface Enhancement of Luminescence).

Referências

- 1 SOLER-ILLIA, G. J. de A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Block copolymer-templated mesoporous oxides. **Curr. Opin. Colloid Interface Sci.**, v. 8, p. 109-126, 2003.
- 2 BLIZNYUK, V. N.; KAZANTSEVA, Z. I.; WINDLE, A. H. Self-ordering in ultrathin films of side-chain liquid-crystalline polymer. **Thin Solid Films**, v. 284-285, p. 271-274, 1996.
- 3 MOREIRA, M. F. **Desenvolvimento e caracterização de um sistema laser de cristal líquido colestérico acoplado à fibra óptica**. 2004. 140 f. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
- 4 NUNES, A.; GAMA, M. T. da. **Cristais líquidos**. Disponível em: <<http://cftc.cii.fc.ul.pt/PRISMA/capitulos/capitulo3/modulo7/topico1.php>>. Acesso em: 28 out. 2009.
- 5 SANTOS, E. P. dos. **Fibras e cerâmicas mesoporosas de zircônia preparadas em moldes de cristal líquido expandido**. 2005. 157 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- 6 QUANCHANG, L. **Synthesis and catalytic applications of mesoporous metal oxides**. 2001. 181 f. These (Doctorate in Chemistry) - Institute of Inorganic Chemistry, University of Technology Munich, Munich, 2001.
- 7 BISOYI, H. K.; KUMAR, S. Discotic nematic liquid crystals : science and technology. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, p. 264-285, 2010.
- 8 TSCHIRSKE, C. Non-conventional liquid crystals-the importance of micro-segregation for self-organization. **J. Mater. Chem.**, v. 8, p. 1485-1508, 1998.
- 9 SANTOS, D. M. P. de O. **Cristais líquidos termotrópicos calamíticos contendo o heterociclo [1,2,3]-triazol 1,4-disubstituído**. 2006. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

- 10 SOUSA, A. de. **Materiais mesoporosos ordenados aplicados como sistemas para liberação controlada de drogas**. 2006. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Belo Horizonte, 2006.
- 11 BEBER, R. C. **Incorporação e reatividade diferencial de ânions em micelas zwitteriônicas de sulfobetainas**. 2005. 140 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- 12 MANIASSP, N. Ambientes micelares em química analítica. **Quim. Nova**, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.
- 13 ISRAELACHVILI, J. **Intermolecular and surface forces**. London: Academic Press, 1992.
- 14 GIDO, S. P.; SCHWARK, D. W.; THOMAS, E. L.; GONÇALVES, M. C. Observation of a non-constant mean curvature interface in an ABC triblock copolymer. **Macromolecules**, v. 26, n. 10, p. 2636-2640, 1993.
- 15 YU, C.; YU, Y.; MIAO, L.; ZHAO, D. Highly ordered mesoporous silica structures templated by poly(butylene oxide) segment di- and tri-block copolymers. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 44-45, p. 65-72, 2001.
- 16 ALEXANDRIDIS, P.; HATTON, T. A. Poly (ethylene oxide) - poly (propylene oxide) - poly (ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. **Colloids Surf., A**, v. 96, p. 1-46, 1995.
- 17 WANKA, G.; HOFFMANN, H.; ULBRICHT, W. Phase diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions. **Macromolecules**, v. 27, p. 4145-4159, 1994.
- 18 STEIN, A. Advances in microporous and mesoporous materials solids- highlights of recent progress. **Adv. Mater.**, v. 15, p. 763-775, 2003.

19 CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieves materials and their use in catalysis. **Chem. Rev.**, v. 97, p. 2373-2420, 1997.

20 BRUNEL, D. Functionalised micelle-templated silicas (MTS) and their use for the fine chemicals. **Microporous Mesoporous Mat.**, v. 27, p. 329-344, 1999.

21 SOLER-ILLIA, G. J. de A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. **Chem. Rev.**, v. 102, n. 11, p. 4093-4138, 2003.

22 SCOTT, B. J.; WIRNSBERGER, G.; STUCKY, G. D. Mesoporous and mesostructured materials for optical applications. **Chem. Rev.**, v. 13, p. 3140-3150, 2001.

23 OZIN, G. A.; YANG, H.; SOKOLOV, I.; COOMBS, N. Shell mimetics. **Adv. Mater.**, v. 9, n. 8, p. 662-667, 1997.

24 SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

25 GOLDMAN, B. **Symbiotic bacteria found to defend its host with cell structures previously thought to be exclusive to more complex organisms.** Disponível em: <<http://blackskimmer.blogspot.com>>. Acesso em: 26 jan. 2010.

26 LEE, H. I.; KIM, J. M.; STUCKY, G. D. Periodic mesoporous organosilica with a hexagonally pillared lamellar structure. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, p. 14249-14251, 2009.

27 PROUZET, E.; BOISSIÈRE, C.; KIM, S. S.; PINNAVAIA, T. J. Roughness of mesoporous silica surfaces deduced from adsorption measurements. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 119, p. 9-17, 2009.

- 28 PARK, D. H.; KIM, S. S.; WANG, H.; PINNAVAIA, T. J.; PAPAPETROU, M. C.; LAPPAS, A. A.; TRIANTAFYLLIDIS, K. S. Selective petroleum refining over a zeolite catalyst with small intracrystal mesopores. **Angew. Chem., Int. Ed.**, v. 48, p. 7645-7648, 2009.
- 29 CALZAFERRI, G.; MEGELSKI, S. Tuning the size and shape of zeolite L-based inorganic-organic host-guest composites for optical antenna systems. **Adv. Funct. Mater.**, v. 11, n. 4, p. 277-286, 2001.
- 30 HARBUZARU, B. V.; CORMA, A.; REY, F.; JORDÁ, J. L.; ANANIAS, D.; CARLOS, L. D.; ROCHA, J. A miniaturized linear pH sensor based on a highly photoluminescent self-assembled europium(III) metal-organic framework. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 48, p. 6476-6479, 2009.
- 31 HARBUZARU, B. V.; CORMA, A.; REY, F.; ATIENZAR, P.; JORDÁ, J. L.; HERMENEGILDO, G.; ANANIAS, D.; CARLOS, L. C.; ROCHA, J. Metal-organic nanoporous structures with anisotropic photoluminescence and magnetic properties and their use as sensors. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 47, p. 1080-1083, 2008.
- 32 BECK, J. S.; VARTULI, C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; McCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, p. 10834-10843, 1992.
- 33 HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angew. Chem., Int. Edit.** v. 45, p. 3216-3251, 2006.
- 34 WAN, Y.; ZHAO, D. On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. **Chem. Rev.**, v. 107, n. 7, p. 2821-2860, 2007.
- 35 STEEL, A.; CAR, S. W.; ANDERSON, M. W. ^{14}N NMR study of surfactant mesophases in the synthesis of mesoporous silicates. **Chem. Commun.**, v. 13, p. 1571-1572, 1994.

- 36 ZANA, R.; FRASCH, J.; LEBEAU, B.; SOULARD, M.; PATARIN, J. *In situ* investigations on cetyltrimethylammonium surfactant/silicate systems, precursors of organized mesoporous MCM-41-type siliceous materials. **Langmuir**, v. 16, n. 23, p. 9049-9057, 2000.
- 37 FIROUZI, A.; ATEF, F.; OERTLI, A. G.; STUCKY, G. D.; CHMELKA, B. F. Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 119, p. 3596-3610, 1997.
- 38 HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; CIESLA, U.; FENG, P.; GIER, T. E.; SIEGER, P. L. R.; PETROFF, P. M.; SCHUETH, F.; STUCKY, G. D. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. **Nature**, v. 368, n. 6469, p. 317-321, 1994.
- 39 GALARNEAU, A.; RENZO, F.; FAJULA, F.; MOLLO, L.; FUBINI, B.; OTTAVIANI, M. F. Kinetics of formation of micelle-templated silica mesophases monitored by electron paramagnetic resonance. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 201, n. 2, p. 105-117, 1998.
- 40 ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable mesoporous silica structures. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, p. 6024-6036, 1998.
- 41 BEHRENS, P. Voids in variable chemical surroundings: mesoporous metal oxides. **Angew. Chem., Int. Ed.**, v. 35, n. 5, p. 515-518, 1996.
- 42 ZHANG, J.; LUZ, Z.; GOLDFARB, D. EPR studies of the formation mechanism of the mesoporous materials MCM-41 and MCM-50. **J. Phys. Chem. B**, v. 101, p. 7087-7094, 1997.
- 43 ZHANG, J.; GOLDFARB, D. *In situ* investigations of the formation mechanism of mesoporous materials via the dynamics and ordering of spin probes-pH and Si/surfactant effect. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 48, p. 143-149, 2001.

- 44 PEVZNER, S.; REGEV, O. The *in situ* phase transitions occurring during bicontinuous cubic phase formation. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 38, p. 413-421, 2000.
- 45 BOISSIÈRE, C.; LABORT, A.; PROUZET, E. Synthesis of mesoporous MSU-X materials using inexpensive silica sources. **Chem. Mater.**, v. 12, p. 1937-1940, 2000.
- 46 BLIN, J. L.; LÉONARD, A.; SU, B. L. Well-ordered spherical mesoporous materials CMI-1 synthesized via an assembly of decaoxythylene cetyl ether and TMOS. **Chem. Mater.**, v. 13, p. 3542-3553, 2001.
- 47 HERRIER, G.; BLIN, J. L.; SU, B. L. MSU-type mesoporous silicas with well tailored pore sizes synthesized via an assembly of deca(ethylene oxide) oleyl ether surfactant and tetramethoxysilane silica precursor. **Langmuir**, v. 17, p. 4422-4430, 2001.
- 48 YANG, H.; COOMBS, N.; OZIN, G. A. Morphogenesis of shapes and surface patterns in mesoporous silica. **Nature**, v. 386, p. 692-695, 1997.
- 49 YANG, S. M.; SOKOLOV, I.; COOMBS, N.; KRESGE, C. T.; OZIN, G. A. Formation of hollow helicoids in mesoporous silica: supramolecular origami. **Adv. Mater.**, v. 11, n. 17, p. 1427-1431, 1999.
- 50 HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **J. Chem. Res.**, v. 90, p. 33, 1990.
- 51 KISTLER, S. S. Coherent expanded aerogels and jellies. **Nature**, v. 127, p. 741, 1931.
- 52 ROY, D. M.; ROY, R. An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals. **Am. Mineral.**, v. 39, p. 957-975, 1954.
- 53 DEVRIES, R. C.; ROY, R. Phase equilibria in the system $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 38, p. 142-146, 1955.
- 54 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. New York: Academic Press, 1990.

- 55 STOEBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 26, n. 1, p. 62-69, 1968.
- 56 DISLICH, H. New routes to multicomponent oxide glasses. **Angew. Chem., Int. Ed.**, v. 10, n. 6, p. 636-370, 1971.
- 57 KLEIN, L. C. **Sol-gel technology for thin films, fibers, performs, electronic and speciality shapes**. Park Ridges: Noyes, 1988.
- 58 ZANOTTO, E. D. The formation of unusual glasses by sol-gel processing. **J. Non-Cryst. Solids.**, v. 147-148, p. 820-823, 1992.
- 59 HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. The sol-gel process: physicochemical review. **Quim. Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
- 60 SANCHEZ, C.; JULIAN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. **J. Mat. Chem.**, v. 15, p. 3559-3592, 2005.
- 61 GELMAN, F.; AVNIR, D.; SCHUMANN, H.; BLUM, J. Sol-gel entrapped chiral rhodium and ruthenium complexes as recyclable catalysts for the hydrogenation of itaconic acid. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 146 p. 123-128, 1999.
- 62 LIVAGE, J. The sol-gel route to advanced materials. **Mat. Science Forum**, v. 152, p. 43-54, 1994.
- 63 LIVAGE, J. Sol-gel process. **Curr. Opin. Colloid Interface Sci.**, v. 2, p. 132-138, 1997.
- 64 CASALBONI, M. **Synthesis and optical characterization of new materials for optoelectronics**. Disponível em:
<<http://optoweb.fis.uniroma2.it/opto/solgel/felice.gif>>. Acesso em: 23 fev. 2010.
- 65 CALEFI, P. S. **Síntese pelo processo sol-gel, caracterização e estudo espectroscópico de silicatos híbridos de Eu^{3+} e Tb^{3+}** . 2003. 130 f. Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003.

- 66 MOREAU, J. J. E.; WONG, C. M. M. The design of selective catalysts from hybrid silica-based materials. **Coord. Chem. Rev.**, v. 178-180, p. 1073-1084, 1998.
- 67 PUC CETI, G.; LEBLANC, R. Caging interactions between a dopant chromophore and the sol-gel matrix. **J. Non-Cryst. Solids.**, v. 258, n. 1/3, p. 57-69, 1999.
- 68 NEYS, P. E. F.; VANKELECOM, I. F. J.; PARTON, R. F.; DEHAEN, W.; L'ABBÉ, G.; JACOBS, P. A. The oxidation of cyclic alcohols from an aqueous solution by manganese porphyrins embedded in a polydimethylsiloxane membrane. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 126, n. 1, p. L9-L12, 1997.
- 69 SOSA, R. C.; PARTON, R. F.; NEYS, P. E.; LARDINOUS, O.; JACOBS, P. A.; ROUXEHT, P. G. Surface modification of carbon black by oxidation and its influence on the activity of immobilized catalase and iron-phthalocyanines. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 110, n. 2, p. 141-151, 1996.
- 70 AVNIR, D. Organic chemistry within ceramic matrixes: doped sol-gel materials. **Acc. Chem. Res.**, v. 28, p. 358-334, 1995.
- 71 LAKSHMI, J. L.; JONES, T. R. B.; GURGI, M.; MILLER, J. M. Synthesis, characterization and activity studies of vanadia catalysts supported on sol-gel derived Al₂O₃-ZrO₂ mixed oxide. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 152, n. 1/2, p. 99-110, 2000.
- 72 GILL, I.; BALLESTEROS, A. Bioencapsulation within synthetic polymers (Part 1): sol-gel encapsulated biological. **Trends Biotechnol.**, v. 18, n. 7, p. 282-296, 2000.
- 73 WALLINGTON, S. A.; PILON, C.; WRIGTH, J. D. Sol-gel composites for optical sensing of solvents. **J. Sol-gel Sci. Technol.**, v. 8, n. 1/3, p. 1127-1132, 1997.
- 74 GESSER, H. D.; GOSWAMI, P. C. Aerogels and related porous materials. **Chem. Rev.**, v. 89, n. 4, p. 765-788, 1988.
- 75 NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Effect of base and acid catalysis in the preparation of functionalized silica by the sol-gel method. **Quim. Nova**, v. 25, n. 1, p. 27-31, 2002.

76 SOMMERDIJK, N. A. J. M.; WRIGHT, J. D. Matrix effects on selective chemical sensing by sol-gel entrapped complexing agents. **J. Sol-gel Sci. Technol.**, v. 13, n. 1/3, p. 565-568, 1998.

77 SASAKI, D. Y.; RUSH, D. J.; DAITCH, C. E.; ALAM, T. M.; ASSINK, R. A.; ASHLEY, C. S.; BRINKER, C. J.; SHEA, K. J. Molecular imprinted receptors in sol-gel materials for aqueous phase recognition of phosphates and phosphonates. **ACS Symp. Ser.**, v. 703, p. 313-323, 1998.

78 OKUYAMA, K.; LENGGORO, I. W. Preparation of nanoparticles via spray route. **Chem. Eng. Sci.**, v. 58, n. 3/6, p. 537-547, 2003.

79 SUH, W. H.; SUSLICK, K. S. Magnetic and porous nanospheres from ultrasonic spray pyrolysis. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127, p. 12007-12010, 2005.

80 GURAV, A.; KODAS, T.; PLUYM, T.; XIONG, Y. **Aerosol processing of materials**. Chemical Engineering Department, University of New Mexico, Albuquerque, 1993. p. 428-440

81 JOFFIN, N. **Synthèse par pirolise d'aérosol et caractérisation de luminophores** : $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ et $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ pour application dans les panneaux à plasma. 2004. 197 f. Thèse (Doctorat en Science du Matériaux) - Centre d'Élaboration des Matériaux et d'Étude Structurale, CNRS, Toulouse, 2004.

82 CAIUT, J. M. de A. **Estudo de aluminoxanos dopados com íons Eu^{3+} e preparação de híbridos orgânicos-inorgânicos**. 2006. 144 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

83 REUGE, N.; CAUSSAT, B.; JOFFIN, N.; DEXPERT-GHYS, J.; VERELST, M.; DEXPERT, H. Modeling of spray pyrolysis - why are the synthesized Y_2O_3 microparticles hollow? **AIChE J.**, v. 54, n. 2, p. 394-405, 2008.

84 SUH, W. H.; JANG, A. R.; SUH, Y.-H.; SUSLICK, K. S. Porous, hollow, and ball-in-ball metal oxide microspheres: preparation, endocytosis, and cytotoxicity. **Adv. Mater.**, v. 18, p. 1832-1837, 2006.

85 ISKANDAR, F.; NANDIYANTO, A. B. D.; YUN, K. M.; HOGAN, C. J.; OKUYAMA, K.; BISWAS, P. Enhanced photocatalytic performance of brookite TiO₂ macroporous particles prepared by spray drying with colloidal templating. **Adv. Mater.**, v. 19, p. 1408-1412, 2007.

86 BOISSIÈRE, C.; GROSSO, D.; AMENITSCH, H.; GIBAUD, A.; COUPÉ, A.; BACCILE, N.; SANCHEZ, C. First in-situ SAXS studies of the mesostructuration of spherical silica and titania particles during spray-drying process. **Chem. Commun.**, v. 22, p. 2798-2799, 2003.

87 AREVA, S.; BOISSIÈRE, C.; GROSSO, D.; ASAKAWA, T.; SANCHEZ, C.; LINDÉ, M. One-pot aerosol synthesis of ordered hierarchical mesoporous core-shell silica nanoparticles. **Chem. Commun.**, v. 14, p. 1630-1631, 2004.

88 LI, L.; KUANG, C. T.; YANG, Z.; STUCKY, G. D.; SUN, L.; WANG, J. Rare-earth-doped nanocrystalline titania microspheres emitting luminescence via energy transfer. **Adv. Mater.**, v. 20, p. 903-908, 2008.

89 LI, L.; KUANG, C. T.; MING, T.; SUN, Z.; NI, W.; SHI, Q.; STUCKY, G. D.; WANG, J. Multifunctional mesostructured silica microspheres from an ultrasonic aerosol spray. **Adv. Funct. Mater.**, v. 18, p. 2956-2962, 2008.

90 VALLET-REG, V. Ordered mesoporous materials in the context of drug delivery systems and bone tissue engineering. **Chem.-Eur. J.**, v.12, n. 13, p. 5934-5943, 2006.

91 BOISSIERE, C.; MARTINES, M. A. U.; TOKUMOTO, M.; LARBOT, A.; PROUZET, E. Mechanisms of pore size control in MSU-X mesoporous silica. **Chem. Mater.**, v. 15, p. 509-515, 2003.

92 TRIANTAFYLLIDIS, K. S.; LAPPAS, A. A.; VASALOS, I. A.; LIU, Y.; WANG, H.; PINNAVAIA, T. J. Gas-oil cracking activity of hydrothermally stable aluminosilicate mesostructures (MSU-S) assembled from zeolite seeds: effect of the type of framework structure and porosity. **Catal.Today**, v. 112, p. 33-36, 2006.

- 93 ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. M.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure Appl. Chem.**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.
- 94 WIRNSBERGER, G.; YANG, P.; SCOTT, B. J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Mesoporous materials for optical applications: from low-k dielectrics to sensors and lasers. **Spectrochim. Acta, Part A**, v. 57, p. 2049-2060, 2001.
- 95 WILSON, S. T.; LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; CANNAN, T. R.; FLANIGEN, E. M. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 104, n. 4, p. 1146-1147, 1982.
- 96 MOSKOVITS, M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective. **J. Raman Spectrosc.**, v. 36, p. 485-496, 2005.
- 97 ANKER, J. N.; HALL, W. P.; LYANDRES, O.; SHAH, N. C.; ZHAO, J.; VAN, D. R. P. Biosensing with plasmonic nanosensors. **Nat. Mater.**, v. 7, p. 442-453, 2008.
- 98 MALTA, O. L.; COUTO DOS SANTOS, M. A. Theoretical analysis of the fluorescence yield of rare earth ions in glasses containing small metallic particles. **Chem. Phys. Lett.**, v. 174, n. 1, p. 13-18, 1990.
- 99 SILVA, D. M.; KASAB, L. R. P.; LUTHI, S. R.; ARAUJO, C. B.; GOMES, A. S. L. Frequency upconversion in Er^{3+} doped PbO-GeO_2 glasses containing metallic nanoparticles. **Appl. Phys. Lett.**, v. 90, p. 081913-1-081913-3, 2007.
- 100 ROCHA, L. A.; CAIUT, J. M. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; MARTINES, M. A. U.; FREIRIA, J. do C.; DEXPERT-GHYS, J.; VERELST, M. Non-leachable highly luminescent ordered mesoporous SiO_2 spherical particles. **Nanotechnology**, v. 21, p. 155603-155609, 2010.
- 101 LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics**. 72th ed. Boston: CRC, 1992.
- 102 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Inorganic chemistry**. 3th ed. Oxford: Oxford University Press, 1999.

- 103 NATESAKHAWAT, S.; WATSON, R. B.; WANG, X. Q.; OZKAN, U. S. Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming. **J. Catal.**, v. 234, n. 2, p. 496-508, 2005.
- 104 KONISHI, T.; SUDA, E.; IMAMURA, H. Selective catalysis by lanthanides dispersed on supports (silica, alumina and active-carbon). **J. Alloys Compd.**, v. 225, n. 1/2, p. 629-632, 1995.
- 105 WRZYSZCZ, J.; MISTA, W.; HRENIAK, D.; STREK, W.; ZAWADZKI, M.; GRABOWSKA, H. Preparation and optical properties of nanostructured europium-doped γ - Al₂O₃. **J. Alloys Compd.**, v. 341, p. 358-361, 2002.
- 106 FELDMANN, C.; JÜSTEL, T.; RONDA, C. R.; SCHMIDT, P. J. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application. **Adv. Funct. Mater.**, v. 13, n. 7, p. 511-516, 2003.
- 107 MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Quim. Nova**, v. 26, n. 6, p. 889-895, 2003.
- 108 FERREIRA, A. M. R. A. S. **Estrutura e luminescência de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos modificados por iões lantanídeos**. 2002. 175 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2002.
- 109 WHITTAKER, B. Low threshold laser action of a rare earth chelate in liquid and solid host media. **Nature**, v. 228, n. 5267, p. 157-159, 1970.
- 110 BUNZLI, J. C. G.; CHOPPIN, G. R. **Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: theory and practice**. Amsterdam: Elsevier, 1989. p. 432.
- 111 RIBEIRO, S. J. L.; MALTA, O. L.; DESA, G. F.; DEXPERTGHYS, J.; PIRIOU, B.; DEXPERT, H.; MASTELARO, V. R. Structural studies in lead fluorogermanate and fluorosilicate glasses. **J. Alloys Compd.**, v. 180, p. 117-124, 1992.

- 112 MOLINA, C. **Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos como matrizes para compostos fotoluminescentes de íons lantanídeos**. 2003. 181 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Univesidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- 113 DIAS, F. A.; CARLOS, L. D.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Spectroscopic study and local coordination of polyphosphate colloidal systems. **Langmuir**, v. 21, n. 5, p. 1776-1783, 2005.
- 114 RIBEIRO, S. J. L. **Parâmetros de absorção e emissão de Nd(III) e Eu(III) em complexos com Hexametilfosforamida (hmpa)**. 1987. 188 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1987.
- 115 HAZENKAMP, M. F.; BLASSE, G. Rare-earth ions adsorbed onto porous-glass - luminescence as a characterizing tool. **Chem. Mater.**, v. 2, n. 2, p. 105-110, 1990.
- 116 SUPKOWSKI, R. M.; HORROCKS, D. W. Jr. On the determination of the number of water molecules, q, coordinated to europium (III) íons in solution from luminescence decay lifetimes. **Inorg. Chim. Acta**, v. 340, p. 44-48, 2002.
- 117 ALBUQUERQUE, R. Q.; FREIRE, R. O.; MALTA, O. L. On the use of ligand field parameters in the study of coordinated water molecules in Eu^{3+} complexes. **J. Phys. Chem.**, v. 109, p.4607-4610, 2005.
- 118 WOLBERS, M. P. O.; VAN VEGGEL, F. C. J. M.; SNELLINK-RUEEL, B. H. M.; HOFSTRAAT, J. W.; GEURTS, F. A. J.; REINHOUDT, D. N. Novel preorganized hemispherands to encapsulate rare earth ions: shielding and ligand deuteration for prolonged lifetimes of excited Eu^{3+} ions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 119, n. 1, p. 138-144, 1997.
- 119 SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; MANET, I.; UNGARO, R.; CASNATI, A.; ZIESSEL, R.; ULDRICH, G.; ASFARI, Z.; LENH, J. M. Lanthanide complexes of encapsulating ligands: luminescent devices at the molecular level. **Pure Appl. Chem.**, v. 67, p. 135-140, 1995.

- 120 SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LENH, J. M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. **Coord. Chem. Res.**, v. 123, p. 201-228, 1993.
- 121 SABARIS, T. de P. P. **Estudos das propriedades ópticas e térmicas dos xerogéis de sílica dopados com rodamina-B**. 2006. 95 f. Dissertação (Dissertação de Mestrado) - Departamento de Física, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.
- 122 SCHAFER, F. P. **Topics in applied physics**. Berlin: Springer, 1973. p. 179.
- 123 MARTÍNEZ, V. M.; ARBELOA, F. L.; PRIETO, J. B.; LÓPEZ, T. A.; ARBELOA, I. L. Characterization of rhodamine 6G aggregates intercalated in solid thin films of laponite clay. 1. Absorption spectroscopy. **J. Phys. Chem. B.**, v. 108, p.20030-20037, 2004.
- 124 SILVA, A. A. da; FLOR, J.; DAVOLOS, M. R. Rhodamine B-containing silica films from TEOS precursor: substrate surface effects detected by photoluminescence. **Surf. Sci.**, v. 601, p. 1118-1122, 2007.
- 125 MONTE, F. D.; LEVY, D. Formation of fluorescent rhodamine B J-dimers in sol-gel glasses induced by the adsorption geometry on the silica surface. **J. Phys. Chem. B.**, v. 102, p. 8036-8041, 1998.
- 126 KEMNITZ, K.; TAMAI, N.; YMAZAKI, I.; NAKASHIMA, N.; YOSHIHARA, K. Fluorescence decays and spectral properties of rhodamine B in submono-, mono-, and multilayer systems. **J. Phys. Chem. A.**, v. 90, n. 21, p.5094-5101, 1986.
- 127 ALONSO, B.; VERON, E.; DURAND, D.; MASSIOT, D.; CLINARD, C. New insights into the formation of textures through spray-drying and self-assembly. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 106, p. 76-94, 2007.
- 128 BRUINSMA, P. J.; KIM, A. Y.; LUI, J.; BASKARAN, S. Mesoporous silica synthesized by solvent evaporation: spun fibers and spray-dried hollow spheres. **Chem. Mater.**, v. 9, p. 2507-2512, 1997.

- 129 ANDERSSON, N.; ALBERIUS, P. C. A.; SKOY, J. P.; BERGSTROM, L. Structural features and adsorption behavior of mesoporous silica particles formed from droplets generated in a spraying chamber. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 72, p. 175-183, 2004.
- 130 BACCILE, N.; GROSSO, D.; SANCHEZ, C. Aerosol generated mesoporous silica particles. **J. Mater. Chem.**, v. 13, p. 3011-3016, 2003.
- 131 SIVAKUMAR, S.; DIAMANTE, P. R.; VEGGEL, F. C. J. M. Silica-coated Ln^{3+} -doped LaF_3 nanoparticles as robust down- and upconverting biolabels. **Chem. --Eur. J.**, v. 12, p. 5878-5884, 2006.
- 132 FENELONOV, V. B.; ROMANNIKOV, V. N.; DEREVYANKIN, A. Y. Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) using low-angle XRD and adsorption data. **Microporous Mesoporous Mat.**, v. 28, p. 57-72, 1999.
- 133 SAYARI, A. Novel synthesis of high-quality MCM-48 silica. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 122, p. 6504-6505, 2000.
- 134 VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W. T.; LEONOWICZ, M. E.; McCULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SCHLENKERT, J. L.; OLSON, D. H.; HIGGINS, J. B.; SHEPPARD, E. W. Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. **Chem. Mater.**, v. 6, p. 2317-2326, 1994.
- 135 MARKER, B.; OBERHAGEMANN, U.; VORTMANN, S.; GIES, H. Influence of the sorbate type on the XRD peak intensities of loaded MCM-41. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 6, p. 375-383, 1996.
- 136 CHENITE, A.; LEPAGE, Y.; SAYARI, A. Direct TEM imaging of tubules in calcined MCM-41 type mesoporous materials. **Chem. Mater.**, v. 7, p. 1015-1019, 1995.

- 137 SOUZA, L. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; FREDERICCI, C.; LANCIOTTI JUNIOR, C.; PIZANI, P. S. Preparação de LiNbO_3 e $\text{LiNbO}_3\text{:Eu}^{3+}$ pelo método dos precursores poliméricos. **Quim. Nova**, v. 25, p. 1067-1073, 2002.
- 138 HAWLEY, G. G. **The condensed chemical dictionary**. 8nd ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1971. p. 993.
- 139 CHEN, L. F.; NORENA, L. E.; NAVARRETE, J.; WANG, J. A. Improvement of surface acidity and structural regularity of Zr-modified mesoporous MCM-41. **Mater. Chem. Phys.**, v. 97, p. 236-242, 2006.
- 140 JOKANOVIC, V.; DRAMICANIN, M. D.; ANDRIC, Z.; JOKANOVIC, B.; NEDIC, Z.; SPASIC, A. M. Luminescence properties of $\text{SiO}_2\text{:Eu}^{3+}$ nanopowders: Multi-step nano-designing. **J. Alloys Compd.**, v. 453, p. 253-260, 2008.
- 141 CARLOS, L. D.; FERREIRA, A. S.; BERMIDEZ, V. de Z.; RIBEIRO, S. J. L. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future. **Adv. Mater.**, v. 21, n. 5, p. 509-534, 2009.
- 142 LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics**. 52th ed. Boston: CRC, 1971-1972. p. 199.
- 143 TEOTONIO, E. E. S.; BRITO, H. F.; FELINTO, M. C. F. C.; THOMPSON, L. C.; YOUNG, V. G.; MALTA, O. L. Preparation, crystal structure and optical spectroscopy of the rare earth complexes ($\text{RE}^{3+}=\text{Sm}$, Eu , Gd and Tb) with 2-thiopheneacetate anion. **J. Mol. Struct.**, v. 751, p. 85-94, 2005.
- 144 FERNANDES, A.; DEXPERT-GHYS, J.; GLEIZES, A.; GALARNEAU, A., BRUNEL, D. Grafting luminescent metal-organic species into mesoporous MCM-41 silica from europium(III) tetramethylheptanedionate, $\text{Eu}(\text{thd})_3$. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 83, p. 35-46, 2005.
- 145 ADATI, R. D.; LIMA, S. A. M.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JUNIOR, M. A new β -diketone complex with high color purity. **J. Alloys Compd.**, v. 418, p. 222-225, 2006.

- 146 ESCRIBANO, P.; LOPEZ, B. J.; ARAGO, J. P.; CORDONCILLO, E.; VIANA, B.; SANCHEZ, C. Photonic and nanobiophotonic properties of luminescent lanthanide-doped hybrid organic–inorganic materials. **J. Mater. Chem.**, v. 18, p. 23-40, 2008.
- 147 BRUNO, S. M.; SA FERREIRA, R. A.; CARLOS, L. D.; PILLINGER, M.; CLARO, P. R.; GONÇALVES, I. S. Synthesis, characterisation and luminescence properties of MCM-41 impregnated with an Eu^{3+} β -diketonate complex. **Microporous Mesoporous Mat.**, v. 113, p. 453-462, 2008.
- 148 GAWRYSZEWSKA, P.; SOKOLNICKI, J.; LEGENDZIEWICZ, J. Photophysics and structure of selected lanthanide compounds. **Coord. Chem. Rev.**, v. 249, p. 2489-2509, 2005.
- 149 KIDO, J.; OKAMOTO, Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. **Chem. Rev.**, v. 102, p. 2357-2368, 2002.
- 150 MENG, Q. G.; BOUTINAID, P.; FRANVILLE, A-C.; ZHANG, H. J.; MAHIOU, R. Preparation and characterization of luminescent cubic MCM-48 impregnated with an Eu^{3+} β -diketonate complex. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 65, p. 127-136, 2003.
- 151 GOUVEIA NETO, A. S.; BUENO, L. A.; AFONSO, A. C. M.; NASCIMENTO, J. F.; COSTA, E. B.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Upconversion luminescence in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ - and $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped fluorogermanate glass and glass ceramic. **J. Non-Cryst. Solids.**, v. 354, p. 509-514, 2008.
- 152 FRINDELL, K. L.; BARTL, M. H.; POPITSCH, A.; STUCKY, G. D. Sensitized luminescence of trivalent europium by three-dimensionally arranged anatase nanocrystals in mesostructured titania thin films. **Angew. Chem., Int. Edit.**, v. 41, p. 959-962, 2002.
- 153 CHUAI, X. H. ; ZHANG, H. J. ; LI, F ; S.; WANG, S. B.; ZHOU, G. Z. Luminescence properties of $\text{Eu}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ doped in sol–gel-derived SiO_2 –PEG matrix. **Mater. Letters**, v. 46, p. 244-247, 2000.

154 GUO, X.; FU, L.; ZHANG, H.; CARLOS, L. D.; PENG, C.; GUO, J.; YU, J.; DENG, R.; SUN, L. Incorporation of luminescent lanthanide complex inside the. **New J. Chem.**, v. 29, p. 1351-1358, 2005.

155 FARIAS, R. F. de; ALVES JUNIOR, S.; BELIAN, M. F.; SÁ, G. F. de; Spectroscopic study of Eu(fod)₃ complex adsorbed on lamellar sílica: effects of an increased external pressure. **Bull. Chem.Technol. Macedonia**, v. 23, n. 1, p. 7-11, 2004.

156 BOCKSTETTE, M.; WOHRLE, D.; BRAUN, I.; EKLOFF, G. S. Conventional and microwave-assisted crystallization inclusion of substituted rhodamine derivatives in AlPO₄-5. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 23, p. 83-96, 1998.

157 SELWYN, J. E.; STEINFELD, J. I. Aggregation of equilibriums of xanthene dyes. **J. Phys. Chem.**, v. 76, p. 762-774, 1972.

158 HE, Q.; SHI, J.; CUI, X.; ZHAO, J.; CHEN, Y.; ZHOU, J. Rhodamine B-co-condensed spherical SBA-15 nanoparticles: facile co-condensation synthesis and excellent fluorescence features. **J. Mater. Chem.**, v. 21, p. 3395-3403, 2009.

159 FUJJI, T.; ISHII, A.; ANPO, M. Absorption and fluorescence spectra of rhodamine B molecules encapsulated in silica gel networks and their thermal stability. **J. Photoch. Photobio., A.**, v. 54, p. 231-237, 1990.