



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

FILIPE AUGUSTO DE JESUS

**ESTRUTURA E PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE
NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ PREPARADOS
PELO PROCESSO SOL-GEL**

***THE STRUCTURE AND LUMINESCENT PROPERTIES OF $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$
HYBRID NANOCOMPOSITES PREPARED BY SOL-GEL
PROCESS***





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

FILIPE AUGUSTO DE JESUS

**ESTRUTURA E PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE
NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ PREPARADOS
PELO PROCESSO SOL-GEL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento

Co-orientador: Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut

***THE STRUCTURE AND LUMINESCENT PROPERTIES OF $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ HYBRID NANOCOMPOSITES PREPARED BY SOL-GEL
PROCESS***

Master dissertation presented to the Graduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain MSc. in Chemistry.



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

J58e Jesus, Filipe Augusto de
Estrutura e propriedades luminescentes de nanocompósitos híbridos $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ preparados pelo processo sol-gel = The structure and luminescent properties of $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ hybrid nanocomposites prepared by sol-gel process / Filipe Augusto de Jesus ; orientador Victor Hugo Vitorino Sarmiento. – São Cristóvão, 2015.

151 f.

Dissertação (mestrado Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2015.

1. Química. 2. Nanocompósitos (Materiais). 3. Íons. 4. Luminescência. I. Sarmiento, Victor Hugo Vitorino, orient. II. Título.

CDU 546



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SERGIPE

Programa de Pós-graduação em
Química - PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Filipe Augusto de Jesus apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 28/08/2015.

Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmento
Departamento de Química Campus Itabaiana-UFS

Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire
Departamento de Química-UFS

Prof. Dr. Severino Alves Junior
Universidade Federal de Pernambuco-UFPE

RESUMO

Nanocompósitos híbridos $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ foram preparados pelo processo sol-gel com o objetivo de estudar suas estrutura e propriedades luminescentes. As variáveis experimentais tratamentos térmicos e concentração de dopante foram sequencialmente alteradas visando avaliar as influências exercidas por cada uma sobre as propriedades do material final. Inicialmente estudou-se os precursores (MPTS e MMA) e o processo de formação dos nanocompósitos híbridos foi avaliada por meio das técnicas de FTIR e TG. Quanto aos tratamentos térmicos, observou-se que a realização destes a 100 e 200 °C por 3 horas não alterou significativamente a estrutura básica das amostras, comportamento atestado pelo perfil dos espectros de FTIR e pelas pequenas variações das curvas TG/DTG. Houve, contudo, mudanças nas estruturas de silício presentes nos materiais (notadas nos espectros de RMN ^{29}Si) além de grande alteração dos sítios ocupados pelos íons Eu^{3+} , perceptível por espectroscopia de fotoluminescência. Pelo comportamento de emissão, inferiu-se a ocorrência de mudança da simetria dos sítios ocupados pelos íons lantanídeos causada pelas temperaturas empregadas nos tratamentos. A partir dos valores calculados para um conjunto de parâmetros espectroscópicos, atribuiu-se a mudança de simetria à remoção de moléculas de água coordenadas aos íons Eu^{3+} , que passaram a se coordenar a grupos presentes na matriz híbrida e interagir mais fortemente com esta. O estudo da influência da concentração de íons Eu^{3+} mostrou que com o aumento deste valor há alargamento de algumas bandas nos espectros de FTIR. As análises por TG demonstraram aumento do percentual de resíduo das amostras, atribuído à formação de Eu_2O_3 a altas temperaturas. Nestas amostras, pôde-se observar efeitos de supressão de luminescência causados pelo aumento da concentração de íons Eu^{3+} , o que não era esperado tendo em vista a presença da “rede” de sílica nas amostras. Supôs-se que com o aumento da concentração de íons Eu^{3+} houve a formação de “clusters”, os quais provocam a diminuição da interação Eu–matriz e provocam efeitos de supressão de luminescência por meio da transferência de energia entre íons Eu^{3+} .

Palavras-Chave: Nanocompósitos Híbridos, íons Eu^{3+} , luminescência, tratamento térmico, concentração do dopante

ABSTRACT

Eu³⁺:SiO₂-PMMA hybrid nanocomposites were prepared by sol-gel process aiming to study its structure and luminescent properties. Thermal treatment and dopant concentration experimental variables were sequentially altered in order to evaluate their influences on the properties of the final material. At the start, the precursors (MPTS and MMA) were studied and the process of hybrid nanocomposites formation was analyzed by FTIR and TG techniques. As regards to thermal treatments, it was noticed that its execution at 100 and 200 °C for 3 hs don't change significantly the basic structure of samples, behavior attested by the profile of FTIR spectra and by small variations of TG/DTG curves. There was, however, changes in silicon structures of samples (noticed at ²⁹Si NMR spectra), besides great alterations in the sites occupied by Eu³⁺ ions, perceptible by photoluminescence spectroscopy. Luminescent behavior indicates a change in the symmetry of lanthanide sites caused by the temperatures imposed in thermal treatments. From the values calculated for a set of spectroscopic parameters, the symmetry change was attributed to the removal of water molecules coordinated to Eu³⁺ ions, which could coordinate to hybrid matrix groups and so interact stronger with it. The study of Eu³⁺ concentration influences showed that the higher this variable the broader some bands of FTIR spectra. TG analysis indicate an increase of sample's residue percentage, assigned to Eu₂O₃ formation at high temperatures. In these samples, it was noticeable luminescence quenching caused by the increase of Eu³⁺ concentration, which wasn't expected owing to the presence of silica network. It was supposed that "clusters" were formed when Eu³⁺ amount increases, decreasing Eu-host interaction and quenching the luminescence by energy transfer between Eu³⁺ ions.

Keywords: Hybrid Nanocomposites, Eu³⁺ ions, luminescence, thermal treatment, dopant concentration

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	01
1.1 – Materiais Híbridos Orgânico–Inorgânicos	02
1.1.1 – Contextualização Histórica	02
1.1.2 – Definição de Híbridos Orgânico–Inorgânicos	03
1.1.3 – Classificação dos Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos	05
1.1.3.1 – Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos da Classe I	06
1.1.3.2 – Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos da Classe II	06
1.1.3.3 – Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos de Classe III	08
1.1.4 – Precursores	09
1.1.4.1 – 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS)	09
1.1.4.2 – Metacrilato de Metila (MMA)	10
1.1.5 – Polimerização Radicalar	11
1.1.5.1 – Etapa de Iniciação	12
1.1.5.2 – Etapa de Propagação	13
1.1.5.3 – Etapa de Terminação	13
1.2 – O Processo Sol-Gel (PSG)	16
1.2.1 – Aspectos Históricos do PSG	16
1.2.2 – A química do PSG	17
1.2 – Materiais Híbridos SiO₂–PMMA preparados pelo PSG ...	23
1.4 – Os Lantanídeos	27
1.4.1 – A Química dos Lantanídeos	28
1.4.1.1 – Propriedades Espectroscópicas de Íons Ln ³⁺	29
1.4.1.2 – Propriedades Espectroscópicas de Íons Eu ³⁺	33
1.4.1.3 – Cálculo de Parâmetros Espectroscópicos a partir de Espectros de Emissão de íons Eu ³⁺	38

1.5 – Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos dopados com Lantanídeos	45
1.5.1 – Materiais Híbridos dopados com Lantanídeos	46
1.5.2 – Materiais Híbridos SiO ₂ –PMMA preparados pelo PSG e dopados com Lantanídeos	47
2 – OBJETIVOS	53
2.1 – Objetivo Geral	53
2.2 – Objetivos Específicos	53
3 – METODOLOGIA	54
3.1 – Síntese das Amostras	54
3.1.1 – Reagentes e Solventes	54
3.1.2 – Síntese dos precursores	55
3.1.3 – Preparo e Padronização da Solução Etanólica de Cloreto de Európio Hexaidratado	55
3.1.4 – Síntese dos nanocompósitos híbridos SiO ₂ –PMMA	57
3.2 – Caracterização das Amostras	60
3.2.1 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	60
3.2.2 – Termogravimetria (TG)	61
3.2.3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do Núcleo de Silício (RMN ²⁹ Si)	61
3.2.4 – Espectroscopia de Fotoluminescência	62
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1 – Estudo estrutural dos precursores e da formação de nanocompósitos híbridos SiO ₂ –PMMA	63
4.1.1 – Estudo da estrutura dos precursores: fases inorgânica e orgânica (FTIR e TG)	63

4.1.2 – Estudo da formação de nanocompósitos híbridos SiO ₂ –PMMA	77
4.2 – Efeitos de diferentes temperaturas de tratamentos térmicos sobre a estrutura e as propriedades luminescentes do nanocompósito híbrido Eu³⁺:SiO₂–PMMA	84
4.2.1 – Caracterização Estrutural: FTIR, RMN ²⁹ Si e TG.....	84
4.2.2 – Propriedades Luminescentes: Espectroscopia de Fotoluminescência	94
4.3 – Efeitos da concentração do dopante sobre a estrutura e as propriedades luminescentes do nanocompósito híbrido Eu³⁺:SiO₂–PMMA	10404
4.2.1 – Caracterização Estrutural: FTIR e TG.....	104
4.3.2 – Propriedades Luminescentes: Espectroscopia de Fotoluminescência	111
5 – CONCLUSÕES	123
6 – PRODUÇÃO E PERSPECTIVAS.....	124
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126
ANEXO 1	138



Dedico o árduo trabalho empregado nesta dissertação à minha avó, Alice Maria de Jesus (in memorian), por todo amor, carinho e dedicação para comigo. Seus esforços e sua preocupação com minha formação moral e intelectual jamais serão esquecidos.

*“O Senhor é meu pastor, nada me faltará.
Em verdes prados ele me faz repousar.
Conduz-me junto às águas refrescantes,
restaura as forças de minha alma.
Pelos caminhos retos ele me leva,
por amor do seu nome.*

*Ainda que eu atravessasse o vale escuro,
nada temerei, pois estais comigo.
Vosso bordão e vosso báculo
são o meu amparo.*

*Preparais para mim a mesa
à vista de meus inimigos.
Derramais o perfume sobre minha cabeça,
e transborda minha taça.
A vossa bondade e misericórdia hão de seguir-me
por todos os dias de minha vida.
E habitarei na casa do Senhor
por longos dias.”*

(Salmo 22, Bíblia)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, por todas as oportunidades que me foram dadas, pelo desejo constante de construir conhecimento e pelas lições dadas.

À Nossa Senhora, fonte de amparo, esperança e conforto nos momentos mais difíceis. Espero ser sempre merecedor de suas bênçãos.

À minha avó, Alice Maria de Jesus (*in memoriam*) por todas as horas de convívio desde a infância. Essa grande mulher foi o maior exemplo de honestidade, humanidade, solidariedade, dignidade, amizade, amor e carinho que eu poderia receber. Sem dúvidas, viver ao lado de Dona Alice por muitos anos foi um grande presente de Deus.

A minhas tias, Josefina, Ana e Josefa, pela criação tão zelosa, pelos ensinamentos sobre educação e respeito e pelo amor que nutrem por mim até hoje.

À minha mãe, Maria Aparecida, por todo apoio desde o início do mestrado, pelo esforço em me dar boas condições de trabalho e pela ajuda nos momentos mais difíceis.

À minha namorada, Camila, pela compreensão e paciência nos momentos em que o trabalho não me permitiu estar a seu lado, pela dedicação a mim nos momentos em que seu apoio se fez necessário e pelo amor demonstrado todos os dias.

À minha Madrinha, Sônia Maria, e minha tia, Terezinha Maria, pela presença constante em minha vida e pelo esforço feito para que eu pudesse ter acesso a uma boa instrução durante a educação básica.

A meu irmão, Marcos Fábio, e meu padrinho, José Soares, mestres da família e exemplos de que a busca pelo conhecimento deve ser constante em nossas vidas, mas que não pode jamais ser dissociada de valores fundamentais como a honestidade, a humildade, a solidariedade e o respeito ao próximo.

A meu primo e agora compadre, Wagner, e sua esposa, Comadre Milena, por tantas conversas e conselhos, além da atenção, amizade e consideração que sempre tiveram para comigo desde a infância.

À minha cunhada Adelvânia, meu sobrinho Pedro, meu primo Júlio e minha afilhada Heloísa pelos momentos de descontração e de saudável convivência familiar.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Victor Hugo, pela oportunidade dada no início da iniciação científica, por acreditar no meu potencial e por me dar confiança no momento de maior desânimo.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Maurício Caiut, pelo auxílio na interpretação dos espectros de fotoluminescência e pelas discussões sobre alguns aspectos do trabalho.

Aos amigos e colegas que fazem ou fizeram parte do LPMH, Joseane (Josi), Bárbara, Jocsã, Rejane, Cássio, Jacqueline, Paulo Renato e demais não citados, por todos os momentos de trabalho e de descontração vividos na UFS.

Aos colegas feitos durante o mestrado, Diego, Genilma, Karine, entre outros, por compartilhar as brincadeiras, os momentos de tensão das disciplinas, as apresentações e o dia a dia de um curso de pós-graduação.

Aos velhos amigos de Campo do Brito, Teixeira, Ícaro, Lindemberg, Vanderlan, dentre outros não mencionados, que, apesar do distanciamento causado pela dedicação ao trabalho, estiveram presentes em momentos importantes dessa jornada. Espero em breve voltar à boa fase no futsal.

Ao PPGQ e sua equipe de coordenação pela busca da evolução dos cursos de pós-graduação em Química da UFS.

Aos Professores Maria Eliane, Anne Michelle, Nivan e Marcos Couto pelos conhecimentos compartilhados durante as disciplinas do curso de Mestrado.

Ao Prof. Dr. Severino Alves Júnior e seu aluno Leonis pela obtenção dos resultados de fotoluminescência no BSTR.

Ao Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valério pelas valiosas contribuições dadas no Exame de Qualificação.

Ao CNPQ pela bolsa concedida.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A0	Nanocompósito Híbrido SiO ₂ –PMMA dopado com íons Eu ³⁺ sem tratamento térmico
A100	Nanocompósito Híbrido SiO ₂ –PMMA dopado com íons Eu ³⁺ tratado a 100 °C
A200	Nanocompósito Híbrido SiO ₂ –PMMA dopado com íons Eu ³⁺ tratado a 200 °C
BPO	Peróxido de Benzoíla
BREB	Banda de Recombinação Elétrons-Buraco
BTC	Banda de Transferência de Carga
DTG	Derivada da Curva Termogravimétrica
EtOH	Etanol
Eu0	Nanocompósito Híbrido SiO ₂ –PMMA
Eu1	Nanocompósito Híbrido SiO ₂ –PMMA dopado com 1 % de íons Eu ³⁺
Eu2,5	Nanocompósito Híbrido SiO ₂ –PMMA dopado com 2,5 % de íons Eu ³⁺
Eu5	Nanocompósito Híbrido SiO ₂ –PMMA dopado com 5 % de íons Eu ³⁺
Eu10	Nanocompósito Híbrido SiO ₂ –PMMA dopado com 10 % de íons Eu ³⁺
Eu ³⁺ :SiO ₂ –PMMA	Nanocompósito Híbrido SiO ₂ -PMMA dopado com íons Eu ³⁺
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
MMA	Metacrilato de Metila
MPTS	3-Metacriloxipropiltrimetoxisilano
ORMOSIL	Silicato Modificado Organicamente
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PSG	Processo Sol-Gel
RMN ²⁹ Si	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do Núcleo de Silício
TG	Termogravimetria
TT	Tratamento Térmico

1 – INTRODUÇÃO

A humanidade, desde seu surgimento enquanto conjunto de seres racionais, busca o desenvolvimento e a introdução de novos materiais em seu cotidiano, de modo que há, ainda nos dias atuais, um processo constante de pesquisa e aplicação de materiais inovadores em diversos segmentos da sociedade. Com o intuito de dar continuidade a esse processo, inúmeros grupos de pesquisa em todo o mundo se dedicam a esta área do conhecimento, o que atribui a ela grande relevância para o progresso da ciência.

No patamar contemporâneo das demandas da sociedade, são requeridos materiais com grande especificidade de propriedades, as quais devem possibilitar que estes desempenhem as aplicações desejadas. Desta forma, no intuito de atender a tais pré-requisitos, materiais envolvendo mais de um componente ou fase (multifásicos), como blendas poliméricas, copolímeros, compósitos, nanocompósitos e híbridos, vêm sendo desenvolvidos. Todas essas classes de materiais têm em comum a ligação entre o seu desenvolvimento e a busca pela otimização de características de uma de suas fases e/ou pela combinação de características exibidas por cada uma destas.

Dentre as classes acima destacadas, os híbridos, mais especificamente os orgânico-inorgânicos, constituem uma família de materiais promissores devido à capacidade de combinar, em escala molecular, compostos orgânicos e inorgânicos. A união de grupos de naturezas distintas em um único material pode lhes conferir propriedades inéditas, sendo de suma importância para tal a obtenção de compostos estruturalmente estáveis e homogêneos. Isto torna crucial a prevenção de problemas como separação e/ou degradação das fases constituintes do material.

Dentre os vários métodos de síntese de materiais híbridos, o processo sol-gel ganhou destaque nas últimas décadas por, entre outras características, permitir: junção das fases em nível molecular por meio do estabelecimento de ligações químicas entre elas, controle da interface, facilidade de dopagem dos materiais e síntese em temperaturas brandas. Deve-se, no entanto, destacar que faz-se necessário o controle minucioso de condições de síntese como temperatura, pH do meio, atmosfera reacional e pureza dos reagentes para a obtenção de sucesso e reprodutibilidade na preparação de materiais por meio do processo sol-gel.

É nesse contexto de pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, com ênfase em materiais multifásicos que possam apresentar propriedades apropriadas para o desempenho de diversas aplicações a depender dos componentes e das condições de síntese empregadas, que está inserido o presente trabalho. Através deste, pretende-se dar mais um passo na busca do conhecimento acerca dos materiais híbridos, mais especificamente os nanocompósitos da família siloxano-metacrilato, amplamente estudados na literatura e destacados pela versatilidade de aplicações que podem desempenhar. Entretanto, o baixo número de estudos envolvendo estes materiais dopados com íons lantanídeos e ausência de estudos sistemáticos conhecidos constitui uma importante lacuna na literatura, a qual este trabalho busca estreitar.

Este primeiro capítulo é dedicado à contextualização do presente trabalho junto ao panorama atual de pesquisa com materiais híbridos dopados com íons lantanídeos. Para atingir tal objetivo, serão apresentados alguns conceitos básicos que foram fundamentais para o desenvolvimento deste estudo, de modo que serão abordados os pontos mais relevantes sobre: materiais híbridos orgânico-inorgânicos, os precursores utilizados no trabalho, o processo sol-gel de síntese, os íons lantanídeos e suas propriedades espectroscópicas. Por fim, na última seção, serão brevemente apresentados alguns trabalhos de destaque que envolvem estudos com materiais híbridos dopados com íons lantanídeos.

1.1 – Materiais Híbridos Orgânico–Inorgânicos

1.1.1 – Contextualização Histórica

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos têm origens naturais, ou seja, são produzidos desde o princípio pela natureza. Exemplos desses materiais são ossos, madrepérolas, carapaças de moluscos e tecidos dentados de vertebrados, os quais apresentam ampla diversidade estrutural e impressionante controle morfológico. Por conta de tais características, cientistas buscam atualmente mimetizar esses materiais [1,2].

Por outro lado, o conhecimento antrópico sobre materiais híbridos orgânico-inorgânicos não é recente, o que pode ser comprovado pela existência de pinturas pré-históricas, tintas egípcias e maias, além de corpos cerâmicos chineses, datados

de milhares de anos atrás, constituídos por materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Os Maias, em meados do século VIII, introduziam um corante orgânico (índigo *blue*) em uma matriz inorgânica (argila mineral) no intuito de obter uma tinta que apresentasse maior durabilidade [1]. A utilização dessa tinta híbrida, conhecida como Azul Maia, faz com que a cor azul das pinturas desse povo seja mantida muito bem conservada até os dias atuais, mesmo tendo enfrentado biodegradação em um ambiente de selva por mais de doze séculos. Além disso, o Azul Maia apresenta boa resistência a ataques ácidos, básicos e de solventes orgânicos, características conferidas pela argila mineral que constitui sua fase inorgânica [1]. Sendo assim, o Azul Maia constitui um exemplo excelente do conhecimento de povos antigos sobre o efeito sinérgico oriundo da combinação de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material.

Apesar de serem conhecidos há milhares de anos, os materiais híbridos orgânico-inorgânicos começaram a ter maior destaque somente a partir da revolução industrial, principalmente nas indústrias de tintas dos anos 1950. Entretanto, foram a evolução da indústria de polímeros, a expansão de processos químicos inorgânicos e a ampliação do estudo/utilização do processo sol-gel que impulsionaram as pesquisas com esses materiais, fazendo com que surgisse, a partir dos anos 80, o termo híbridos [1,3].

1.1.2 – Definição de Híbridos Orgânico–Inorgânicos

Os híbridos orgânico-inorgânicos podem ser definidos como materiais multifásicos preparados a partir de compostos orgânicos e inorgânicos que podem demonstrar características pertinentes a ambas as classes de compostos e/ou propriedades inéditas em relação a seus constituintes. Outra definição, dada por Kickelbick [2], afirma que os materiais híbridos são formados pela combinação em escala molecular de dois componentes, geralmente um orgânico e um inorgânico. A grande amplitude das definições dadas faz com que diversos tipos de materiais sejam incluídos nesta classe, que se estende desde materiais amorfos preparados por meio do método sol-gel até polímeros de coordenação com alto nível de organização e cristalinidade [2]. Incontáveis materiais híbridos podem ser preparados, uma vez que há grande diversidade de tipos de fases orgânicas (polímeros [4-6], copolímeros [7-

9], fibras [10-12] e inorgânicas (nanopartículas [13-15], redes [16-18], óxidos [19-21]) passíveis de utilização.

Há grande divergência na literatura quanto ao uso dos termos híbrido, compósito e nanocompósito, de modo que entende-se ser necessário estabelecer as relações entre esses termos seguidas no presente trabalho. Segundo Jose e Prado [22], compósitos são materiais formados a partir da mistura em proporções razoáveis (>5%) de dois ou mais componentes/fases diferentes estruturadas em escala macroscópica. Dessa forma, considerando a definição de materiais híbridos orgânico-inorgânicos dada anteriormente, há distinção entre híbrido e compósito em suas dimensões e no fato de que um compósito não é necessariamente formado por partes orgânicas e inorgânicas, característica principal dos híbridos orgânico-inorgânicos. Por sua vez, os nanocompósitos, de acordo com Komarmeni [23] e Ajayan, Schadler e Braun [24], constituem uma classe específica de compósitos na qual o material contém mais de uma fase sólida e os componentes dispersos são estruturados, ao menos em uma dimensão, em escala nanométrica. Sendo assim, pode-se entender os nanocompósitos como compósitos com fases em escala nanométrica, de modo que a única diferença para os materiais híbridos orgânico-inorgânicos é a possibilidade das fases que formam um nanocompósito serem puramente orgânica ou inorgânica.

O termo “nanocompósito híbrido” será utilizado para designar os materiais estudados no presente trabalho. Essa junção de termos estreita o sentido de híbrido, que engloba uma variedade muito grande de materiais, além de conferir ao termo a composição obrigatória por fases inorgânica e orgânica. Sendo assim, os nanocompósitos híbridos podem ser considerados uma sub-categoria inserida no grupo dos materiais híbridos. Deve-se salientar que este termo não está sendo criado neste trabalho e é corriqueiramente empregado na literatura, com destaque para os trabalhos do renomado Prof. Dr. Clément Sanchez [1,25,26].

A associação de grupos orgânicos e inorgânicos nos chamados materiais híbridos faz surgir a maior vantagem destes: aliar propriedades inerentes a compostos de “naturezas” diferentes. Contudo, os materiais híbridos podem apresentar propriedades além da soma das exibidas individualmente por seus componentes. No caso dos materiais híbridos nanoestruturados, a interface que une as fases exerce forte influência sobre as propriedades demonstradas, de forma que efeitos sinérgicos podem conferir a esses materiais propriedades não-observadas em suas fases isoladas [1-3,22,23]. A importância da interação interfásica é tão relevante que esta é

empregada como critério para a classificação dos materiais híbridos em diferentes grupos.

1.1.3 – Classificação dos Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos

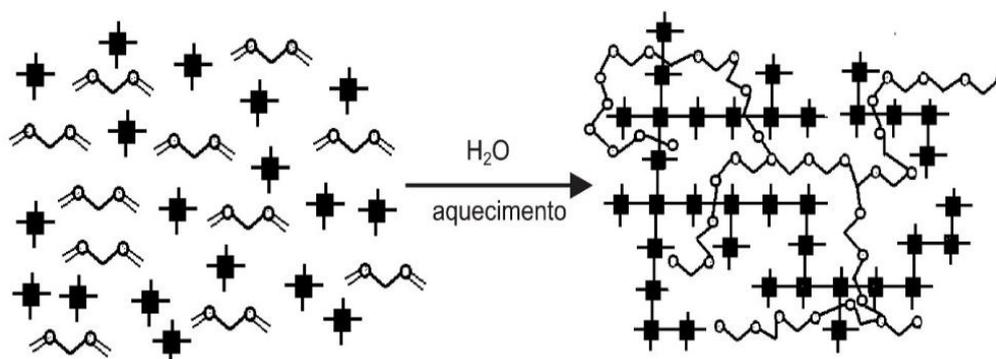
A partir da natureza da interface entre as fases orgânica e inorgânica, os híbridos são agrupados em: Classe I, Classe II ou Classe III [3,22,27,28].

1.1.3.1 – Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos da Classe I

Os materiais híbridos da Classe I apresentam interações físicas entre suas fases orgânica e inorgânica, tais como forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio e ligações iônicas. Diferentes rotas sintéticas podem ser empregadas na preparação desses materiais, tais como: aprisionamento de moléculas orgânicas (corantes, catalisadores, monômeros) em matrizes inorgânicas, adição de partículas inorgânicas em polímeros, preenchimento de polímeros com redes inorgânicas geradas *in situ* e formação simultânea de redes orgânica e inorgânica interpenetrantes [3,22,27]. Dentre os diversos exemplos desses materiais encontra-se o Azul Maia, em que a matriz inorgânica, constituída por uma argila mineral, protege o corante orgânico índigo *blue* inserido nela sem que ligações químicas fossem formadas entre as fases.

A Figura 1 mostra uma representação estrutural da formação de um material híbrido orgânico-inorgânico da Classe I preparado por meio do crescimento simultâneo e independente das fases inorgânica e orgânica, gerando uma estrutura chamada de Rede Polimérica Interpenetrante (RPI).

Figura 1 – Representação estrutural da formação de um material híbrido orgânico-inorgânico da Classe I por meio do crescimento simultâneo e independente das fases orgânica e inorgânica.



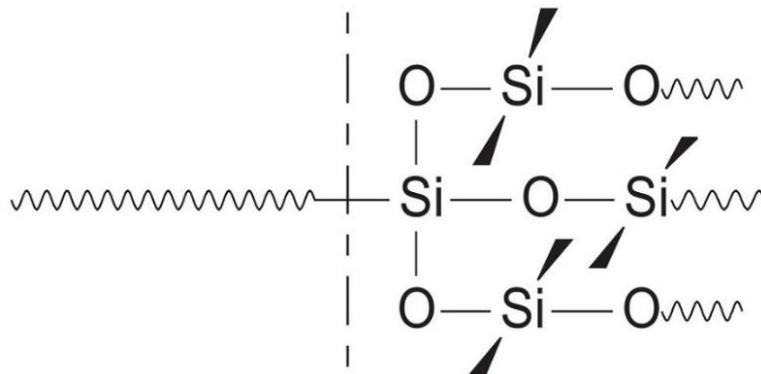
Fonte: Adaptação de Jose e Prado [22]

1.1.3.2 – Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos da Classe II

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos da Classe II caracterizam-se por apresentar ligações químicas covalentes e/ou iônico-covalente entre suas fases constituintes. A Figura 2 apresenta a estrutura de um material híbrido da Classe II com fase inorgânica constituída por Dióxido de Silício (SiO_2) e fase orgânica constituída por uma cadeia polimérica ligada à fase inorgânica por meio de uma ligação Si–C, estável térmica e quimicamente [3,22,27].

Para a preparação dessa classe de materiais, os principais métodos baseiam-se no uso de alcóxidos de silício ou de metais de transição modificados organicamente e em redes de óxidos de metais de transição. Há também a utilização dos chamados “*building blocks*” que são unidades estruturais em escala nanométrica aplicadas na “montagem” de sistemas nanoestruturados com maior nível de organização [3,22].

Figura 2 – Representação estrutural de uma região de um material híbrido da Classe II que apresenta fase inorgânica baseada em sílica e fase orgânica constituída por uma cadeia polimérica ligada fortemente à fase inorgânica por uma ligação Si–C.

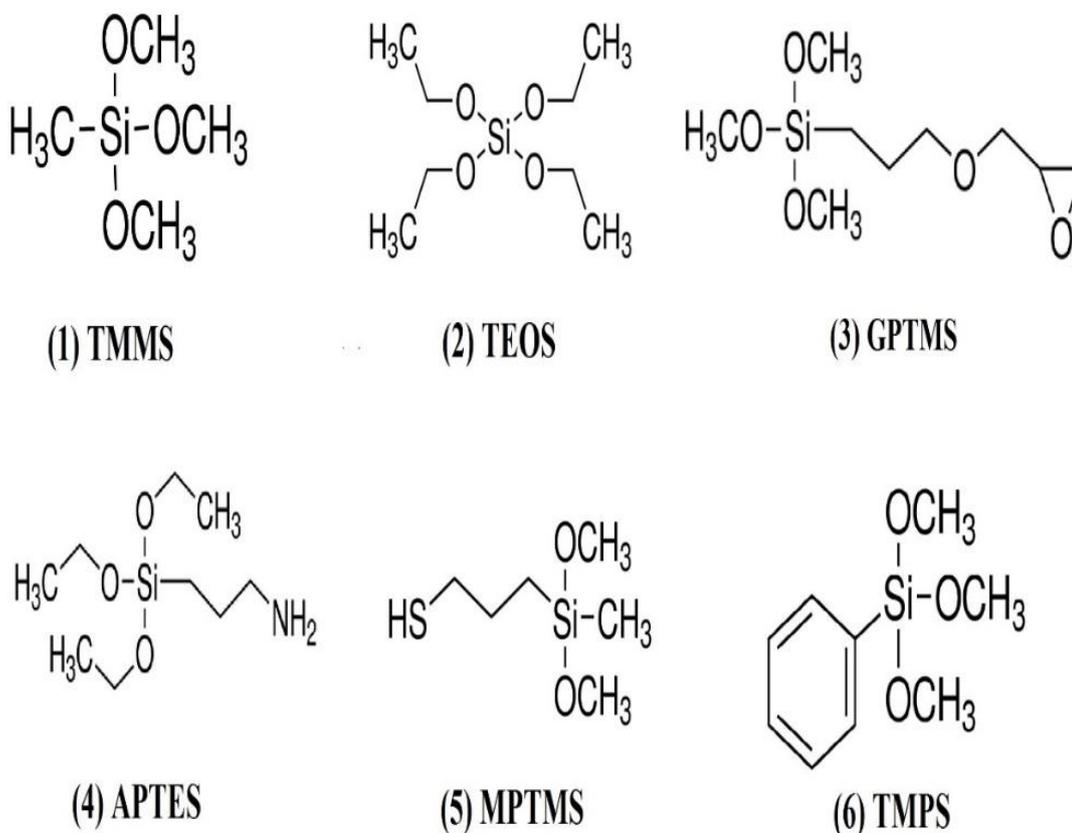


Fonte: Adaptação de Jose e Prado [22]

O crescente interesse pelo desenvolvimento de materiais híbridos da Classe II, motivado pela maior estabilidade conferida pelas ligações químicas entre as fases, promoveu, nas duas últimas décadas, grande avanço e diversificação dos precursores conhecidos como Silicatos Modificados Organicamente (ORMOSIL's – “*Organically modified Silicates*”). Estes compostos são preparados pela incorporação de cadeias orgânicas a alcóxidos de silício e constituem uma importante classe de precursores utilizados na preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos. A cadeia orgânica na estrutura de silício tem o papel de agente acoplador, possibilitando a formação de ligações químicas entre os componentes orgânico e inorgânico, aumentando a homogeneidade do sistema e dificultando a ocorrência de separação

de fases [3,27]. Na Figura 3, seguem representadas as fórmulas estruturais de alguns ORMOSIL's disponíveis comercialmente.

Figura 3 – Seleção de alguns ORMOSIL's disponíveis comercialmente: (1) Trimetoximetilsilano (TMMS), (2) Tetraetilortosilicato (TEOS), (3) 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GPTMS), (4) 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES), (5) 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) e (6) Trimetoxifenilsilano (TMFS).

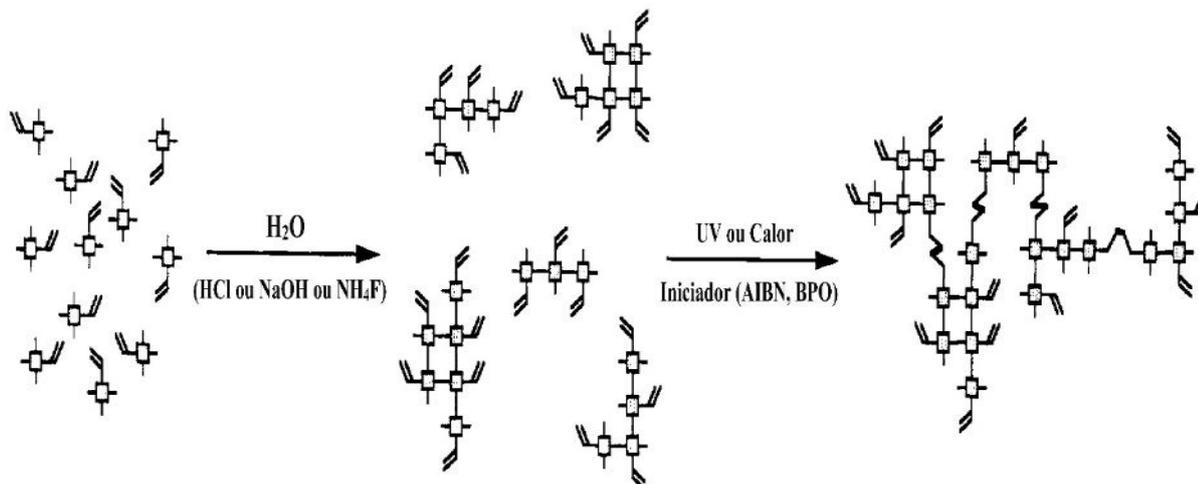


Fonte: Adaptação das Figuras disponíveis em <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemistry-products.html>

A escolha do ORMOSIL a ser utilizado em diferentes tipos de estudos está diretamente relacionada ao grupo orgânico presente em sua estrutura. Por esse critério, os ORMOSIL's são separados nos que apresentam grupos formadores de cadeias, como grupos Vinil ($-C=CH_2$) e Epóxi ($-C_2H_3O$), e nos que tem grupos não-reativos, como Metil ($-CH_3$) e Fenil ($-C_6H_5$) [3,28]. No caso de uso de ORMOSIL's com grupos orgânicos polimerizáveis, podem ser formadas cadeias poliméricas por meio da reação desses com iniciadores de polimerização, conferindo ao material final características intrínsecas ao polímero formado. Por outro lado, quando o ORMOSIL utilizado apresenta grupos não-reativos, estes atuam como modificadores orgânicos da superfície da rede de sílica, o que também pode conferir novas propriedades ao material final [3].

Na Figura 4, segue uma representação estrutural para a formação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos da Classe II a partir de um ORMOSIL com grupos polimerizáveis.

Figura 4 – Esquema de representação estrutural da formação de um material híbrido orgânico-inorgânico da Classe II a partir de um ORMOSIL com grupo polimerizável.



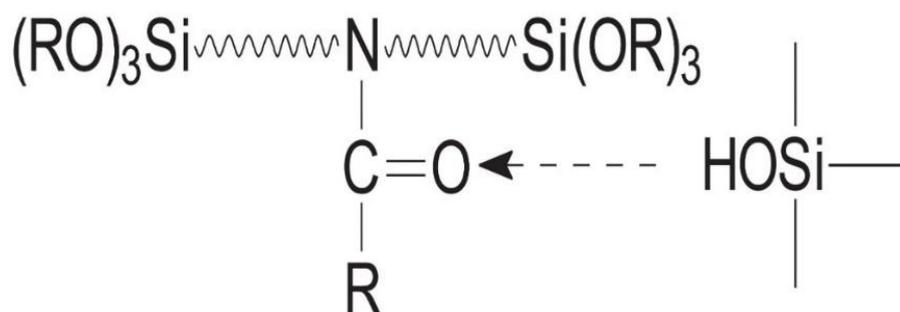
Fonte: Adaptação de Judeinstein e Sanchez [3]

Apesar de também serem utilizados na produção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos da Classe II, os alcóxidos de Metais de Transição são muito menos estudados que os de Silício, principalmente em virtude de sua alta reatividade que constitui um sério problema em determinadas circunstâncias [29] (*vide* Subseção 2.2.2).

1.1.3.3 – Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos de Classe III

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos da Classe III apresentam tanto interações físicas (Ligações de Hidrogênio, Forças de Van der Waals) quanto ligações químicas (ligações covalentes e/ou iônico-covalentes). Essa classe foi criada há menos tempo que as demais, de modo que ainda não é muito utilizada e poucos exemplos destes materiais são encontrados na literatura. Jose e Prado [22] exemplificam essa classe de materiais por meio da estrutura formada por um polímero orgânico com grupos alcóxidos hidrolisáveis nas extremidades e grupos aceptores de hidrogênio, carbonilas (C=O) passíveis de formação de ligações de hidrogênio com grupos silanol (Si-OH), representado na Figura 5.

Figura 5 – Representação Estrutural de uma região de um material híbrido da Classe III formado a partir de um polímero orgânico com grupos alcóxissilanos em suas extremidades.



Fonte: Adaptação de Jose e Prado [22]

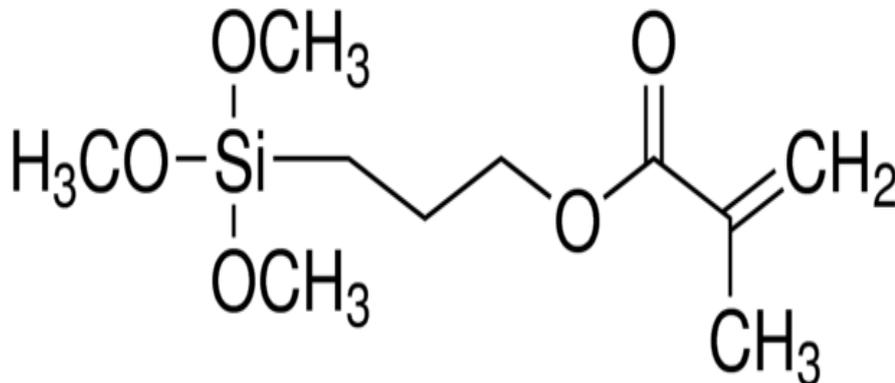
Além do papel desempenhado pela interface entre as fases inorgânica e orgânica, outros fatores como os precursores utilizados e o método de síntese escolhido têm influência direta nas propriedades exibidas pelos materiais híbridos. Em razão disso, seguem apresentados na próxima subseção os precursores a serem utilizados no presente trabalho: 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano e metacrilato de metila.

1.1.4 – Precursores

1.1.4.1 – 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS)

O MPTS, cuja fórmula estrutural segue apresentada na Figura 6, é um dos ORMOSIL's que apresenta grupo orgânico formador de cadeia que mais vem sendo estudado nos últimos anos [30-32]. Este composto, também chamado na literatura de γ -metacriloxipropiltrimetoxissilano, apresenta como modificação uma cadeia orgânica terminada em grupo metacrilato, o que faz com que o MPTS apresente alto nível de compatibilidade com monômeros de diferentes grupos (met)acrilatos. Apesar de ser comumente empregado como precursor de estruturas de silícios modificadas organicamente, sabe-se que o MPTS não é capaz de formar uma “rede” tridimensional suficientemente condensada para atingir o ponto de gelificação [33,34], o que será discutido em mais detalhes na Subseção 4.1.1.

Figura 6 – Fórmula Estrutural do 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS), precursor inorgânico utilizado no presente trabalho.



Fonte: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440159>

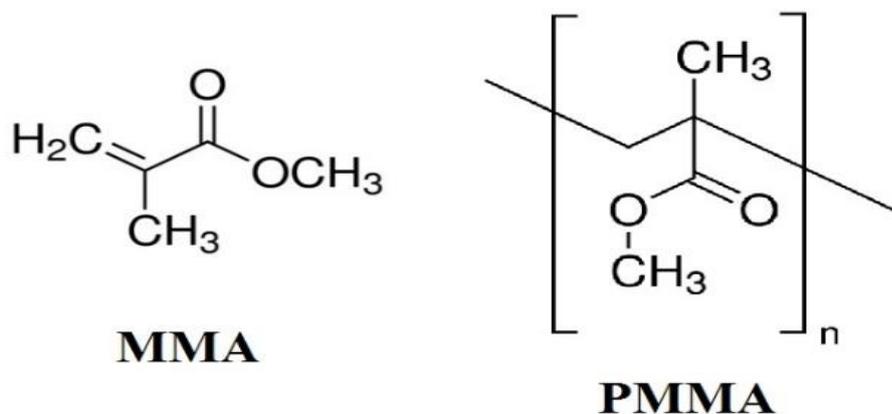
Além da preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos (sua aplicação mais comum), o MPTS tem sido amplamente empregado como agente funcionalizador para acoplar grupos silano a materiais orgânicos ou cadeias orgânicas a materiais inorgânicos. Essas funcionalizações têm como objetivo conferir propriedades diferentes e/ou compatibilizar estruturas orgânicas e inorgânicas com diferentes matrizes. Esse é o caso do trabalho de Salon e colaboradores [35], em que os autores estudaram a adsorção de grupos silano oriundos do MPTS, dentre outros ORMOSIL's, em fibras de celulose, visando futuras aplicações para o produto funcionalizado. O estudo de fibras de celulose acopladas com MPTS também é realizado por Abdelmouleh e colaboradores [36]. De modo análogo, o ORMOSIL em discussão também pode ser empregado na funcionalização orgânica de estruturas inorgânicas, como é feito nos trabalhos de Siddiquey e colaboradores [32], em que a superfície de dióxido de titânio (TiO₂) é tratada com MPTS com o objetivo de avaliar possíveis alterações na atividade fotocatalítica da superfície original. Por sua vez, Masmoudi, Abdelmouleh e Abdelhedi [37] realizaram um estudo eletroquímico de uma superfície de cobre modificada organicamente pelo tratamento com MPTS.

1.1.4.2 – Metacrilato de Metila (MMA)

O MMA, cuja fórmula estrutural segue representada na Figura 7, é classificado como um monômero vinílico do grupo dos metacrilatos, pois apresenta uma ligação dupla entre carbonos (C=C) vizinha a um grupo éster (C(=O)–O). Este composto é

amplamente utilizado em virtude da vasta gama de aplicações apresentadas pelo seu polímero correspondente, o poli(metacrilato de metila) ou PMMA.

Figura 7 – Fórmulas Estruturais do metacrilato de metila (MMA) e do poli(metacrilato de metila), polímero originado a partir da polimerização do monômero MMA.



Fonte: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/m55909>

Este polímero recebe as nomenclaturas comerciais Perspex[®], Plexiglass[®] e Lucite[®], é de fácil processabilidade, tem custo relativamente baixo e é semelhante a alguns vidros por apresentar boa resistência mecânica e a riscos. Tais características justificam o grande número de estudos envolvendo o PMMA, dentre os quais podem ser enumerados alguns relacionados a: modificações estruturais [38], decomposição térmica [39], propriedades elétricas [40] e influência de fatores experimentais sobre a formação deste polímero [41]. Assim como no presente estudo, o PMMA também é extensivamente estudado como componente de sistemas multifásicos como blendas poliméricas [42], compósitos [43], nanocompósitos [44] e materiais híbridos [45]. Em termos de aplicações, o PMMA é amplamente empregado como biomaterial para a produção de lentes intraoculares [46] e cimentos ósseos (materiais utilizados para unir implantes ósseos) [47], em virtude do seu bom nível de compatibilidade com sistemas biológicos.

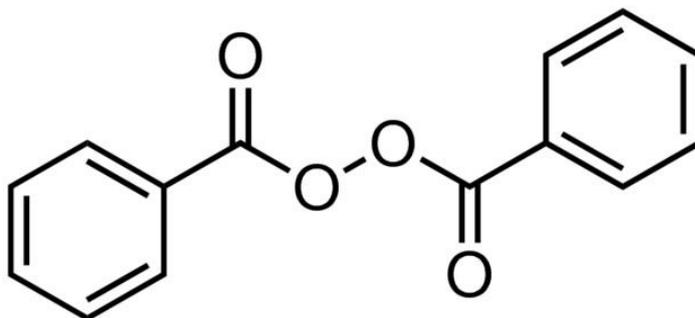
1.1.5 – Polimerização Radicalar

A polimerização radicalar foi o processo escolhido para a síntese das cadeias poliméricas presentes nas amostras estudadas no presente trabalho. Este método, de acordo com Moad [48], é muito menos “exigente” que outros tipos de polimerização, como as iônica e de coordenação, uma vez que não requer: altos graus de pureza do

meio, a remoção dos estabilizantes dos monômeros (substâncias como a hidroquinona ou o mequinol adicionadas na produção destes compostos para evitar a polimerização acidental), o uso de solventes altamente secos ou a ausência total de oxigênio no meio. Desta forma, sem a necessidade de controle rigoroso de todos esses parâmetros experimentais, pode-se considerar a polimerização radicalar um processo de relativa simplicidade, o que possibilita sua utilização tanto em escala industrial como laboratorial [48].

As reações de polimerização radicalar são iniciadas através da formação de radicais a partir de agentes denominados iniciadores de polimerização, os quais são moléculas orgânicas que se decompõe em um ou mais fragmentos (radicais), quando absorvem energia. Esta, por sua vez, pode ser proveniente de diferentes fontes como energia térmica ou radiação eletromagnética [49]. No preparo das amostras estudadas no presente trabalho, foi utilizado o iniciador térmico de polimerização peróxido de benzoíla (BPO), cuja fórmula estrutural segue representada na Figura 8.

Figura 8 – Fórmula Estrutural do Peróxido de Benzoíla (BPO), iniciador térmico de polimerização utilizado no presente trabalho.



Fonte: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/632651>

As reações de polimerização radicalar ocorrem, basicamente, em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Os mecanismos reacionais seguidos em cada etapa são discutidos abaixo e representados estruturalmente na Figura 9 tomando como base o monômero MMA e o iniciador térmico de polimerização BPO.

1.1.5.1 – Etapa de Iniciação

Moad [48] mostra que a etapa de iniciação do processo de polimerização tem início com a quebra da ligação O–O do grupo peróxido, o que geralmente ocorre em temperaturas abaixo de 85 °C, e tem como consequência a formação de dois Radicais

1. Estes são submetidos a processos de redistribuição de elétrons em sua estrutura que culminam na liberação de Dióxido de Carbono (CO_2) e formação de dois Radicais Fenil.

Os radicais Fenil, por sua vez, adicionam-se à dupla ligação entre carbonos do grupo vinil do monômero MMA e formam um novo radical, aqui denominado de Radical 2, que apresenta a estrutura de um monômero MMA sem a insaturação vinílica ligado ao anel benzênico do Radical Fenil.

1.1.5.2 – Etapa de Propagação

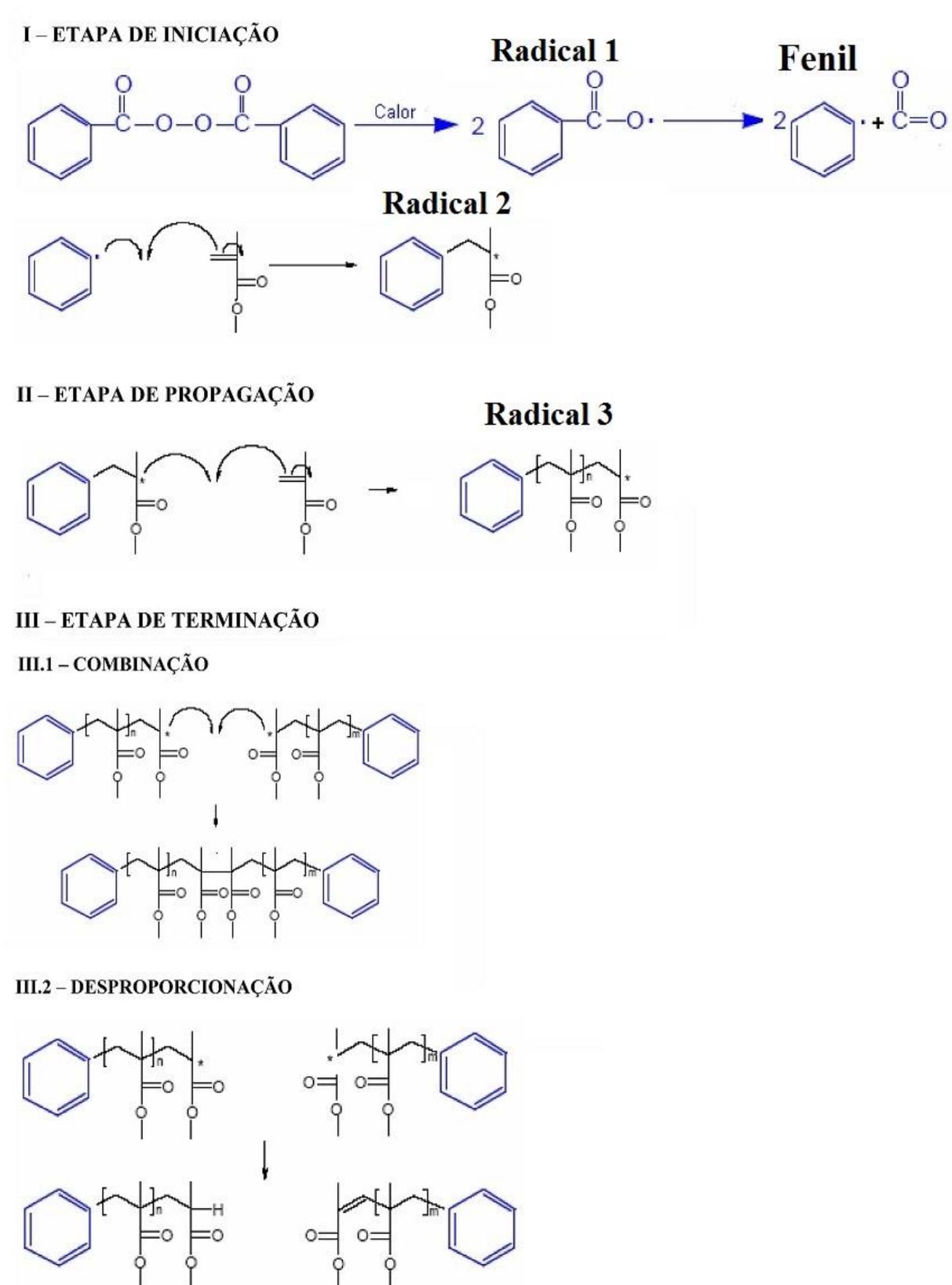
Com a formação do Radical 2 tem início a segunda etapa das reações de polimerização, a Propagação. Nesta, o Radical 2 ataca uma molécula de MMA que é adicionada à sua estrutura e gera o Radical 3, que tem em sua estrutura duas moléculas de MMA ligadas entre si e acopladas ao anel benzênico do Radical Fenil. Esse processo de propagação pode continuar sucessivamente, gerando novos radicais com tamanhos diferentes de cadeia até que uma das reações da Etapa de Terminação ocorra e crie uma molécula inativa do ponto de vista da polimerização [27]. Contudo, no esquema mostrado na Figura 9 considera-se que o Radical 3 passará pela Etapa de Terminação.

1.1.5.3 – Etapa de Terminação

As reações características da Etapa de Terminação envolvem dois Radicais 3 que se combinam e dão origem a uma molécula estável que não apresenta pares de elétrons livres para continuar o processo de polimerização, ou seja, uma molécula inativa.

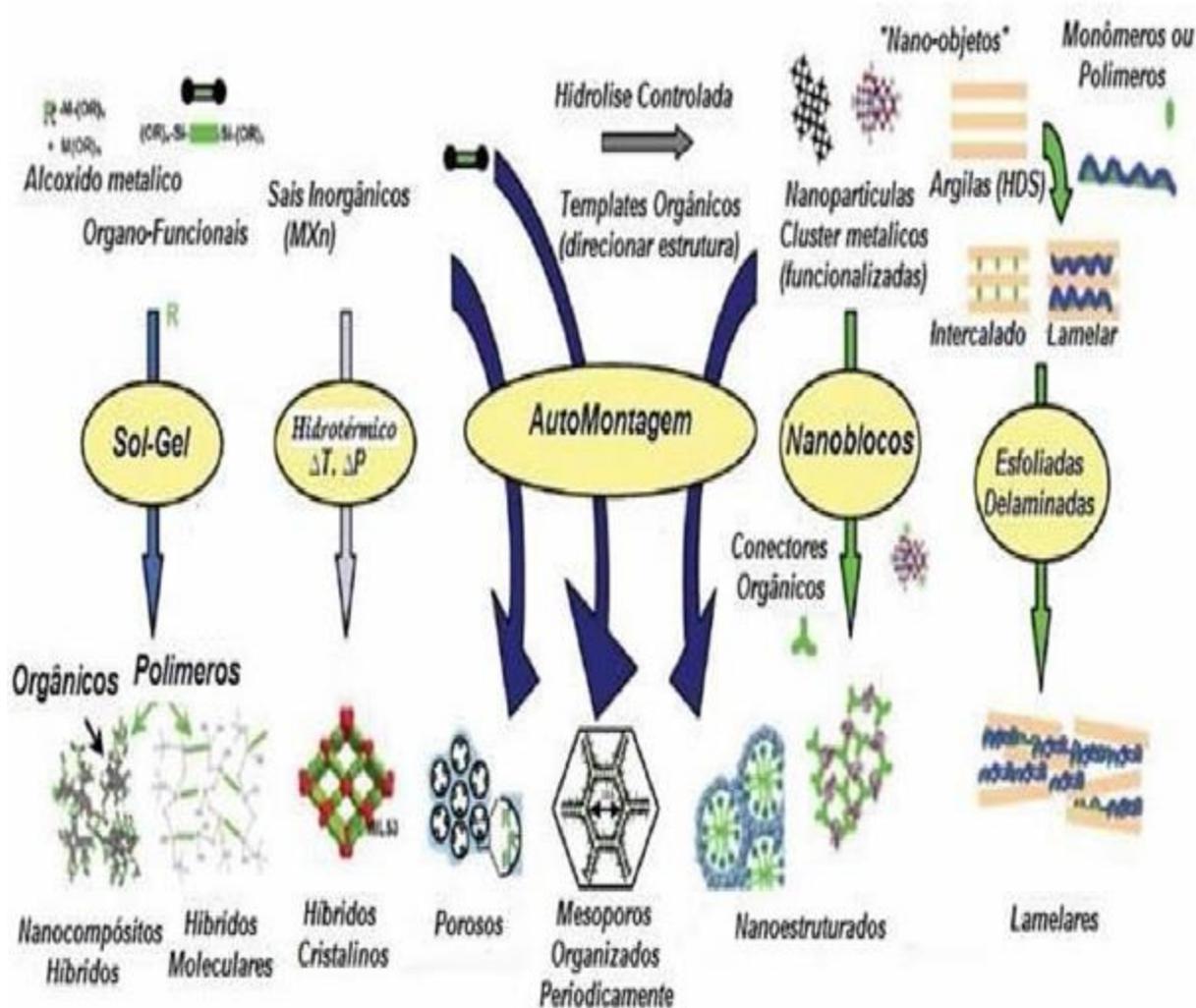
Esta etapa pode ocorrer tanto por Reações de Combinação, em que dois Radicais 3 se unem para formar uma cadeia polimérica saturada mais longa, quanto por Reações de Desproporcionamento, em que dois Radicais 3 são estabilizados quando um retira o par de elétrons do outro e forma uma ligação dupla vinílica [27]. O tipo de mecanismo reacional majoritário da Etapa de Terminação exerce influência direta sobre as propriedades do polímero obtido, o que será mostrado com mais detalhes nas discussões dos resultados apresentados no Capítulo 4.

Figura 9 – Esquema demonstrativo dos mecanismos reacionais envolvidos nas Etapas de Iniciação, Propagação e Terminação das Reações de Polimerização Radicalar do monômero MMA usando o iniciador térmico BPO.



O método de síntese empregado na preparação dos materiais híbridos é outro fator de fundamental importância para a definição das propriedades a serem demonstradas por tais materiais. Por esta razão, diversas rotas foram desenvolvidas e são empregadas atualmente, tendo cada uma suas próprias características e influenciando de modos diferentes as propriedades do material final a ser obtido. Os principais métodos de síntese de materiais híbridos seguem representados na Figura 10.

Figura 10 – Esquema demonstrativo das rotas de síntese mais usadas na preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos.



Fonte: Adaptação de Molina [50]

Dentre os métodos mostrados na Figura 11, o Processo Sol-Gel é um dos mais importantes, estudados e explorados. Este método permite a obtenção de diversos materiais sob condições amenas, o que o torna uma excelente alternativa para a preparação de materiais híbridos tendo em vista a baixa estabilidade térmica de

compostos orgânicos. Ao considerar essas características, optou-se pelo processo sol-gel como o método de síntese dos nanocompósitos híbridos SiO_2 -PMMA estudados no presente trabalho, de forma que este segue descrito em detalhes na seção seguinte.

1.2 – O Processo Sol-Gel (PSG)

1.2.1 – Aspectos Históricos do PSG

No decorrer das últimas décadas, houve grande desenvolvimento dos métodos químicos de síntese de materiais sólidos, dentre os quais encontra-se o PSG. Este é conhecido pelos químicos há mais de um século, tendo sido Graham, que estudou sílica em 1864, o primeiro cientista a utilizar o termo sol-gel. Desde então houve grande evolução das aplicações de materiais preparados via PSG e, por isso, estudos continuam avançando e abrindo novas possibilidades de uso desta rota de síntese [29,51-53].

O início de pesquisas mais concretas acerca do PSG data do começo do século XX, em que surgiram diversas patentes relacionadas à preparação de sílica e de derivados dopados, com destaque para o estudo de Patrick, que desenvolveu via PSG um método para preparar sílica gel em larga escala de forma rápida e economicamente viável. Diversos pesquisadores ganharam notoriedade por seus trabalhos na área do PSG, podendo-se destacar Kistler que descobriu os chamados aerogéis (amplamente aplicados em isolamentos térmico e acústico) e Geffcken e Berger que inovaram com a preparação de revestimentos óxidos a partir do PSG [51,53].

A partir da década de 80, foi iniciada uma nova fase nas pesquisas acerca deste método devido ao início das dopagens de redes de sílica com moléculas orgânicas. O primeiro trabalho a reportar tal feito foi o de Avnir, Levy e Reisfeld [54], em 1984, no qual os autores imobilizaram a rodamina (composto orgânico) numa matriz silicosa obtida a partir da hidrólise básica e condensação de um alcóxido de silício (TMOS). Ainda em 1984 [55], Schmidt iniciou o desenvolvimento dos chamados ORMOSIL's, que impulsionaram o uso do PSG para a produção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos.

Em escala industrial, a primeira aplicação de materiais preparados pelo PSG ocorreu em 1939, quando a Schott Glass começou a depositar finas camadas de óxidos sobre vidros [53]. Anos depois, em 1985, esta mesma empresa iniciou a produção dos vidros anti-reflexivos Amiran®, que utilizavam materiais baseados em sílica, preparados pelo PSG. Mais recentemente, em 1998, a produtora de televisores Toshiba passou a comercializar telas de TV que empregavam como revestimento um filme fino de sílica/zircônia dopado com o corante índigo para melhorar o contraste das cores [51,56,57].

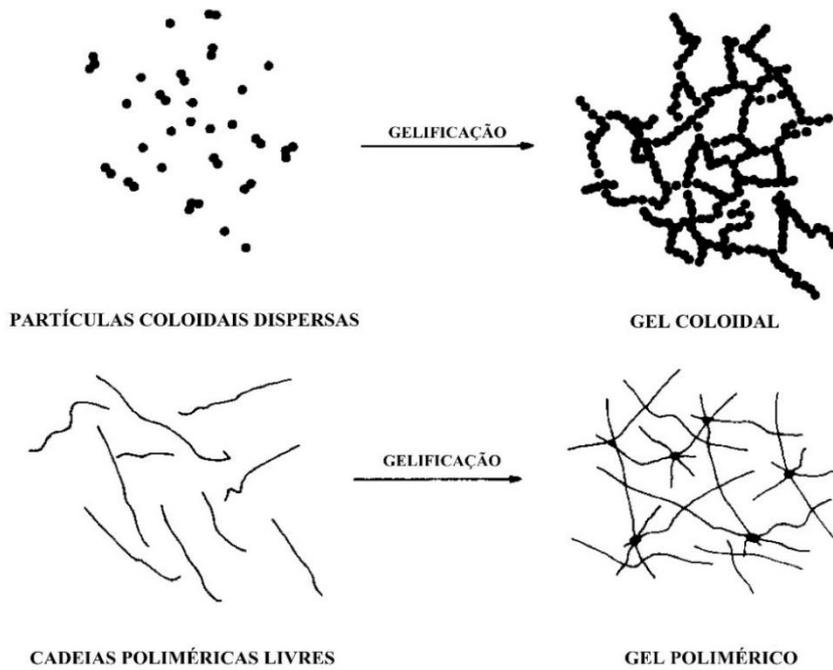
1.2.2 – A química do PSG

Por definição, segundo Shaw [58], um sol é uma dispersão de partículas coloidais (com dimensões entre 1 e 100 nm) estável em um fluido. Já um gel, é definido pelos autores como um sistema formado por uma estrutura rígida constituída por partículas coloidais, no caso de géis coloidais, ou por cadeias poliméricas, no caso de géis poliméricos, que imobiliza a fase líquida em seus interstícios. Desta forma, o PSG pode ser definido, de forma simplória, como uma transição de fase de um sol para um gel. Por sua vez, Livage [52] afirma que a síntese por meio do PSG é baseada na polimerização de precursores inorgânicos que, durante o processo, são misturados a nível molecular.

No caso de géis coloidais, a formação se dá a partir da agregação linear das partículas inicialmente presentes no sol, enquanto que géis poliméricos são formados a partir de reações de polimerização de monômeros formados na fase sol [53]. A Figura 11 traz representações estruturais de ambos os tipos de géis.

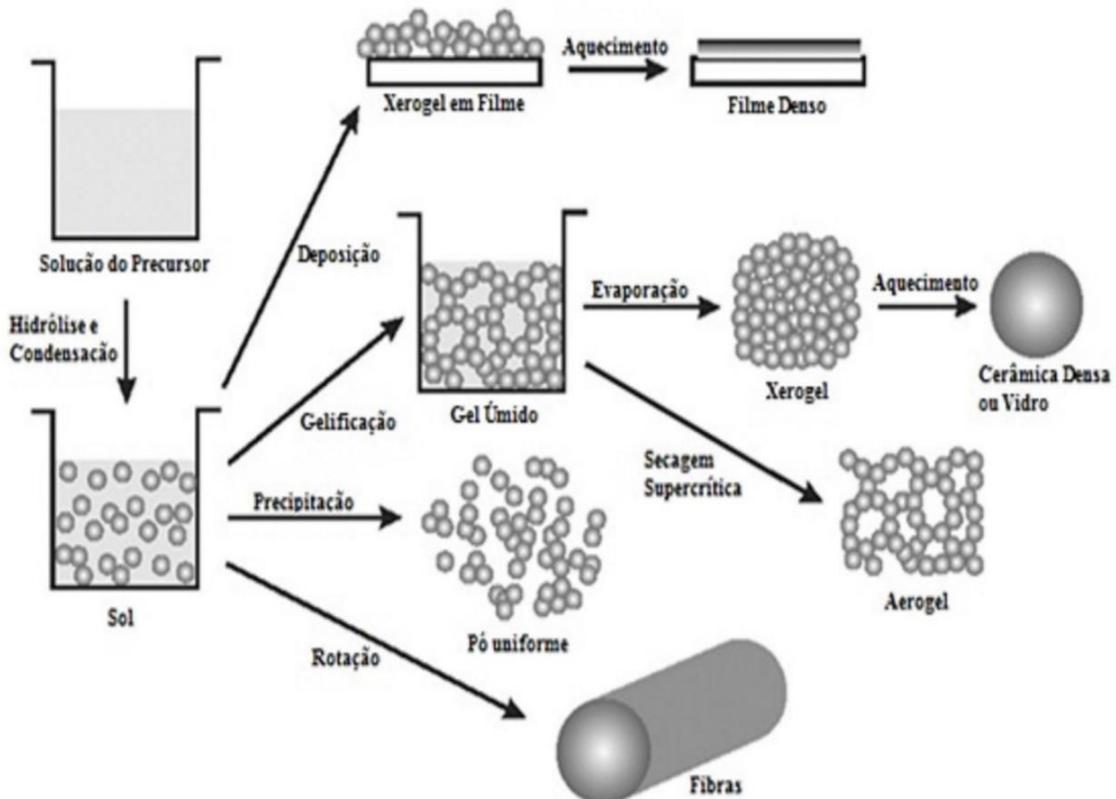
Pelo PSG, materiais multicomponentes podem ser formados a temperaturas muito mais baixas que as requeridas em outras rotas de preparação, o que torna esse método muito útil do ponto de vista econômico. Por estas características, o PSG pode ser definido como uma rota versátil de síntese de materiais inorgânicos ou híbridos orgânico-inorgânicos na forma de corpos monolíticos, fibras, filmes, nanopartículas, dentre outras. Essa grande versatilidade segue representada no esquema da Figura 12, no qual são mostradas as diversas formas de materiais que podem ser obtidas a partir desta rota de síntese.

Figura 11 – Representação estrutural da formação de um gel coloidal e de um gel polimérico pelo PSG.



Fonte: Adaptação de Hiratsuka, Santilli e Pulcinelli [53]

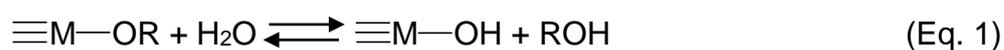
Figura 12 – Esquema representativo das diversas formas de materiais que podem ser obtidas a partir da síntese pelo PSG.



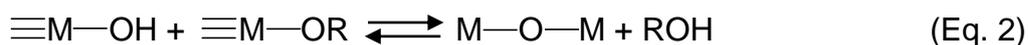
Fonte: Adaptação de Niederberger e Pinna [29]

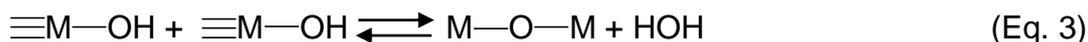
Os precursores utilizados no PSG são, na maioria dos casos, soluções aquosas de sais inorgânicos (cloretos, nitratos, sulfatos) ou compostos organometálicos, como alcóxidos, dissolvidos em solventes orgânicos. Segundo Niederberger e Pinna [29], os precursores mais utilizados são os alcóxidos de metais de transição e os de silício, pelo fato desses compostos apresentarem bom comportamento reacional frente à água e serem conhecidos para vários elementos. Os alcóxidos mais comuns e, também por isso, mais baratos são os de silício (Si), titânio (Ti), alumínio (Al) e zircônio (Zr). No caso dos demais metais de transição, seus alcóxidos são mais caros, menos comuns e menos explorados para estudos nesta área [29,52].

De maneira geral, as reações químicas do PSG podem ser divididas em duas etapas: hidrólise e condensação. No decorrer da hidrólise, os grupos alcóxi (–OR) sofrem o ataque nucleofílico do átomo de oxigênio da molécula de água e, assim, formam um hidróxido metálico e liberam uma molécula de álcool formada a partir do radical R do grupo alcóxi [27,29,51-53]. A Equação 1 representa, de maneira genérica, as reações de hidrólise que ocorrem em alcóxidos metálicos:



À medida que as espécies M–OH são formadas, iniciam-se as reações de condensação, que envolvem a união de duas dessas moléculas por meio de átomos de oxigênio que agem como pontes para a formação de estruturas do óxido do metal presente no alcóxido. Dois mecanismos são possíveis para as reações de condensação: o de alcoxolação e o de oxolação. Na alcoxolação, uma molécula do hidróxido metálico formado nas reações de hidrólise reage com uma molécula de alcóxido que ainda não reagiu, liberando uma molécula de álcool, como mostrado na Equação 2. Já na oxolação, uma molécula do hidróxido metálico formado durante as reações de hidrólise reage com outra semelhante e condensa-se liberando uma molécula de água, como representado na Equação 3. Pode-se perceber nas Equações 2 e 3 a formação de subprodutos, álcool e H₂O, durante as reações de condensação, cujas moléculas permanecem nos interstícios da rede formada e podem ser removidas com a realização de uma etapa de secagem após a gelificação, fazendo com que haja a retração da estrutura e formação do xerogel (gel seco).





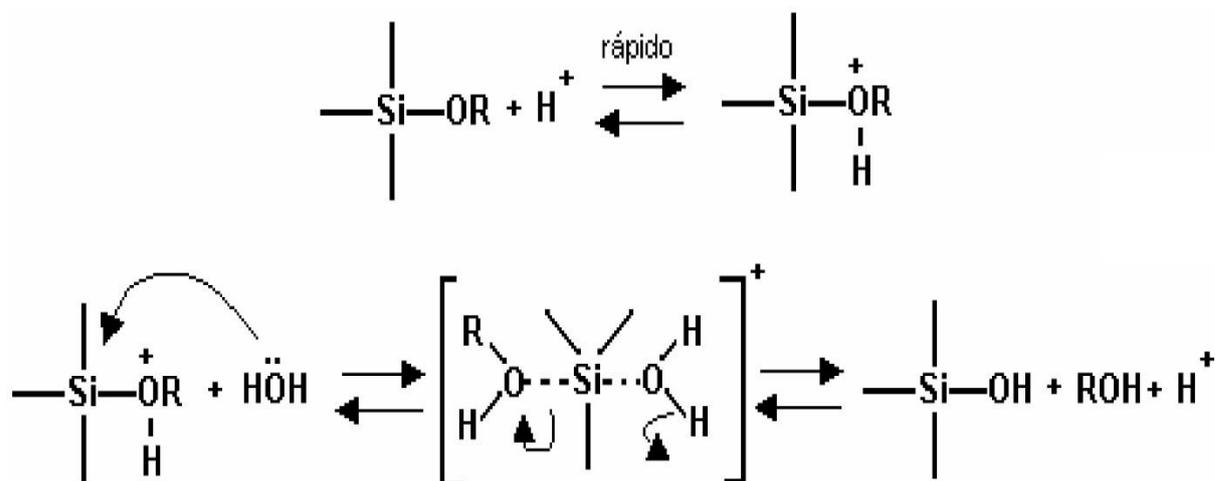
Uma das grandes vantagens da síntese de materiais a partir do PSG é a possibilidade de manipulação da estrutura final do material a partir de mudanças nas condições de síntese utilizadas. Para tal, um dos principais parâmetros é o controle da velocidade das reações de hidrólise e condensação, o que constitui o fator determinante para que os alcóxidos de silício sejam os mais estudados até hoje. De acordo com Niederberger e Pinna [29], estes apresentam cinética de hidrólise muito lenta em relação aos alcóxidos de metais de transição, que hidrolisam tão rápido que na maioria dos casos ocorrem perdas de morfologia e de controle estrutural, fazendo-se necessário o uso de agentes quelantes para diminuir a reatividade dos alcóxidos.

De uma forma geral, pode-se afirmar que a reatividade dos alcóxidos está atrelada a quatro fatores: a eletronegatividade do metal, a habilidade deste aumentar seu número de coordenação, o impedimento estérico que afeta o centro metálico e a estrutura molecular do composto. Nesses termos, o átomo de silício é mais eletronegativo que os metais de transição, porém é menor que os demais e varia menos em termos de número de coordenação. Por estes motivos, os alcóxidos de silício, ao contrário dos compostos equivalentes com metais de transição, apresentam reatividade baixa frente à hidrólise, o que permite melhor controle das taxas reacionais e faz com que seja necessário o uso de catalisadores. Estes podem apresentar caráter ácido ou alcalino e tanto a estrutura quanto a morfologia do material final são fortemente influenciadas pela natureza do catalisador escolhido, sendo então o pH do sol mais um parâmetro de grande relevância para a síntese via PSG [29,51-53].

A catálise ácida foi utilizada para a síntese dos nanocompósitos híbridos preparados no presente trabalho. Segundo Brinker e Scherer [59] esse processo faz com que a protonação do grupo alcóxido ocorra rapidamente, facilitando o ataque nucleofílico da água ao átomo de silício por conta da maior estabilidade do grupo de saída ($-\text{HOR}$) em relação a seu precedente ($-\text{OR}$). Após o ataque nucleofílico da molécula de H_2O , é formada uma espécie intermediária com uma ligação entre o silício e o oxigênio originário da molécula de H_2O . Por deslocamento, o intermediário libera uma molécula de álcool (ROH) e as moléculas de água do meio retiram um hidrogênio ligado ao átomo de silício, formando assim uma molécula de silanol. Esta reação segue um mecanismo bimolecular de substituição nucleofílica do tipo 2 ($\text{S}_\text{N}2$), o qual segue representado na Figura 13 [27,59,60]. O produto final da catálise ácida tende a

ter estrutura predominantemente linear, pois nessas condições a etapa de hidrólise é mais rápida que a condensação e, assim, mais espécies hidrolisadas estão disponíveis para formar as estruturas de silício quando a etapa de condensação for iniciada [27,53].

Figura 13 – Representação estrutural do mecanismo da reação de hidrólise de um alcóxido de silício através de catálise ácida.

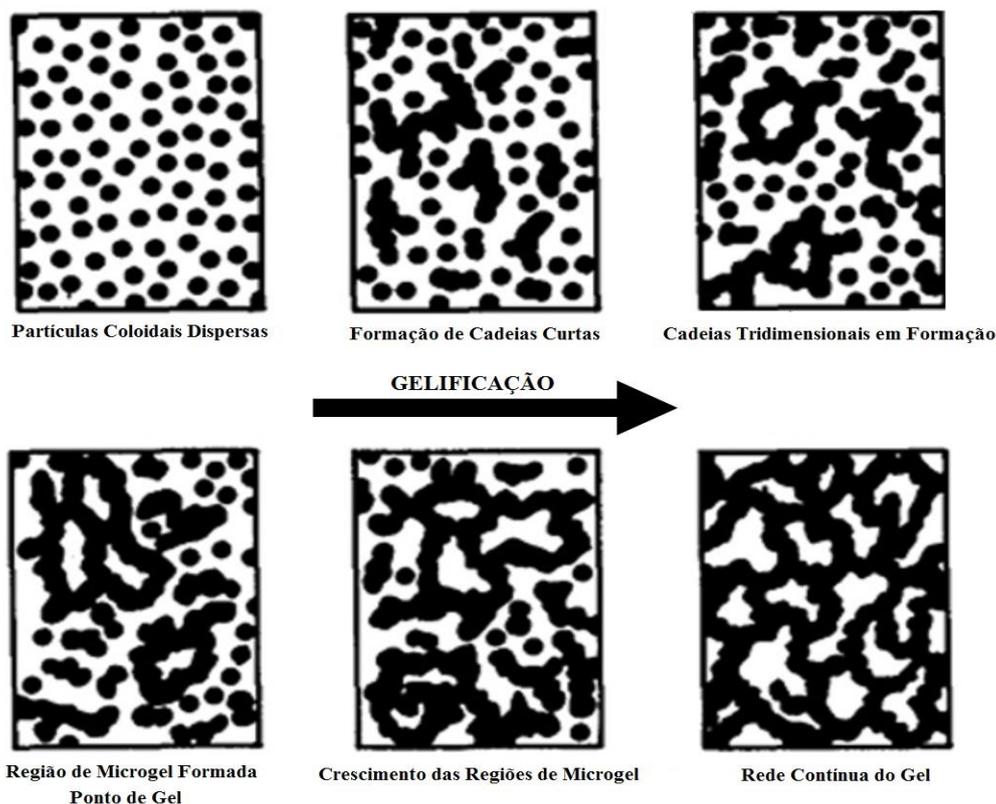


Fonte: Adaptação de Sarmento [27]

Com a formação de espécies de silício hidrolisadas, as reações de condensação são iniciadas e, com a ocorrência destas, torna-se possível a formação de estruturas que façam o sistema alcançar o ponto de gel. Hiratsuka, Santilli e Pulcinelli [53] trazem em seu trabalho sobre a físico-química do PSG uma descrição minuciosa de como ocorre a transição sol-gel em sistemas coloidais. Segundo os autores, no início do processo o sistema é formado apenas por partículas coloidais dispersas resultantes das reações iniciais dos precursores. Neste, com o passar do tempo e sob condições específicas de pH e temperatura, as partículas coloidais começam a se condensar e formar cadeias curtas que vão aumentando de tamanho a partir da junção lateral de mais partículas até que sejam formadas cadeias ramificadas e tridimensionais, denominadas região de microgel. Com a formação das regiões de microgel, diz-se que o sistema atingiu o “ponto de gel”, caracterizado, dentre outras formas, pela mudança abrupta do comportamento reológico (comportamento de escoamento) do material e inversão da relação existente entre os Módulos Elástico e Viscoso do sistema [27,61]. A partir desse ponto, as regiões de microgel crescem contínua e conjuntamente até que uma rede ininterrupta seja formada por todo o sistema,

finalizando assim o processo de agregação de partículas. O processo de transição descrito segue ilustrado sequencialmente na Figura 14 [53].

Figura 14– Representação da evolução estrutural das partículas coloidais envolvidas na formação de um material através do PSG.



Fonte: Adaptação de Hiratsuka, Santilli e Pulcinelli [53]

Além do tipo de catalisador utilizado, diversas outras variáveis estão envolvidas e influenciam diretamente a química do PSG. A literatura [27,51,62] mostra que deve-se levar em consideração: os efeitos estéricos causados pelo tamanho dos grupos alcóxi, o tempo e a temperatura da reação, a concentração dos reagentes utilizados, as condições de secagem, dentre outras variáveis. Todas estas têm reflexo no material final obtido, sendo determinantes para a definição de características como o grau de hidrólise e condensação, a densidade de reticulação e a homogeneidade do produto [27,51,62]

Diante das observações feitas ao longo desta seção, fica claro que o controle fino da química do PSG deve ser feito cautelosamente, de modo que a escolha dos parâmetros reacionais permita a obtenção da estrutura desejada. Pode-se então concluir que esta rota de síntese tão versátil permite a preparação de uma vasta gama

de materiais com as propriedades desejadas, no entanto a manipulação das condições de processamento precisa ser adequada para que tal objetivo seja alcançado [27,51].

1.2 – Materiais Híbridos SiO₂–PMMA preparados pelo PSG

Os materiais híbridos SiO₂–PMMA apresentam como fase inorgânica estruturas de SiO₂ e como fase orgânica polímeros ou grupos orgânicos originados a partir de monômeros MMA. Estes materiais, amplamente estudados na literatura, podem pertencer a todas as classes descritas na Subseção 2.1.2, uma vez que, a depender dos precursores utilizados, pode haver ou não a formação de ligações químicas covalentes entre as fases orgânica e inorgânica.

Nos casos em que o precursor inorgânico é um ORMOSIL sem grupo formador de cadeia, como o TEOS ou o TMMS (Figura 3), não é possível o estabelecimento de interações interfásicas de natureza covalente em virtude da ausência de um agente acoplador entre as fases, sendo formadas apenas ligações de hidrogênio ou interações por forças de Van der Waals entre as estruturas de silício e as cadeias poliméricas.

Sun e colaboradores [4] estudaram esta classe de material preparado a partir de diferentes razões PMMA/TEOS e observaram que diferentes valores para esta proporção resultam em materiais com propriedades distintas, o que foi atribuído aos diferentes níveis de miscibilidade dos precursores nas razões estudadas. Foi demonstrado também que o índice de refração das amostras (propriedade de grande relevância quando os estudos são voltados para os campos da óptica ou da fotônica) varia regularmente com as mudanças da proporção PMMA/TEOS, o que faz desses materiais matrizes interessantes para o desenvolvimento de dispositivos ópticos com propriedades ajustáveis a partir de sua composição [4].

Os mesmos precursores foram empregados no estudo de Chan e colaboradores [63] a respeito dos efeitos de tratamentos térmicos sobre as propriedades de materiais híbridos siloxano-metacrilato. Os resultados obtidos pelos autores demonstraram que o tratamento térmico a 180 °C, apesar de não decompor a fase orgânica, afetou consideravelmente suas propriedades, uma vez que promoveu a formação de um maior número de ligações de hidrogênio entre os grupos C=O da fase orgânica e Si–

OH da fase inorgânica. Com o aumento do grau de interação entre as fases, observou-se também o crescimento da miscibilidade destas, influenciando assim a temperatura de transição vítrea observada para as amostras [63].

Quando o material híbrido siloxano-metacrilato é preparado utilizando como precursor inorgânico um ORMOSIL com grupo formador de cadeia, como o GPTMS ou o MPTS (Figuras 3 e 6), existe a possibilidade de acoplamento entre as fases a partir da copolimerização e/ou combinação dos grupos orgânicos. Desta forma, ligações covalentes Si-C (estáveis térmica e quimicamente) são estabelecidas entre as fases do material híbrido fazendo com que este seja enquadrado na Classe II.

Harreld, Esaki e Stucky [64], em estudo sobre as variáveis envolvidas na definição das propriedades de materiais híbridos siloxano-metacrilato preparados a partir do MPTS e do MMA, mostraram que controlando parâmetros como o pH da solução inicial, a composição e a massa molar do polímero utilizado e tratamentos térmicos foi possível obter materiais com baixo grau de “fraturas”, alta rigidez, bom nível de transparência e estabilidade térmica melhorada em relação ao PMMA [64]. Esse estudo demonstrou a versatilidade e as diversas características que materiais híbridos siloxano-metacrilato podem apresentar em função das condições experimentais envolvidas em sua síntese.

No estudo realizado por Sarmento e colaboradores [61] sobre a reologia e a evolução da estrutura de um material híbrido preparado a partir dos mesmos precursores que Harreld, Esaki e Stucky [64], foi observada a formação inicial de estruturas majoritariamente lineares que, ao longo da gelificação, surgem ramificações até que se forme uma estrutura mais rígida (gel). O comportamento observado vai ao encontro do mencionado para sistemas preparados pelo PSG com catálise ácida (*vide* Seção 2.2.2).

No trabalho de Ivankovic e colaboradores [17], os precursores GPTMS e MMA foram utilizados para a formação e o estudo estrutural de um material híbrido. Com o uso do GPTMS, fez-se necessária a utilização de um agente para abrir o grupo epóxi, visando o acoplamento deste grupo com as cadeias poliméricas formadas a partir do PMMA. Os autores notaram, a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), grande variação da morfologia das amostras, desde estruturas relativamente bem definidas até outras similares a RPI's, quando a proporção MMA/GPTMS era alterada. Apesar da variação morfológica, todas as amostras apresentaram boa resistência ao solvente tetraidrofurano (THF), provavelmente

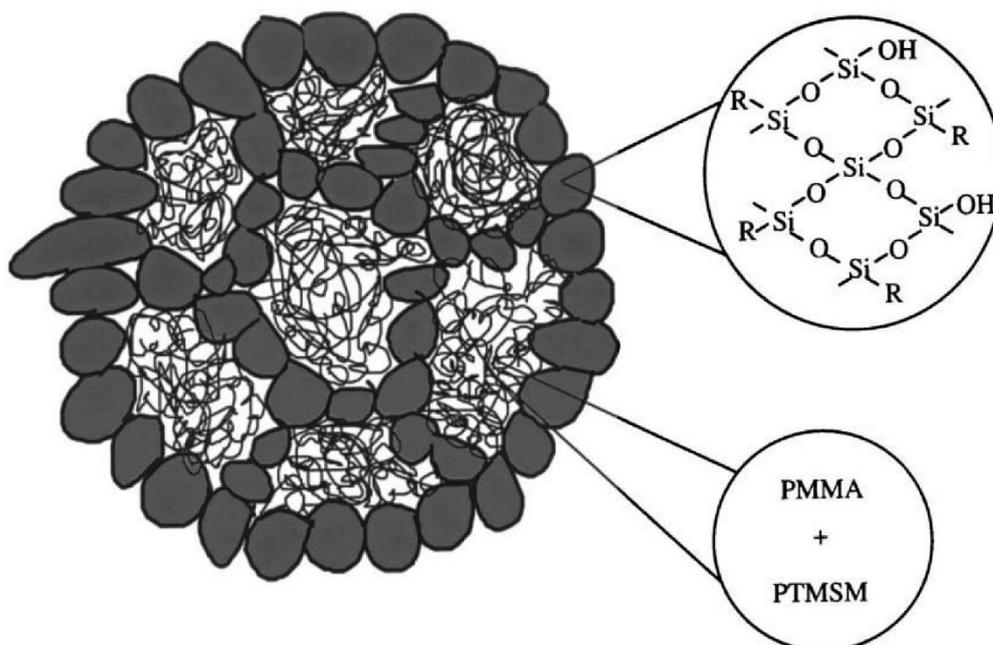
devido à presença da “rede” de sílica fortemente ligada às cadeias poliméricas que também aumenta a estabilidade térmica em relação ao PMMA puro e a hidrofiliidade (em função dos grupos Si–OH presentes nas estruturas de silício) [17].

Há ainda os casos em que ambos os tipos de ORMOSIL's são utilizados na preparação da fase inorgânica dos materiais híbridos siloxano-metacrilato. Nestes casos, o precursor inorgânico que não apresenta grupo formador de cadeia é empregado com o objetivo de controlar o teor de silício do material, enquanto que o ORMOSIL com grupo formador de cadeia é utilizado para acoplar as estruturas inorgânicas com as cadeias poliméricas. Neste tipo de materiais híbridos, o controle e estudo das proporções entre as espécies utilizadas faz-se ainda mais necessário para que seja possível a obtenção de um produto com as propriedades almejadas.

Avila-Herrera e colaboradores [65] estudaram as propriedades mecânicas e térmicas de materiais híbridos SiO₂–PMMA preparados a partir dos precursores MPTS, TEOS e MMA, tendo sido possível observar que estes demonstram rigidez intermediária entre o polímero PMMA puro e o material vítreo SiO₂ preparado pelo PSG, o que confirmou o efeito sinérgico esperado para um material híbrido. Além disso, os autores reafirmaram as influências exercidas por fatores experimentais sobre as propriedades dos materiais obtidos pelo PSG, sendo neste trabalho observadas alterações ocasionadas por mudanças na proporção H₂O/TEOS/Etanol [65].

Materiais híbridos SiO₂–PMMA, preparados a partir de TMOS, MPTS e MMA, foram estudados nos trabalhos clássicos de Sassi, Bureau e Bakkali [33,66] que avaliaram a estrutura e o processo de formação destes materiais. No segundo trabalho dos autores mencionados [66], é proposto um modelo estrutural, reproduzido na Figura 15, em que está presente uma “rede” de sílica porosa, constituída predominantemente por estruturas oriundas das moléculas de TMOS interconectadas pelas ligações Si–O–Si formadas durante as reações de condensação. Pode-se observar que os poros da “rede” são ocupados parcialmente pelas cadeias poliméricas formadas pelo PMMA, as quais estão acopladas por meio de ligações covalentes formadas a partir das moléculas de MPTS (agente acoplador) [66].

Figura 15 – Modelo estrutural proposto por Sassi, Bureau e Bakkali [66] para materiais híbridos SiO₂–PMMA preparados a partir das reações do PSG com os precursores TMOS, MPTS e MMA.



Fonte: Adaptação de Sassi, Bureau e Bakkali [66]

É também possível que, em um material híbrido SiO₂-PMMA da Classe II, sejam formadas ligações de hidrogênio entre os grupos C=O da fase orgânica e Si-OH da fase inorgânica, fazendo com que haja tanto ligações covalentes quanto ligações de hidrogênio entre as fases do material. Segundo as regras de classificação seguidas no presente trabalho, estes seriam considerados materiais híbridos da Classe III, todavia não são encontrados registros claros, no que se conhece da literatura, deste tipo de classificação para materiais híbridos SiO₂-PMMA.

Com a vasta gama de composições, proporções e condições de síntese empregadas nos trabalhos apresentados ao longo desta seção, pôde-se observar variações das propriedades exibidas pelos materiais híbridos SiO₂-PMMA. Deste modo, torna-se compreensível a ampla aplicabilidade desta família de materiais, que tem sido empregada no desenvolvimento de: membranas para ultrafiltração [67], concentradores solares fluorescentes [68], filmes finos [69] e revestimentos [70] coloridos, revestimentos com baixo coeficiente de fricção e boa proteção contra desgaste [71], retardantes de chama [72,73] e revestimentos anti-corrosivos [74-76].

Boa parte dos trabalhos citados em que os materiais híbridos SiO₂-PMMA são aplicados envolvem a inserção de íons (Cério trivalente -Ce³⁺- ou tetravalente -Ce⁴⁺), moléculas (corantes) e até estruturas mais complexas (nanotubos de carbono). Este processo, chamado de dopagem, configura mais uma grande vantagem do PSG, uma

vez que este método permite a fácil inserção de diferentes tipos de dopantes nas matrizes preparadas, como pode ser visto nos trabalhos de Sarmento e colaboradores [77] e Silva e colaboradores [78].

Uma ampla vertente de estudos e aplicações de materiais híbridos SiO_2 -PMMA pode ser aberta a partir da sua dopagem com moléculas e/ou íons luminescentes, como os corantes orgânicos empregados nos trabalhos de Almaral-Sánchez e colaboradores [69] e Díaz-Flores e colaboradores [70], além de complexos ou cátions de metais de transição dos blocos d e f, como nos trabalhos de Fan e colaboradores [79] e Fan, Wang e Wang [80].

Os cátions dos elementos classificados como metais de transição do bloco f ou lantanídeos, apresentam características espectroscópicas de absorção e emissão de luz muito peculiares, tornando-os centros emissores propícios à dopagem de materiais. Estas e outras características desses elementos seguem discutidas em detalhes na seção seguinte.

1.4 – Os Lantanídeos

Os elementos químicos chamados de lantanídeos, compreendidos entre o lantânio ($\text{La} - Z = 57$) e o lutécio ($\text{Lu} - Z = 71$), formam uma série situada no 6º período da tabela periódica e apresentam características semelhantes entre si. De acordo com Cotton [81], a história dos lantanídeos começou na Escandinávia, em 1794, com Johann Gadolin que obteve um óxido (tipo de composto que à época era chamado de “terra”) a partir de um mineral negro e o chamou de Ítria. Desde então, muitos pesquisadores contribuíram para o desenvolvimento da pesquisa sobre lantanídeos descobrindo e isolando compostos até então desconhecidos. Nesse contexto, Henry Moseley (1887-1915) se destacou por criar o conceito de número atômico a partir da análise de espectros de raios-X e identificar a presença de 15 elementos desde o lantânio até o lutécio, findando diversas contradições sobre a quantidade de elementos presentes nessa série [81-83].

O termo “Terras-Raras”, criado pelos primeiros químicos a isolar os lantanídeos, também é empregado para designá-los e inclui os elementos escândio ($\text{Sc} - Z = 21$) e Ítrio ($\text{Y} - Z = 39$). “Terras-Raras” ainda hoje é comumente empregado por diversos autores, porém é incoerente se levada em consideração a disponibilidade destes

elementos, os quais estão presentes na crosta terrestre em quantidade superior a muitos outros elementos. Dados da literatura [81,83] corroboram essa afirmação mostrando que, à exceção do promécio ($Pm - Z = 61$) que é artificial, as terras raras são relativamente comuns na crosta terrestre. Até o mais raro desses elementos, o túlio ($Tm - Z = 69$), tem abundância semelhante ao iodo (I) e maior que o bismuto (Bi), a prata (Ag) e a platina (Pt).

1.4.1 – A Química dos Lantanídeos

Do ponto de vista químico, os lantanídeos apresentam inúmeras características que os distinguem dos demais elementos e os fazem únicos em termos de propriedades. Pela posição que ocupam na tabela periódica, era de se esperar que os lantanídeos demonstrassem grandes similaridades com os metais de transição externa (metais do “bloco d”), porém isso não é comumente observado. Em termos de reatividade, por exemplo, os átomos de lantanídeos apresentam valores superiores aos dos metais de transição externa e similares aos metais do grupo II (metais alcalino-terrosos) [81]. Ao considerar a química peculiar dos elementos lantanídeos, seguem destacadas suas principais características:

- Os orbitais 4f nos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{+3}) não participam diretamente das ligações, pois são fortemente blindados pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$. Dessa forma, as propriedades espectroscópicas e magnéticas destes elementos, conferidas por estes orbitais, são pouco influenciadas pelos ligantes;
- Demonstram pequenas variações de campo cristalino e espectro eletrônico muito nítido se comparado aos espectros dos metais do “bloco d”;
- Preferem ligantes aniônicos com átomos doadores a ligantes atômicos com alta eletronegatividade;
- Formam facilmente complexos hidratados devido à alta energia de hidratação dos pequenos íons Ln^{3+} ;

As propriedades mais marcantes dos elementos lantanídeos estão relacionadas com os orbitais 4f, sua ocupação e “posicionamento” na configuração eletrônica do átomo. Ao observar a distribuição eletrônica destes elementos, apresentada na Tabela 1, nota-se a existência de um “caroço” de xenônio adicionado de elétrons ocupando

orbitais 4f, 5d e 6s. Dentre estes orbitais, os 4f são os “localizados” mais próximos do núcleo, ou seja, são orbitais mais internos que os 5d e 6s, além dos 5s e 5p presentes no caroço de xenônio. Desta forma, os orbitais 4f são blindados do ambiente químico que os cerca, o que faz com que eles não sejam envolvidos significativamente na formação de ligações químicas. Estas observações podem ser comprovadas por meio da análise de espectros eletrônicos e das propriedades magnéticas de compostos contendo lantanídeos, os quais mantêm praticamente constantes suas características fundamentais independentemente do ambiente químico que circunda o metal [81,84].

Tabela 1 – Configurações Eletrônicas dos Átomos e Cátions mais comuns dos elementos da série dos Lantanídeos.

	Z	Átomo	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺	Ln ²⁺
La	57	[Xe] 6s ² 4f ⁰ 5d ¹	[Xe] 4f ⁰	–	–
Ce	58	[Xe] 6s ² 4f ¹ 5d ¹	[Xe] 4f ¹	[Xe] 4f ⁰	–
Pr	59	[Xe] 6s ² 4f ³ 5d ⁰	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹	–
Nd	60	[Xe] 6s ² 4f ⁴ 5d ⁰	[Xe] 4f ³	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ⁴
Pm	61	[Xe] 6s ² 4f ⁵ 5d ⁰	[Xe] 4f ⁴	–	–
Sm	62	[Xe] 6s ² 4f ⁶ 5d ⁰	[Xe] 4f ⁵	–	[Xe] 4f ⁶
Eu	63	[Xe] 6s ² 4f ⁷ 5d ⁰	[Xe] 4f ⁶	–	[Xe] 4f ⁷
Gd	64	[Xe] 6s ² 4f ⁷ 5d ¹	[Xe] 4f ⁷	–	–
Tb	65	[Xe] 6s ² 4f ⁹ 5d ⁰	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ⁷	–
Dy	66	[Xe] 6s ² 4f ¹⁰ 5d ⁰	[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ¹⁰
Ho	67	[Xe] 6s ² 4f ¹¹ 5d ⁰	[Xe] 4f ¹⁰	–	–
Er	68	[Xe] 6s ² 4f ¹² 5d ⁰	[Xe] 4f ¹¹	–	–
Tm	69	[Xe] 6s ² 4f ¹³ 5d ⁰	[Xe] 4f ¹²	–	[Xe] 4f ¹³
Yb	70	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁰	[Xe] 4f ¹³	–	[Xe] 4f ¹⁴
Lu	71	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	[Xe] 4f ¹⁴	–	–

Fonte: Adaptação de Cotton [84]

1.4.1.1 – Propriedades Espectroscópicas de Íons Ln³⁺

A emissão de radiação ocorrida quando um estado eletrônico excitado decai radiativamente ao estado fundamental é um processo do qual informações importantes podem ser extraídas [85]. Desta forma, espectros eletrônicos constituem

ferramentas de grande importância para o estudo de átomos, moléculas, nanomateriais, entre outras espécies químicas.

A análise dos espectros eletrônicos de absorção, excitação e emissão desempenha papel de destaque no tocante à quantidade e à qualidade de informações fornecidas quando sistemas contendo íons Ln^{3+} são o foco do estudo. Estes íons possuem características espectroscópicas muito particulares em virtude de suas principais transições eletrônicas ocorrerem no “interior” dos orbitais 4f (transições intraconfiguracionais 4f-4f), os quais estão suficientemente blindados pelos orbitais mais externos, 5s e 5p, a ponto de sofrerem apenas pequenas influências do ambiente químico. Desta forma, os espectros dos íons Ln^{3+} apresentam bandas estreitas e localizadas em posições bem definidas do espectro eletromagnético, o que faz com que pequenas variações nos espectros de íons lantanídeos sejam capazes de fornecer informações a respeito do meio em que os íons estão inseridos, constituindo assim boas sondas estruturais [86,87]. Por estas razões, a espectroscopia dos íons Ln^{3+} é, por certo, um dos fatores que mais motivou e motiva até os dias atuais a pesquisa a respeito dos lantanídeos.

Pode-se distinguir os processos de luminescência levando em consideração o método de excitação empregado. Destacam-se como os processos de maior relevância a fotoluminescência, em que a excitação ocorre por meio do uso de radiação eletromagnética, a triboluminescência (emissão a partir da tensão ou da fratura de cristais), a eletroluminescência (a excitação ocorre a partir da aplicação de campos elétricos sobre o material), termoluminescência (emissão a partir do aumento de temperatura do material) e quimiluminescência (a excitação ocorre por meio de uma reação química) [88].

Para compreender a espectroscopia de dos íons Ln^{3+} , deve-se levar em consideração os números quânticos de spin total (S) e do momento angular orbital total (L), além do acoplamento spin-órbita que leva ao número quântico do momento angular total (J). S representa o acoplamento (soma vetorial) dos números quânticos magnético de spin (m_s) de cada elétron presente em uma determinada configuração eletrônica, que no caso dos íons Ln^{3+} é constituída pelos elétrons presentes nos orbitais 4f. Por sua vez, L representa a soma vetorial dos valores dos números quânticos magnético (m_l) para os elétrons f de um dado íon Ln^{3+} . Com o acoplamento spin-órbita, surge o número quântico J, obtido a partir da soma vetorial de S e L, que pode assumir os valores (L+S), (L+S) - 1, ..., (L-S). O conjunto dos números quânticos

S, L e J é necessário para a determinação dos termos espectroscópicos referentes aos microestados segundo os quais os elétrons dos íons Ln^{3+} estão distribuídos. Os termos espectroscópicos apresentam fórmula geral $(2S+1)L_J$, em que $2S + 1$ representa a multiplicidade de S [83,87].

Cada íon Ln^{3+} possui um certo número de estados eletrônicos possíveis (representados por seus respectivos termos espectroscópicos), dentre os quais está o estado fundamental, definido como o estado eletrônico de mais baixa energia que pode ser ocupado. Para a determinação do termo espectroscópico que representa o estado fundamental faz-se necessária a aplicação das Regras de Hund, as quais definem que:

- 1) A multiplicidade de spin ($2S+1$) deve ser a maior possível.
- 2) Em caso de haver dois ou mais termos que apresentem o mesmo valor de multiplicidade de spin, o termo do estado fundamental será o de maior valor de L.
- 3) Em caso de igualdade de termos nos dois critérios anteriores, o termo fundamental será definido em função do número quântico do momento angular total. Se a camada estiver menos que semipreenchida, o estado fundamental é o de menor valor de J, contudo se a camada estiver mais que semipreenchida, o maior valor de J determinará o estado fundamental.

Desta forma, levando em consideração as Regras de Hund é possível determinar para cada íon Ln^{3+} o termo espectroscópico correspondente ao seu estado fundamental, os quais seguem apresentados na Tabela 2. Por sua vez, é também possível determinar a “posição” dos níveis de energia de cada íon Ln^{3+} livre a partir de previsões teóricas e dados de espectroscopia.

Por conta da blindagem que os orbitais 5s e 5p proporcionam aos orbitais 4f, os níveis de energia de compostos contendo íons Ln^{3+} estão “localizados” em posições muito similares às dos íons livres, de modo que o diagrama de níveis de energia dos íons Ln^{3+} livres pode ser considerado válido também para qualquer sistema que os contenha. Desta forma, pode-se afirmar que os efeitos do campo cristalino sobre íons lantanídeos representam somente pequenas perturbações no estado do íon livre [87] e as transições observadas em espectros eletrônicos de absorção, excitação e emissão de sistemas contendo íons Ln^{3+} podem ser atribuídas com base nas diferenças energéticas existentes entre os níveis dos íons livres.

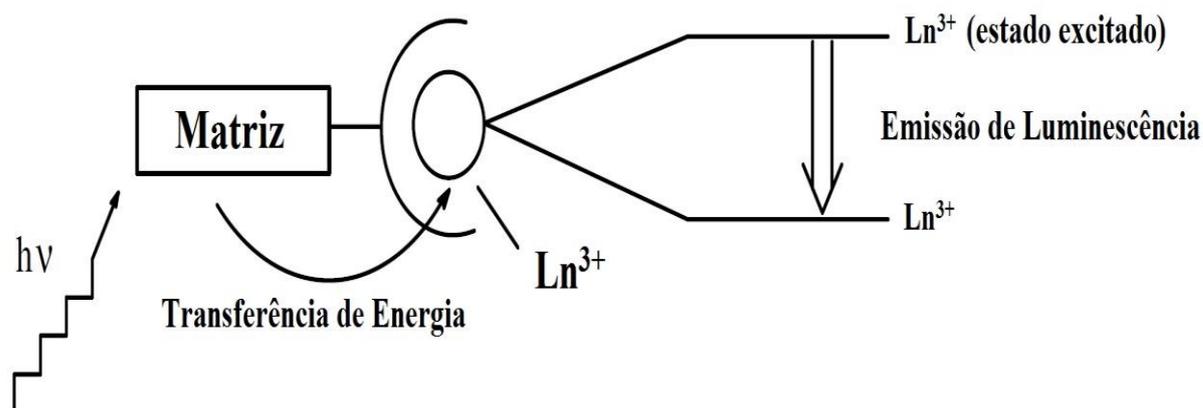
Tabela 2 – Configurações Eletrônicas dos Cátions Ln^{3+} e seus respectivos Termos Espectroscópicos do estado fundamental.

	Ln^{3+}	Termo Espectroscópico		Ln^{3+}	Termo Espectroscópico
La	[Xe] $4f^0$	1S_0	Tb	[Xe] $4f^8$	7F_6
Ce	[Xe] $4f^1$	$^2F_{5/2}$	Dy	[Xe] $4f^9$	$^6H_{15/2}$
Pr	[Xe] $4f^2$	3H_4	Ho	[Xe] $4f^{10}$	5I_8
Nd	[Xe] $4f^3$	$^4I_{9/2}$	Er	[Xe] $4f^{11}$	$^4I_{15/2}$
Pm	[Xe] $4f^4$	5I_4	Tm	[Xe] $4f^{12}$	3H_6
Sm	[Xe] $4f^5$	$^6H_{5/2}$	Yb	[Xe] $4f^{13}$	$^2F_{7/2}$
Eu	[Xe] $4f^6$	7F_0	Lu	[Xe] $4f^{14}$	1S_0
Gd	[Xe] $4f^7$	$^8S_{7/2}$			

Fonte: Adaptação de Cotton [84]

Outro aspecto importante a se destacar em sistemas contendo íons Ln^{3+} é o processo de sensibilização, esquematizado na Figura 16. De modo similar ao amplamente estudado Efeito Antena, que ocorre em complexos constituídos pelos íons Ln^{3+} e ligantes orgânicos [89], pode ocorrer sensibilização a partir da absorção de energia de uma dada matriz dopada por lantanídeos. Neste processo, a energia absorvida pela matriz é transferida por diferentes mecanismos para o íon Ln^{3+} , que é excitado e pode emitir sua luminescência característica [90,91]. Assim como o Efeito Antena, a sensibilização através de matrizes é de grande importância para o estudo de sistemas contendo lantanídeos, uma vez que estes apresentam baixas absorvidades molares, dificultando assim a absorção direta de energia.

Figura 16 – Esquema representativo do processo de sensibilização de um íon Ln^{3+} a partir da matriz em que ele está inserido.



Fonte: Adaptação de Cotton [87]

Os processos que envolvem absorção e emissão de radiação (transições eletrônicas) podem ocorrer tanto por mecanismos de dipolo magnético quanto de dipolo elétrico. No caso dos íons Ln^{3+} , as transições “4f-4f” que ocorrem por mecanismos de dipolo elétrico são proibidas pela Regra de Laporte, pois os orbitais envolvidos nas transições apresentam a mesma paridade. No entanto, esta regra é relaxada nos casos em que estes íons Ln^{3+} não se encontram em sítios com centro de inversão devido à mistura de estados eletrônicos de paridade oposta com os orbitais 4f que, mesmo ocorrendo em pequena extensão, altera suficientemente a paridade dos orbitais originais para que ocorram as transições em questão por um mecanismo conhecido como Dipolo Elétrico Forçado [92-94]. Como essas transições são oriundas de um mecanismo forçado pela relaxação da Regra de Laporte, a intensidade demonstrada por elas é baixa se comparada, por exemplo, às transições “d-d” dos metais do “bloco d”. Por esta razão, as transições que ocorrem por mecanismos de dipolo magnético, que apresentam intensidade baixa e não podem ser discernidas nos espectros dos metais de transição externa, estão presentes nos espectros dos íons Ln^{3+} e desempenham papel importante no estudo da espectroscopia destes [87].

Apesar das observações feitas, nem todos os íons lantanídeos apresentam transições “f-f”, como nos casos dos íons La^{3+} (por não ter elétrons nos orbitais 4f), Lu^{3+} (por ter os orbitais 4f completamente preenchidos), além de Ce^{3+} e Yb^{3+} (por apresentarem um único valor de L possível e transições entre estados com o mesmo L serem proibidas) [87].

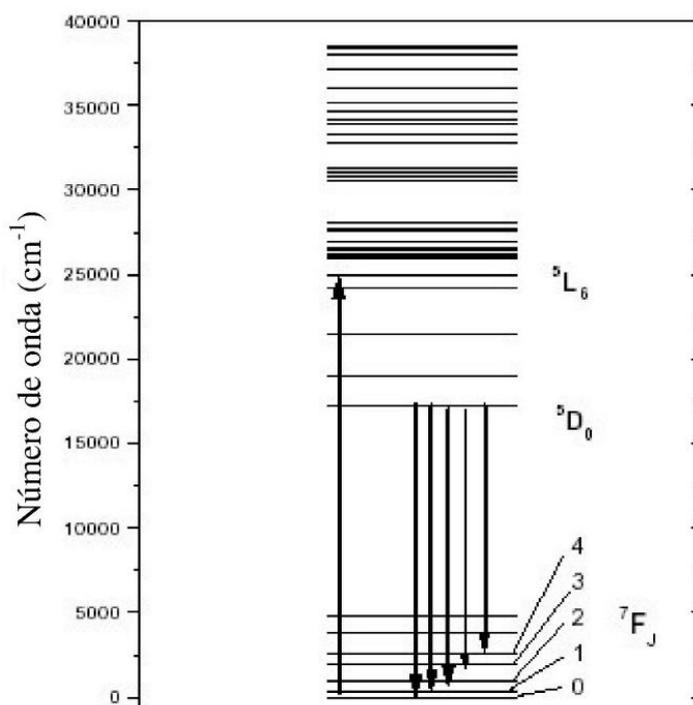
1.4.1.2 – Propriedades Espectroscópicas de Íons Eu^{3+}

O európio (Eu), um dos elementos que compõe a série dos lantanídeos, é um metal de aspecto acinzentado, maleável, com maciez comparável à do chumbo (Pb) e que reage com a umidade do ar de modo similar ao cálcio (Ca) [95]. Os átomos de Eu tem número atômico 63, apresentam massa atômica 151,96 u e estão presentes na natureza na forma de dois isótopos com números de nêutrons iguais a 88 e 90 e abundâncias relativas semelhantes. O Eu se faz presente na crosta terrestre (1,8 ppm) na forma de minérios, apresenta temperatura de fusão de 822 °C e temperatura de ebulição de 1596 °C. A configuração eletrônica dos átomos de Eu é $[\text{Xe}] 6s^2 4f^7$ e são conhecidos dois cátions para este elemento, o európio divalente (Eu^{2+}) e o európio

trivalente (Eu^{3+}), formados a partir da remoção dos dois elétrons do orbital 6s (no caso do Eu^{2+}) e, além destes, de um elétron dos orbitais 4f (no caso do Eu^{3+}) [96]. Dentre os dois cátions, o Eu^{3+} é o que apresenta maior estabilidade química, sendo o Eu^{2+} facilmente oxidado ao estado trivalente.

Os íons Eu^{3+} , cujo diagrama dos principais níveis de energia é representado na Figura 17, são amplamente aplicados e estudados por possuírem propriedades espectroscópicas muito particulares, que os distinguem, de certa maneira, até mesmo dos demais íons Ln^{3+} . Como pode ser visto na Tabela 2, o termo espectroscópico do estado fundamental da configuração eletrônica $4f^6$ dos íons Eu^{3+} é o 7F , que apresenta valores de L e S iguais a +3. Por causa do acoplamento spin-órbita há quebra da degenerescência do estado 7F em J e, com isso, os níveis 7F_6 , 7F_5 , 7F_4 , 7F_3 , 7F_2 , 7F_1 e 7F_0 são originados [93]. Pelo que determina a terceira Regra de Hund, como na configuração eletrônica $4f^6$ a camada 4f está menos que semipreenchida, o termo que designa o estado fundamental é o de menor valor de J, ou seja, o 7F_0 .

Figura 17 – Representação dos Níveis de Energia da configuração eletrônica $4f^6$ dos íons Eu^{3+} representados por seus respectivos termos espectroscópicos.



Fonte: Caiut [82]

O estado fundamental, 7F_0 , é localizado na origem do eixo dos números de onda no diagrama da Figura 17 por apresentar a menor energia dentre os níveis possivelmente ocupados dos íons Eu^{3+} . Cada um dos estados 7F_J mencionados pode

ser desdobrado em $2J + 1$ níveis em virtude da quebra da degenerescência de M_J causada pela interação dos íons Eu^{3+} com o campo cristalino gerado pelos ligantes a seu redor [93]. Ao tomar como exemplo o nível 7F_1 , é possível observar a presença de até 3 subníveis desdobrados (${}^7F_{1,-1}$; ${}^7F_{1,0}$; ${}^7F_{1,1}$), os quais são conhecidos como Níveis Stark e mantêm relação de dependência com a simetria do sítio ocupados pelos íons Eu^{3+} [94].

Pode-se notar que no diagrama da Figura 17 é destacada a presença de um nível de energia mais elevada representado pelo termo 5L_6 . Esse nível é representado por ser o mais comumente alcançado quando ocorre absorção de energia pelos íons Eu^{3+} , sendo, portanto corriqueiro observar em espectros de absorção e excitação a presença de uma banda fina referente à transição do estado fundamental para este estado excitado (${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$). Apesar de ser comum a ocorrência desta transição e, em consequência disto o estado 5L_6 ser populado, não é comum observar emissões a partir deste estado, pois geralmente ocorre relaxação (dissipação de energia) por processos não-radiativos até que o estado 5D_0 seja alcançado [88].

O estado 5D_0 , conhecido como estado emissor ou estado de ressonância, é o nível a partir do qual ocorrem os decaimentos radiativos característicos dos íons Eu^{3+} [88]. Estes decaimentos originam as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($0 \rightarrow J$), com $0 \leq J \leq 6$, as quais são comumente observadas em faixas de comprimentos/números de onda similares por ocorrerem no “interior” da subcamada 4f que é blindada pelos orbitais 5s e 5p. No diagrama da Figura 18 não estão representadas as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$, pois estas apresentam intensidades muito baixas e ocorrem na região do Infravermelho do espectro eletromagnético, sendo assim indetectáveis na maioria dos equipamentos utilizados atualmente [97].

É provável que a característica mais marcante da espectroscopia de íons Eu^{3+} seja a ocorrência da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ($0 \rightarrow 1$) por meio de um mecanismo puramente de dipolo magnético, fato descoberto por Deutschbein [98] em 1939. De acordo com Görller-Walrand e Binnemans [99], uma transição que ocorre por dipolo magnético tem como origem a interação do centro emissor (íons Eu^{3+}) com a componente de campo magnético presente na radiação utilizada para excitação da amostra e apresenta intensidade baixa. Há grande interesse no estudo da transição $0 \rightarrow 1$, pois esta é independente do campo elétrico gerado pelos ligantes ao redor dos íons Eu^{3+} e, assim, ocorre sem que haja relação com o ambiente químico em que os íons emissores se encontram. Por este motivo, a banda de emissão originada pela

transição $0 \rightarrow 1$ pode ser usada como padrão, o que a torna um ponto vital para a interpretação dos espectros de luminescência de íons Eu^{3+} .

Por outro lado, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($0 \rightarrow 2$) ocorre puramente por mecanismo de dipolo elétrico forçado, ou seja, é originada a partir da interação dos íons Eu^{3+} com a componente de campo elétrico presente na radiação empregada na excitação da amostra [99]. Pode-se afirmar que quanto menor a simetria ao redor do sítio ocupado pelos íons Eu^{3+} , mais intensa será a transição $0 \rightarrow 2$ devido ao maior campo elétrico gerado no sítio, enquanto em ambientes com altas simetrias essa transição exibirá baixa intensidade, chegando a desaparecer quando a simetria do sítio ocupado pelos íons emissores é perfeita (centro de inversão), devido à inexistência de campo elétrico. Conclui-se então que a transição em discussão é muito sensível ao ambiente químico que circunda os íons Eu^{3+} , sendo dita uma transição hipersensível.

Por sua vez, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ($0 \rightarrow 0$) é degenerada, ou seja, não é desdobrada em mais de um componente em função dos valores nulos do número quântico J do estado emissor e do estado aceptor. Desta forma, nos casos em que os íons Eu^{3+} são inseridos em matrizes cristalinas espera-se a presença de apenas uma banda muito estreita para esta transição. O surgimento de mais de uma banda estreita entre 577 e 581 nm constitui então um indício da presença de mais de um sítio ocupado pelos íons Eu^{3+} , enquanto que o alargamento desta banda pode indicar a existência de uma série de sítios com simetrias distorcidas ocupados pelos íons dopantes [87,91]. A transição $0 \rightarrow 0$ tem estreita relação com o chamado “Efeito Nefelauxético” nas ligações estabelecidas entre os íons Eu^{3+} e os grupos aos quais ele se encontra coordenado [100-102]. Desta forma, quanto maior o valor da energia associada a essa transição, é também maior o grau de covalência das ligações Eu^{3+} -Ligantes, o que condiz com um aumento na interação entre o dopante e a matriz na qual ele está inserido. O princípio oposto também é válido, de modo que variações negativas na energia envolvida nessa transição indicam a diminuição do grau de covalência das ligações Eu^{3+} -Ligantes. Deve-se salientar que a transição $0 \rightarrow 0$ ocorre por mecanismo de dipolo elétrico, de modo que a sua presença implica em simetria não centrossimétrica do sítio ocupado pelos íons Eu^{3+} , enquanto sua ausência é um sinal da presença de centro de inversão [87].

Com as considerações feitas até aqui, pode-se perceber que, além de conferir propriedades luminescentes aos materiais em que são inseridos, os íons Eu^{3+} podem ser utilizados como sondas estruturais visando a obtenção de informações acerca da

estrutura local da matriz. Isto é possível em virtude da alta sensibilidade de algumas das transições dos íons Eu^{3+} ao ambiente em que estes se encontram, fazendo com que eles sejam aplicados comumente quando se trabalha com materiais cristalinos e informações acerca da estrutura dos cristais são desejadas [103,104].

Na Tabela 3 é mostrado um resumo das principais observações feitas para as transições $0 \rightarrow J$ ($0 \leq J \leq 4$), características de íons Eu^{3+} .

Tabela 3 – Principais observações à respeito das transições $0 \rightarrow J$ ($0 \leq J \leq 4$) características de íons Eu^{3+} : mecanismo por meio do qual elas ocorrem, região em que suas bandas surgem e comentários acerca de suas presença e intensidade.

J	Mecanismo	Região (nm)	Comentários
0	Dipolo Elétrico	577 – 581	Ausente em Alta Simetria – Proibida
1	Dipolo Magnético	585 – 600	Intensidade Independente do Ambiente
2	Dipolo Elétrico	610 – 625	Sensível ao ambiente – hipersensitiva – Proibida
3	Dipolo Elétrico	640 – 655	Proibida
4	Dipolo Elétrico	680 – 710	Sensível ao Ambiente

Fonte: Adaptação de Cotton [87]

Quando o estudo envolve soluções aquosas de íons Eu^{3+} [87] ou há grande concentração destes na amostra [105], faz-se necessário atentar para a ocorrência de processos de supressão de luminescência, os quais podem constituir sérios problemas. Estes processos consistem na desativação do estado excitado dos íons emissores por efeito da transferência de energia nas formas vibracional, térmica e/ou transferência de energia para excitação de um íon Eu^{3+} vizinho. Para minimizar os processos de supressão de luminescência causado por moléculas de H_2O e/ou solventes com grupos hidroxila, quando não for possível trabalhar no estado sólido ou utilizar solventes não-aquosos, deve-se utilizar ligantes multidentados, os quais retiram moléculas de água da esfera de coordenação do metal por efeitos entrópicos, ou o emprego de ligantes que encapsulem os íons lantanídeos e os protejam da influência das moléculas de H_2O [87]. Outra forma de minimizar esses efeitos de supressão de luminescência é realizar tratamentos térmicos visando a remoção dos grupos supressores da esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} [106,107]. Já nos casos em que os processos de supressão ocorrem em virtude de transferência de energia entre íons Eu^{3+} , deve-se trabalhar com amostras dopadas em concentrações menores a fim de distribuir melhor os íons emissores pelo sistema [105].

Além da grande quantidade de informações que pode ser obtida a partir da análise visual dos espectros de emissão dos íons Eu^{3+} , é de fundamental importância o cálculo de parâmetros espectroscópicos que complementem as informações previamente obtidas. Estes cálculos são realizados por meio de métodos específicos que seguem demonstrados no tópico seguinte.

1.4.1.3 – Cálculo de Parâmetros Espectroscópicos a partir de Espectros de Emissão de íons Eu^{3+}

Para a boa exploração das informações fornecidas pelos espectros dos íons Eu^{3+} deve-se ir além dos seus aspectos visuais, ou seja, não é suficiente que a interpretação restrinja-se à constatação da presença de bandas e à comparação de suas intensidades relativas. Para aprofundar e enriquecer a discussão concernente à luminescência apresentada pelos íons Eu^{3+} no sistema em estudo, deve-se obter os valores de um conjunto parâmetros que permite a complementação e/ou comprovação das análises realizadas a partir do aspecto visual dos espectros. Os principais parâmetros a calcular são: a taxa de emissão radiativa (A_{rad}), as Taxas de Separação ($\beta_{0 \rightarrow J}$), o tempo de vida radiativo do Estado Emissor $^5\text{D}_0$ (τ_{rad}), a taxa de emissão não-radiativa (A_{nrad}), a eficiência quântica (q), o rendimento quântico (ϕ), o número de moléculas de H_2O na esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} ($n_{\text{H}_2\text{O}}$) e os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2, Ω_4 e Ω_6).

- Taxa de Emissão Radiativa (A_{rad})

O parâmetro A_{rad} , representado pelo Coeficiente de Einstein para Emissão Espontânea, pode ser definido como a probabilidade, por unidade de tempo, de emissão espontânea de fótons a partir de um estado excitado (emissor) para um estado de menor energia (acceptor). Em outras palavras, pode-se dizer que este parâmetro é um indicativo da probabilidade de ocorrência do decaimento radiativo do estado excitado, de modo que quanto maior o seu valor, maior será a probabilidade da ocorrência desse processo [93]. A Equação 4 mostra que há relação direta entre

este parâmetro e a intensidade de luminescência observada (I) [91,104], de forma que quanto maior o valor de A_{rad} maior será também o valor de I .

$$I_{0 \rightarrow J} = h \cdot c \cdot \bar{\nu}_{0 \rightarrow J} \cdot A_{0 \rightarrow J} \cdot N(^5D_0) \quad (\text{Eq. 4})$$

em que: $I_{0 \rightarrow J}$ = Intensidade da Luminescência exibida pela transição $0 \rightarrow J$

h = Constante de Planck ($h = 6,6260 \cdot 10^{-34}$ J.s)

c = Velocidade da Luz no Vácuo ($c = 2,9979 \cdot 10^8$ m.s)

$\bar{\nu}$ = Energia envolvida na transição arbitrária $0 \rightarrow J$ (cm^{-1})

$A_{0 \rightarrow J}$ = Taxa de Emissão Radiativa da transição $0 \rightarrow J$ (s^{-1})

$N(^5D_0)$ = População do Estado Emissor 5D_0

No caso de sistemas contendo íons lantanídeos, o valor de A_{rad} de um estado emissor representa, geralmente, a probabilidade de emissão para mais de um estado, o que ocorre devido à presença de um grande número de estados localizados em “posições energéticas” próximas. Isto pode ser observado no diagrama de níveis de energia dos íons Eu^{3+} mostrado na Figura 17, em que pode ser vista a grande quantidade de níveis de energia que podem ser ocupados pelos elétrons destes íons. No caso específico dos íons Eu^{3+} as principais emissões ocorrem a partir do estado 5D_0 , de modo que o valor de I para amostras contendo estes íons está diretamente associado com as emissões que partem deste nível emissor.

Como no caso dos íons Eu^{3+} os decaimentos a partir do estado 5D_0 ocorrem por meio das transições $0 \rightarrow J$, com $0 \leq J \leq 6$, o valor do parâmetro A_{rad} reflete a soma das Taxas de Emissão Radiativa para cada uma das sete transições ($A_{0 \rightarrow J}$), como demonstrado na Equação 5.

$$A_{rad} = \sum_{J=0}^6 A_{0 \rightarrow J} \quad (\text{Eq. 5})$$

em que: A_{rad} = Taxa de Emissão Radiativa a partir do Estado Emissor 5D_0

$A_{0 \rightarrow J}$ = Taxa de Emissão Radiativa para a transição $0 \rightarrow J$ ($0 \leq J \leq 6$)

A Equação 5 deixa claro que o cálculo de A_{rad} requer a determinação dos valores de $A_{0 \rightarrow J}$ para cada uma das transições possíveis. Para tal, deve-se utilizar a Equação 6 [92,93], que relaciona o parâmetro $A_{0 \rightarrow J}$ com as forças dos dipolos magnético e elétrico envolvidos na transição $0 \rightarrow J$ em questão.

$$A_{0 \rightarrow J} = \frac{64\pi^4 \cdot \bar{\nu}_{0 \rightarrow J}^3}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} D_{ED} + n^3 D_{MD} \right] \quad (\text{Eq. 6})$$

em que: π = Constante Matemática ($\pi = 3,1417$)

$\bar{\nu}_{0 \rightarrow J}$ = Energia do Baricentro da Transição 0→J ($0 \leq J \leq 6$) (cm^{-1})

h = Constante de Planck ($h = 6,6260 \cdot 10^{-27} \text{ g.cm}^2.\text{s}^{-1}$)

J = Número Quântico do Momento Angular Total do Estado Emissor (5D_0)

n = Índice de Refração da Amostra (\cong Índice de Refração da Matriz)

D_{ED} = Força do Mecanismo de Dipolo Elétrico Forçado na transição 0→J

D_{MD} = Força do Mecanismo de Dipolo Magnético na transição 0→J

A possibilidade de uso da Equação 6 no estudo de sistemas contendo íons Eu^{3+} está diretamente relacionada à ocorrência da transição 0→1 puramente por mecanismo de dipolo magnético, fazendo com que o valor de D_{ED} seja nulo. Devido à existência de funções de onda apropriadas para o cálculo teórico de D_{MD} [99], este é estimado em $9,6 \cdot 10^{-42} \text{ esu}^2.\text{cm}^2$ [97] para a transição em questão (a unidade esu – “*electrostatic unit of charge*” – é a utilizada para carga elétrica no sistema CGS e equivale a $1 \text{ g}^{1/2}.\text{cm}^{3/2}.\text{s}^{-1}$), de forma que torna-se possível obter o valor de $A_{0 \rightarrow 1}$ [92].

Deve-se levar em consideração para a sequência dos cálculos, a existência de uma relação de proporcionalidade direta entre a intensidade de uma transição e a área sob a banda que a representa no espectro de emissão, o que torna verdadeira a expressão mostrada na Equação 7 e desenvolvida ao longo das equações seguintes. Ao final das operações, na Equação 9, obtém-se uma expressão que permite a obtenção de $A_{0 \rightarrow J}$ para qualquer transição 0→J a partir de: $A_{0 \rightarrow 1}$ (calculado por meio da Equação 6), áreas sob as bandas referentes à transição 0→J em análise e a 0→1 ($S({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J)$ e $S({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$) e da energia, em números de onda, do baricentro das bandas referentes à transição 0→J em análise e a 0→1 ($\bar{\nu}_{0 \rightarrow J}$ e $\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1}$).

$$I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J) \propto S({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J) \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\frac{I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J)}{I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)} = \frac{S({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J)}{S({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$A_{0 \rightarrow J} = A_{0 \rightarrow 1} \cdot \frac{S({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J)}{S({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)} \cdot \frac{\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1}}{\bar{\nu}_{0 \rightarrow J}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Com a possibilidade de cálculo de todos os valores de $A_{0 \rightarrow J}$ utilizando a Equação 9, a obtenção do valor de A_{rad} torna-se muito simples, sendo necessário apenas fazer o somatório demonstrado na Equação 5.

- Taxas de Separação ($\beta_{0 \rightarrow J}$)

$\beta_{0 \rightarrow J}$, conhecidas na literatura como “*Branching Ratios*”, de sistemas contendo íons Eu^{3+} são parâmetros que definem a representatividade percentual da emissão ocorrida em virtude de cada transição $0 \rightarrow J$ em relação às emissões totais ocorridas a partir do estado emissor $^5\text{D}_0$. Em outras palavras, esses parâmetros definem o percentual de decaimentos que ocorrem em virtude de cada transição característica dos íons Eu^{3+} , sendo estes valores úteis quando se quer comparar amostras com perfis de emissão distintos [93,103].

O cálculo da $\beta_{0 \rightarrow J}$ de cada transição $0 \rightarrow J$ (com $0 \leq J \leq 6$) pode ser realizado por meio da Equação 10 [93,103], em que este parâmetro é apresentado como a razão entre a taxa de emissão radiativa da transição cuja $\beta_{0 \rightarrow J}$ quer ser obtida ($A_{0 \rightarrow J}$) e a taxa de emissão radiativa total (A_{rad}).

$$\beta_{R_{0 \rightarrow J}} = \frac{A_{0 \rightarrow J}}{A_{rad}} \quad (\text{Eq.10})$$

- Tempo de Meia-Vida Radiativo do Estado Emissor $^5\text{D}_0$ (τ_{rad})

A distribuição dos elétrons da configuração eletrônica $4f^6$ dos íons Eu^{3+} é alterada quando ocorre absorção de energia, de modo que o estado fundamental $^7\text{F}_0$ deixa de ser o mais comumente ocupado e há formação de um estado excitado, que apresenta energia superior ao fundamental. Por ser mais energético, o estado excitado é menos estável que o fundamental, de modo que, após certo tempo, acontecem processos de decaimento radiativos ou não-radiativos que culminam na volta da configuração eletrônica ao estado fundamental, mais estável do ponto de vista energético. Quando esses processos de decaimento são radiativos, envolvem emissão de radiação com energia igual à diferença de energia entre os estados emissor e receptor. Por outro lado, quando os processos de decaimento ocorrem de maneira não-radiativa, a energia que seria emitida acaba dispersa em processos térmicos ou vibrônicos.

Pode-se então definir o Tempo de Meia-Vida Radiativo do Estado Emissor 5D_0 (τ_{rad}) como o tempo necessário para que ocorra o decaimento de $1/\epsilon$ do número de íons Eu^{3+} (ϵ é o Número de Euler, aproximadamente 2,7183) que se encontram no estado excitado considerando apenas a ocorrência de processos radiativos. Obviamente este é um valor teórico, já que não é possível garantir que aconteçam unicamente decaimentos radiativos em uma amostra.

O cálculo de τ_{rad} é feito utilizando a Equação 11, em que este parâmetro é apresentado como o inverso de A_{rad} [91,92]. Esta expressão é coerente, uma vez que o parâmetro A_{rad} representa a probabilidade de emissão espontânea por unidade de tempo a partir do estado emissor 5D_0 e, quanto menor for a probabilidade de ocorrerem emissões radiativas maior será o tempo necessário para que $1/\epsilon$ do número de íons Eu^{3+} presentes no meio decaiam para um estado de menor energia.

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{rad}} \quad (\text{Eq. 11})$$

- Eficiência Quântica (q)

Pelo apresentado no tópico anterior, sabe-se que o parâmetro τ_{rad} representa uma situação ideal, em que o estado emissor 5D_0 decai unicamente por meio de processos radiativos, o que não ocorre em amostras reais em virtude dos decaimentos por processos não-radiativos. Pode-se então obter experimentalmente, a partir das curvas de decaimento de emissão do estado 5D_0 , o tempo de meia-vida experimental (τ_{exp}), definido como o tempo real necessário para que ocorra o decaimento de $1/\epsilon$ do número de íons Eu^{3+} que se encontram no estado excitado, seja esse decaimento por processos radiativos ou não-radiativos.

Pode-se então afirmar que τ_{exp} está relacionado à desativação do estado emissor por ambos os tipos de decaimentos, radiativos ou não-radiativos, enquanto τ_{rad} corresponde à desativação do estado apenas por decaimentos radiativos. Desta forma, a relação entre esses dois valores fornece uma medida da contribuição percentual dos processos radiativos para os decaimentos do estado emissor. Em outras palavras, a razão entre os valores de τ_{exp} e τ_{rad} representa o percentual de decaimentos do estado emissor que ocorrem em virtude de processos radiativos. Por ser uma espécie de medida da eficiência com que os decaimentos do estado emissor

ocorrem por processos radiativos, a relação em questão recebe o nome de Eficiência Quântica (q) e sua expressão matemática segue representada na Equação 12 [91,103].

$$q = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (\text{Eq. 12})$$

- Taxa de Emissão Não–Radiativa (A_{nrad})

Ficou claro nos pontos anteriores que a desativação do estado emissor 5D_0 de íons Eu^{3+} não ocorre somente por processos radiativos, sendo também de grande relevância os processos não-radiativos. Para tal existe A_{nrad} que representa a probabilidade de ocorrência de decaimentos do estado emissor por processos não-radiativos a cada unidade de tempo. Desta forma, tem-se que A_{nrad} é um parâmetro análogo a A_{rad} , com a diferença de representar os processos decorrentes da liberação de energia por meio de processos vibrônicos e/ou térmicos.

O cálculo de A_{nrad} pode ser realizado utilizando a Equação 13 [93,103], em que o inverso de τ_{rad} é subtraído do inverso de τ_{exp} . A coerência desta expressão deve-se ao fato de τ_{rad} representar somente os processos radiativos, enquanto que τ_{exp} representa todos os tipos de processos de decaimento.

$$A_{nrad} = \frac{1}{\tau_{exp}} - \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (\text{Eq. 13})$$

- Número de Moléculas de H_2O na Esfera de Coordenação dos íons Eu^{3+} ($n_{\text{H}_2\text{O}}$)

$n_{\text{H}_2\text{O}}$ é um parâmetro importante quando são estudadas amostras em solução ou sólidos que apresentam quantidades apreciáveis de solventes em sua estrutura. Isso decorre do fato de que as moléculas de H_2O ou grupos hidroxila ($-\text{OH}$) provocarem processos de supressão de luminescência em virtude da transferência da energia dos íons Eu^{3+} para a vibração destas moléculas que dispersa energia e dificulta o processo de emissão [91].

A determinação do parâmetro n_{H_2O} é feita utilizando a expressão representada pela Equação 14 [91,97], em que os valores de τ_{exp} e τ_{rad} devem ser empregados em unidades de milissegundos. Essa equação foi proposta por Dias e colaboradores [108] a partir da adequação de uma fórmula similar proposta por Supkowski e Horrocks [109], que só era empregada para a determinação de n_{H_2O} em compostos dispersos em soluções aquosas.

$$n_{H_2O} = 1,11 \left(\frac{1}{\tau_{exp}} - \frac{1}{\tau_{rad}} - 0,31 \right) \quad (\text{Eq. 14})$$

- Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2, Ω_4 e Ω_6)

De acordo com Dutra e Freire [110], Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ ou 6) descrevem a interação entre um cátion de elementos da série dos lantanídeos e os ligantes presentes em sua esfera de coordenação. Estes parâmetros são calculados com base na Teoria de Judd-Ofelt [111,112], segundo a qual o íon central é afetado pelos átomos que compõem a sua vizinhança por meio de um campo elétrico estático, também referido como campo cristalino ou campo ligante. A teoria mencionada, em resumo, denota que a interação entre o íon lantanídeo e sua vizinhança depende apenas da primeira esfera de coordenação e, para o caso dos íons Eu^{3+} tem-se que $\lambda = J$ [93,104].

Os parâmetros Ω_2 e Ω_4 são mais comumente obtidos por meio dos espectros de emissão que o Ω_6 , devido ao fato de a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ ocorrer na região do infravermelho do espectro eletromagnético, onde a maioria dos espectrofluorímetros não é capaz de detectá-la. Sendo assim, o parâmetro Ω_6 fica geralmente restrito aos trabalhos em que os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt são obtidos a partir de ajustes do espectro de absorção, como no caso de Driesen e colaboradores [113]. No presente trabalho, o cálculo de Ω_2 e Ω_4 foi feito utilizando a Equação 15 [91].

$$\Omega_\lambda = \frac{3h}{64\pi^4 e^2 \bar{\nu}_{0 \rightarrow J}^3} \cdot \frac{9}{n(n^2+2)^2} \cdot \frac{1}{\langle ^5D_0 || U^{(\lambda)} || ^7F_J \rangle^2} \cdot A_{0 \rightarrow J} \quad (\text{Eq. 15})$$

em que: h = Constante de Planck ($h = 6,6260 \cdot 10^{-27} \text{ g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

π = Constante Matemática ($\pi = 3,1417$)

e = Carga Elementar ($e = 4,8032 \cdot 10^{-10} \text{ g}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1}$)

$\bar{\nu}_{0 \rightarrow J}$ = Energia do Baricentro da Transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ em números de onda (cm^{-1})

n = Índice de Refração da Amostra (\cong Índice de Refração da Matriz)

$\langle {}^5D_0 || U^{(\lambda)} || {}^7F_J \rangle^2$ = Elemento de Matriz Reduzida Referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$

$A_{0 \rightarrow J}$ = Taxa de Emissão Radiativa da Transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$

Ao considerar a diversidade de estruturas e propriedades exibidas pelos materiais híbridos e levando em conta as propriedades espectroscópicas peculiares dos íons Ln^{3+} , pode-se dizer que materiais híbridos dopados com íons Ln^{3+} constituem sistemas promissores visando aplicações fotônicas. Por esta razão, segue na próxima seção a apresentação e discussão de alguns trabalhos envolvendo materiais híbridos dopados com compostos de lantanídeos.

1.5 – Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos dopados com Lantanídeos

A grande amplitude do universo de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, juntamente com as diversidades estrutural, morfológica e de propriedades que podem ser exibidas por esses materiais tem chamado a atenção de pesquisadores ao redor do mundo para o uso destes como matrizes para compostos contendo lantanídeos. Sobretudo nas duas últimas décadas as pesquisas neste ramo cresceram muito, o que pode ser atestado pela publicação de 4 artigos “*Review*” em periódicos renomados, nos últimos 7 anos, dedicados exclusivamente aos materiais híbridos orgânico-inorgânicos dopados com lantanídeos [88,91,114,115].

Na subseção 2.5.1 é apresentado um levantamento bibliográfico sobre o que de mais importante foi localizado na literatura à respeito de materiais híbridos dopados com compostos contendo lantanídeos. A fim de restringir a bibliografia consultada aos materiais híbridos do tipo siloxano-metacrilato preparados pelo PSG, segue na subseção 2.5.2 um levantamento dos trabalhos já publicados que envolvem este tipo de material. Neste contexto, os diferentes tipos de análises e abordagens que

contribuíram direta ou indiretamente para o estudo apresentado no presente trabalho seguem apresentadas.

1.5.1 – Materiais Híbridos dopados com Lantanídeos

Os mais diversos tipos de materiais híbridos orgânico-inorgânicos são apresentados na literatura como possíveis matrizes para compostos contendo lantanídeos. Dentre estes, pode-se destacar: ORMOSIL's ligados a cadeias poliméricas, materiais preparados puramente a partir de ORMOSIL's e polímeros aos quais foram adicionados compostos inorgânicos. Por uma questão de grau de similaridade com o estudo aqui apresentado, este levantamento se aterá ao primeiro grupo.

Ribeiro e colaboradores [116] estudaram as propriedades luminescentes de um nanocompósito formado por sílica e pelo polímero polietilenoglicol ($\text{SiO}_2\text{-PEG}$) dopados com íons Eu^{3+} em diferentes concentrações pelo processo sol-gel. Em um primeiro momento da discussão, os autores comparam o espectro de emissão do “sol” formado logo após o preparo do nanocompósito $\text{SiO}_2\text{-PEG}$ com o de uma amostra seca. Os autores atribuem os diferentes perfis espectrais observados a diferentes ambientes de coordenação rodeando os íons Eu^{3+} presentes na estrutura. Foi observado um ambiente com muitas moléculas de H_2O no “sol” (caracterizado pela relação de intensidades das banda das transições $0 \rightarrow 1$ e $0 \rightarrow 2$, além do tempo de vida similar ao observado para soluções aquosas de íons Eu^{3+}) e a ocupação de sítios com menor grau de simetria por meio da retirada de moléculas de água e interação dos íons Eu^{3+} com a estrutura híbrida na amostra seca (observação feita por meio da diminuição da relação de intensidades supracitada e do aumento do tempo de vida do estado excitado) [116].

Quando analisada a influência da concentração de dopante sobre as características de emissão dos diferentes nanocompósitos dopados, Ribeiro e colaboradores [116] notaram que o aumento desse parâmetro faz com que os espectros de emissão se tornem mais estruturados, ou seja, tornem-se menos parecidos com espectros de íons Eu^{3+} em matrizes vítreas. Desta forma, os autores pressupõe que os cátions de lantanídeos deixam de ser distribuídos estatisticamente na matriz para formar algum tipo de composto envolvendo o perclorato de európio (EuClO_4) e o PEG. Ao mesmo tempo foi possível notar que o aumento da

concentração de íons Eu^{3+} fazia com que houve aumento das taxas de emissão não-radiativa, fato este reforçado pelo comportamento dos valores de tempo de vida observados para estas amostras [116].

Estudo mais detalhado acerca da coordenação de íons Eu^{3+} em uma matriz de nanocompósito SiO_2 -PEG foi realizado por Molina e colaboradores [117] por meio das técnicas de EXAFS, SAXS e espectroscopia de luminescência. Esta técnica mostrou, por meio de espectros de emissão, a presença de todas as transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 4$) e a tendência de diminuição da relação de intensidade das transições $0 \rightarrow 2$ e $0 \rightarrow 1$, além do decréscimo do tempo de vida do estado excitado, à medida que há aumento da concentração de íons Eu^{3+} , o que está em pleno acordo com os resultados apresentados por Ribeiro e colaboradores [116]. Os autores afirmam que esse comportamento indica que os decaimentos a partir do estado emissor ocorridos por meios não-radiativos tornam-se mais importantes para maiores concentrações de íons lantanídeos no sistema.

Por sua vez, o ajuste realizado com os resultados de EXAFS demonstraram uma diminuição do número de átomos de oxigênio como primeiros vizinhos dos íons Eu^{3+} à medida que a concentração destes aumenta. No entanto, para que uma avaliação mais conclusiva destes resultados fosse realizada, os autores afirmam que faz-se necessária a realização de estudos sistemáticos visando distinguir os átomos originários de carbonilas, de grupos ureia ou de grupos éter. Já as curvas de SAXS demonstraram uma leve diminuição da distância de correlação entre os “clusters” de silício com o aumento da concentração de dopante, de modo que os autores associam essa tendência com uma contração da estrutura polimérica causada pelo número crescente de ligações entre essa estrutura e íons Eu^{3+} . Análises mais refinadas das curvas mostraram a diminuição do contraste da densidade eletrônica entre a fase polimérica e fase silicosa dos nanocompósitos nas amostras com maiores quantidades de íons Eu^{3+} , de forma que Molina e colaboradores [117] supõem a coordenação preferencial do dopante aos oxigênios de grupos do tipo éter, no entanto, a presença de ligações com grupos carbonila não pode ser descartada.

1.5.2 – Materiais Híbridos SiO₂–PMMA preparados pelo PSG e dopados com Lantanídeos

Apesar da possibilidade de controlar as características estruturais e a aplicabilidade dos materiais híbridos SiO₂–PMMA a partir do ajuste dos parâmetros de síntese do PSG (demonstrada na Seção 2.3), e das propriedades luminescentes particulares dos compostos contendo lantanídeos (apresentadas na Seção 2.4), a combinação destas visando a produção de materiais híbridos luminescentes Ln³⁺: SiO₂–PMMA não é recorrente no que se conhece da literatura.

Quanto aos trabalhos conhecidos, o primeiro a ser publicado foi o de Fan e colaboradores [79] em 1997, no qual os autores estudaram um material híbrido preparado a partir dos precursores TEOS, GPTMS e MMA dopado com complexos de térbio (Tb) com o ligante ácido sulfossalicílico (H₃SSA). Deve-se destacar como um ponto importante deste trabalho a formação *in situ* do complexo, ou seja, são adicionados um sal de Tb e o ligante H₃SSA durante a síntese da matriz híbrida para que ocorram as reações de complexação e o composto TbSSA seja formado. É possível comprovar a formação do sal complexo a partir do espectro de excitação das amostras, em que os autores observaram uma banda na região de absorção característica do ligante SSA, sendo este um indicativo da ocorrência de processos de transferência de energia do ligante para o centro metálico Tb³⁺, o que só seria possível com a ocorrência da coordenação. Como era de se esperar, a amostra preparada exibiu luminescência com maior intensidade que o cloreto de térbio (III) (TbCl₃), o que é plausível considerando a formação do sal complexo e a maior eficiência de absorção de radiação propiciada pela presença do ligante orgânico. Nas amostras gelificadas, os autores acreditam que as moléculas dos complexos encontram-se nos poros da “rede” de sílica e, em uma amostra dopada com o TbCl₃, pôde-se observar grande aumento da interação entre os íons Tb³⁺ e a matriz à medida que a gelificação ocorre. Esta observação está provavelmente associada à liberação de moléculas de solvente coordenadas aos íons lantanídeos, possibilitando o estabelecimento de mais ligações Tb-matriz, entretanto isto não fica claro no trabalho [79].

Um ano após a publicação do primeiro trabalho, Fan, Wang e Wang [80] divulgaram um novo estudo com o material utilizado no trabalho anterior, em que são avaliados os efeitos causados por variações na concentração do complexo, além da

estabilidade térmica e da fotoestabilidade quando formado na matriz híbrida. À respeito da concentração, foi mostrado que a maior intensidade de luminescência é alcançada quando a dopagem é feita na proporção de 1% em massa, tendo sido mostrado que nas demais amostras ocorrem processos de supressão de luminescência que diminuíram a intensidade das emissões observadas. Do ponto de vista dos tratamentos térmicos, os autores observaram diminuição da luminescência característica das amostras em função do aumento da temperatura a que elas são submetidas, o que foi atribuído à decomposição do complexo TbSSA ocorrida a partir de 150 °C. Este é um resultado coerente se levada em consideração a baixa estabilidade térmica apresentada por complexos devido à natureza orgânica de seus grupos ligantes, os quais são os responsáveis pela absorção da radiação UV para posterior transferência para o íon lantanídeo por meio do chamado efeito antena. Com a decomposição dos ligantes, os processos de absorção e transferência de energia são prejudicados, o que reflete diretamente na luminescência das amostras. Já quando a fotoestabilidade foi o fator analisado, os autores observaram uma proteção eficiente promovida pelo material híbrido, cujas estruturas protegeram o complexo que havia sido mantido sob irradiação de lâmpada UV por 720 hs [80].

Este trabalho abre um importante precedente para a aplicação dos materiais híbridos siloxano-metacrilato como matrizes para proteção de complexos de lantanídeos, os quais geralmente apresentam baixa fotoestabilidade frente à radiação UV, como nos casos dos complexos com ligantes beta-dicetonas. Dessa forma, infere-se a possibilidade de obtenção de um material híbrido siloxano-metacrilato luminescente que alie a alta eficiência de emissão dos complexos com ligantes beta-dicetonas e a fotoestabilidade característica da matriz híbrida.

Qiang e Wang [118], em 2001, estudaram os efeitos da síntese *in situ* de um complexo com Eu^{3+} como centro metálico e ligantes tenoiltrifluoroacetato (TTA) e óxido de trifenilfosfina (TPPO), em uma matriz híbrida preparada a partir dos precursores TEOS, GPTMS e MMA. É possível observar a formação de um complexo com o Eu^{3+} no material obtido e tratado a 100 °C, o que é indicado pela grande elevação da intensidade de emissão da amostra quando excitada em comprimentos de onda de absorções características dos ligantes. Isto indica que, assim como no trabalho de Fan [79], as reações de complexação ocorreram de modo que a absorção de radiação UV por parte das moléculas dos ligantes resultam em transferência de energia para o centro metálico que emite sua luminescência característica. Os autores

também obtiveram espectros de alta resolução para as amostras preparadas e para o complexo com fórmula $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ já certificada a partir de medidas em temperaturas criogênicas utilizando um laser como fonte de excitação. A partir da comparação dos resultados, Qian e Wang observaram bom nível de concordância entre os espectros obtidos, uma vez que em ambos os casos foi possível distinguir 1, 3 e 5 componentes Stark para as transições $0 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow 1$ e $0 \rightarrow 2$, respectivamente, tendo as posições de cada componente apresentado também boa coincidência. Pôde-se então inferir que, em ambos os casos, os íons Eu^{3+} estavam ocupando sítios de baixa simetria, uma vez que as transições apresentavam o número máximo possível de componentes Stark resolvidas. Além disso, a semelhança no posicionamento dos níveis desdobrados indica que os ligantes coordenados aos íons lantanídeos são, no mínimo, muito parecidos, de modo que os autores chegaram à conclusão que o complexo preparado *in situ* é o $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ [118].

Já em 2003, Bian e colaboradores [105] sintetizaram um material híbrido luminescente a partir da adição de um sal complexo, formado pelo centro metálico Eu^{3+} com um ligante derivado da piridina, a uma matriz formada a partir das reações de hidrólise e condensação do TEOS na presença de cadeias de PMMA. O estudo realizado com esse material demonstrou a existência de bom nível de compatibilidade entre o sistema e o complexo, uma vez que os espectros de fotoluminescência do material tanto em solução de dimetilformamida (DMF) quanto no sólido formado após a gelificação apresentaram as transições características dos íons Eu^{3+} . Por outro lado, comportamentos distintos em termos de efeitos de concentração são observados nas análises com as amostras sólidas e com a solução de DMF. Na primeira, a adição de maiores quantidades do complexo resulta em aumento da intensidade de luminescência observada, enquanto que na segunda observa-se a diminuição da intensidade à medida que a concentração de complexo é aumentada. Os autores atribuem este comportamento do material híbrido em solução de DMF a processos de supressão de luminescência promovidos pela transferência de energia entre íons Eu^{3+} , o que não é observado na amostra gelificada. Com o objetivo de elucidar melhor as razões para os processos de supressão não ocorrerem na amostra gelificada, esta foi comparada com o polímero PMMA dopado com o mesmo complexo, nas mesmas concentrações. Os resultados mostraram que a tendência de aumento da intensidade de luminescência só ocorre na amostra em que as estruturas de SiO_2 estavam presentes, de forma que os autores inferiram que estas eram as responsáveis pela

melhor dispersão das moléculas do complexo. Desse modo, Bian e colaboradores concluíram que a “rede” de sílica é capaz, de certa forma, de aprisionar as moléculas do complexo e, assim, evitar a formação de aglomerados (“clusters”) que favoreceriam a transferência de energia entre os centros emissores [105].

Yan [119], em 2003, também avaliou as propriedades luminescentes conferidas pelo complexo $Tb(acac)_3.phen$ ($acac$ = acetil acetato e $phen$ = fenantrolina) a materiais híbridos siloxano-metacrilato formados por sílica e MMA ou sílica e EMA (Metacrilato de Etila), além de comparar as propriedades luminescentes exibidas por esses materiais híbridos como a de seus respectivos polímeros puros. Esta comparação apresentou resultados muito similares aos de Bian e colaboradores [105], tendo sido observados efeitos de supressão de luminescência nas matrizes puramente poliméricas com concentrações superiores a 1 % em massa do complexo. Já nas matrizes de materiais híbridos, em todo o intervalo de concentrações estudadas 0,5 a 5 %, o aumento da concentração do complexo ocasiona elevação da intensidade da luminescência, o que reafirma a hipótese formulada por Bian e colaboradores [105] e fortalece a ideia de que a presença de uma “rede” de sílica nas amostras aprisiona moléculas de complexos e evita a formação de “clusters”. Yan também avaliou a influência da composição dos materiais híbridos sobre a luminescência destes, de modo que a composição ideal apresentou 75 % em massa de sílica tanto para o sistemas composto por PMMA quando para o com PEMA. O autor atribui a variação da luminescência das amostras às diferenças das estruturas formadas nas amostras com diferentes composições, no entanto, estudos mais detalhados para elucidar melhor essas variações estruturais não foram realizados. De maneira geral, foi mostrado que as matrizes em estudo eram promissoras, já que sua utilização fez com que houvesse aumento da intensidade de emissão por unidade de fórmula do complexo, indicando aumento da eficiência dos processos que resultam na emissão de luminescência. Ao mesmo tempo, não são notadas diferenças consideráveis entre as emissões dos híbridos formados com os monômeros MMA e EMA, o que já poderia ser esperado tendo em vista a grande similaridade entre as estruturas dos monômeros, cuja única diferença é a substituição de um grupo metil no MMA por um grupo etil no EMA [119].

Por fim, o trabalho de Huang e colaboradores [120], publicado em 2011, buscou o desenvolvimento de materiais adequados para aplicações que envolvam alta performance de emissão de luminescência por meio do aprisionamento de um

complexo de Eu^{3+} em materiais híbridos constituídos por sílica e três polímeros, dentre os quais se encontra o PMMA. Os autores analisaram por fotoluminescência as amostras tanto do complexo ligado à sílica quanto do complexo ligado aos materiais híbridos constituídos pela sílica e pelos polímeros, de modo que os resultados deixaram clara a evolução das propriedades luminescentes das amostras a partir da adição dos polímeros. Os parâmetros q e τ_{exp} , além da eficiência da emissão por unidade de massa são aumentados com a presença do polímero na amostra, o que pode estar diretamente associado à coordenação do complexo à parte polimérica do híbrido em detrimento aos grupos Si–OH e suas hidroxilas que provocam supressão da luminescência. A hipótese de existência de transferência de energia adicional dos polímeros para os íons Eu^{3+} também é levantada e apresenta boa coerência com os resultados experimentais obtidos. No entanto, assim como no trabalho de Yan [119], não são observadas diferenças significativas entre os híbridos formados por diferentes polímeros, o que neste caso está provavelmente associado ao baixo nível de interação entre as fases orgânica e inorgânica, uma vez que o material híbrido estudado pode ser enquadrado na Classe I.

Um fator observado por meio da análise dos trabalhos mostrados nessa seção e que deve ser salientado diz respeito à influência exercida pelo efeito sinérgico oriundo da combinação das fases orgânica e inorgânica sobre a luminescência exibida pelos diferentes compostos de lantanídeos utilizados como dopantes. Quando nos estudos de Bian e colaboradores [105] e Yan [119] comparou-se as propriedades luminescentes de polímeros puros com seus respectivos materiais híbridos, observou-se superioridade destes em virtude da “rede” de sílica dispersar e aprisionar os compostos de lantanídeos, minimizando assim os processos de supressão. Já no estudo de Huang e colaboradores [120], a comparação entre a sílica pura e o material híbrido constituído pela sílica e pelo polímero PMMA resultou em propriedades luminescentes melhores no segundo tipo de material. Desta forma, fica comprovado que a otimização da luminescência ocorre com a combinação de fases orgânica e inorgânica, uma vez que cada uma, separadamente, apresenta fatores que dificultam a emissão, os quais podem ser minimizados pela presença do outro tipo de fase.

2 – OBJETIVOS

2.1 – Objetivo Geral

Estudar e estabelecer correlações entre as características estruturais e as propriedades luminescentes de íons Eu^{3+} inseridos em matrizes de nanocompósitos híbridos SiO_2 –PMMA preparados pelo processo sol-gel.

.

2.2 – Objetivos Específicos

- Estudar sistematicamente a influência de diferentes temperaturas de tratamento térmico sobre a estrutura e as propriedades luminescentes de nanocompósitos híbridos $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2$ –PMMA;
- Estudar sistematicamente a influência da concentração de íons Eu^{3+} sobre a estrutura e as propriedades luminescentes de nanocompósitos híbridos $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2$ –PMMA;

3 – METODOLOGIA

No decorrer deste capítulo serão apresentados, em detalhes, os procedimentos experimentais envolvidos nas etapas de síntese e caracterização das amostras preparadas no decorrer do presente trabalho.

3.1 – Síntese das Amostras

3.1.1 – Reagentes e Solventes

Para a síntese das amostras foram empregados os reagentes e solventes que seguem discriminados na Tabela 4.

Tabela 4 – Reagentes e solventes empregados na síntese das amostras estudadas no presente trabalho.

Composto	Fórmula	Sigla	Procedência
Água	H ₂ O	H ₂ O	Destilada
Ácido Clorídrico (P.A.)	HCl	HCl	Isofar
Sal Dissódico de Ácido Etilenodiaminotetracético (P.A.)	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈ Na ₂	EDTA	Dinâmica
Sal Tetrassódico de Alaranjado de Xilenol	C ₃₁ H ₂₈ N ₂ Na ₄ O ₁₃ S	Xilen	Cedido*
Carbonato de Cálcio (P.A.)	CaCO ₃	CaCO ₃	Dinâmica
Etanol (P.A.)	C ₂ H ₆ O	EtOH	Neon
Metacrilato de Metila (99 %)	C ₅ H ₈ O ₂	MMA	Neon
Negro de Eriocromo (P.A.)	C ₂₀ H ₁₂ N ₃ O ₇ SNa	–	Merck
Óxido de Európio (99,99 %)	Eu ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Sigma
Peróxido de Benzoíla (72–77 %)	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	BPO	Vetec
Solução Ácida (H ₂ O/H ₃ O ⁺ – pH 1)	–	–	Preparada**
Tampão Acetato (CH ₃ COOH/CH ₃ COONa – pH 6)	–	–	Preparado**
Tampão Amoniacal (NH ₄ OH/NH ₄ Cl – pH 10)	–	–	Preparado**
3–metacriloxipropiltrimetoxisilano (98 %)	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si	MPTS	Sigma

* – Item Cedido pelo Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut (FFCLRP/USP)

** – Itens preparados pelo autor

Fonte: Autoria própria

3.1.2 – Síntese dos precursores

Nesta subseção será descrito o procedimento experimental utilizado para preparação dos precursores das fases orgânica e inorgânica dos nanocompósitos híbridos SiO₂–PMMA estudados. Foram empregadas condições de síntese similares às utilizadas na preparação dos nanocompósitos híbridos com o objetivo de estudar a nanoestrutura das fases separadamente e elucidar as suas contribuições para a formação do híbrido.

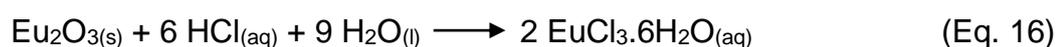
A fase inorgânica foi constituída pelo ORMOSIL MPTS, de forma que sintetizou-se uma amostra colocando 2,0 mL (8,4 mmol) do MPTS em um vidro de síntese e adicionou-se 0,53 mL (29,4 mmol) da solução ácida (H₂O/H₃O⁺) a pH 1. A mistura, de aspecto turvo, foi mantida sob agitação à temperatura ambiente até que demonstrasse aspecto límpido (aproximadamente 5 minutos) e após a homogeneização adicionou-se 0,0684 g (0,2 mmol) de BPO, iniciador de polimerização. Após a adição do BPO manteve-se o sistema sob agitação até que todo o iniciador térmico fosse solubilizado e, então, transferiu-se o conteúdo do vidro de síntese para um “*ependorf*”. Este foi mantido na estufa por 24 horas a 60 °C e, após esse período, um corpo monolítico foi obtido e macerado para que o pó fosse utilizado nas caracterizações.

A fase orgânica foi constituída pelo polímero PMMA, de modo que sintetizou-se uma amostra colocando 0,90 mL (8,4 mmol) do monômero MMA em um vidro de síntese, adicionou-se 0,0684 g (0,21 mmol) de BPO e 1,05 mL (18,0 mmol) de EtOH (solvente utilizado para melhorar a solubilização do BPO no monômero). A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente até que ficasse homogênea (aproximadamente 5 minutos). Após a homogeneização do sistema, o conteúdo do vidro foi transferido para um “*ependorf*”, levado à estufa a 60 °C por 24 horas. Após a obtenção do corpo monolítico, a amostra foi parcialmente macerada e tratada a 60 °C por 3 horas a fim de remover o excesso de solvente presente na estrutura do polímero. Ao fim do tratamento térmico, a amostra foi totalmente macerada e o pó obtido utilizado nas caracterizações.

3.1.3 – Preparo e Padronização da Solução Etanólica de Cloreto de Európio Hexaidratado

Para a dopagem dos nanocompósitos híbridos fez-se necessária a preparação e padronização de uma solução etanólica de Cloreto de Európio Hexaidratado

(EuCl₃.6H₂O). Para tal, partiu-se do Óxido de Európio (Eu₂O₃), tratado a 900 °C por 3 horas a fim de remover gases adsorvidos (CO₂ e umidade de ar) e garantir a ausência de compostos secundários como o Carbonato de Európio (Eu₂(CO₂)₃), que pode ser formado a partir da reação entre o Eu₂O₃ e o CO₂ do ambiente. Em seguida pesou-se 1,78 g (5,0 mmol) de Eu₂O₃ e transferiu-se esta massa para um béquer, ao qual adicionou-se cerca de 10 mL de H₂O e 1,25 mL (15,0 mmol) de HCl concentrado. A solução, inicialmente de aspecto esbranquiçado devido à baixa solubilidade do Eu₂O₃, torna-se límpida após o início do aquecimento. A reação ocorrida segue esquematizada na Equação 16.



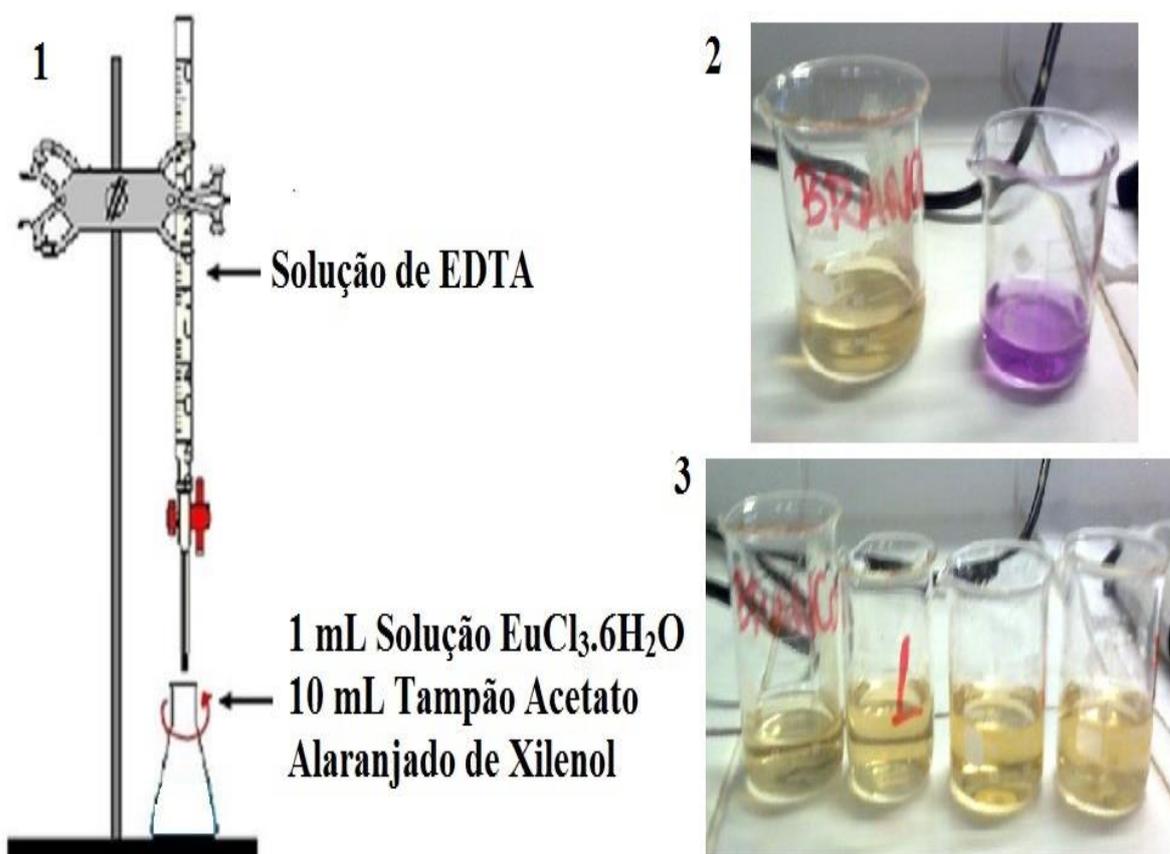
A solução aquosa de EuCl₃.6H₂O obtida apresentava pH muito baixo devido ao ácido utilizado na reação, de forma que aqueceu-se lentamente a solução para evaporar o solvente. Após isto, adicionou-se H₂O destilada. Repetiu-se esse procedimento por diversas vezes até que o pH da solução fosse estabilizado na faixa entre 5 e 6. O processo de secagem foi repetido e, em seguida, EtOH foi adicionado para realizar a troca de solvente. Este procedimento foi repetido 3 vezes a fim de assegurar o sucesso da troca e, conseqüentemente, a obtenção de uma solução etanólica de EuCl₃.6H₂O.

Por meio de cálculos estequiométricos baseados na Equação 17 estimou-se em 0,2 mol/L a concentração molar da solução. Todavia, no intuito de confirmar este valor, procedeu-se a padronização da solução empregando o método da Titulometria de Complexação. Para isto, foram utilizados o EDTA (padrão) como agente complexante e o Xilen (indicador) em um meio tamponado com Tampão Acetato (CH₃COOH/CH₃COONa) a pH 6. Para garantir a acurácia da padronização da solução dopante, preparou-se uma solução de EDTA a 0,02 mol/L e fez-se sua padronização utilizando o CaCO₃ (padrão primário) e o Negro de Eriocromo (indicador), em um meio tamponado com Tampão Amoniacal (NH₄OH/NH₄Cl) a pH 10.

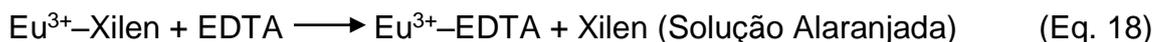
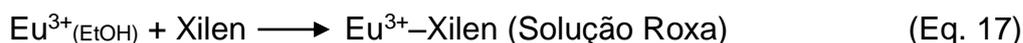
Inicialmente, titulou-se uma solução padrão (solução preparada apenas com o tampão acetato e o indicador) a fim de prever a cor da solução a ser obtida no ponto de viragem. Após conhecer essa coloração, procedeu-se a titulação em triplicata observando as recomendações feitas por Osório e Feitosa [121] em seu trabalho sobre a análise complexométrica de lantanídeos. Na Figura 18 seguem ilustrações

deste procedimento de titulação. A concentração real da solução de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, calculada por meio das reações demonstradas pelas Equações 18 e 19, foi de 0,1996 mol/L.

Figura 18 – Ilustrações do Procedimento de Padronização da solução etanólica de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A: Ilustração do aparato usado na titulação. B: Diferença de cores da solução “Branco” e de uma solução pronta para ser titulada. C: Solução “branco” e as três soluções tituladas.



Fonte: Adaptação de <http://www.notapositiva.com>



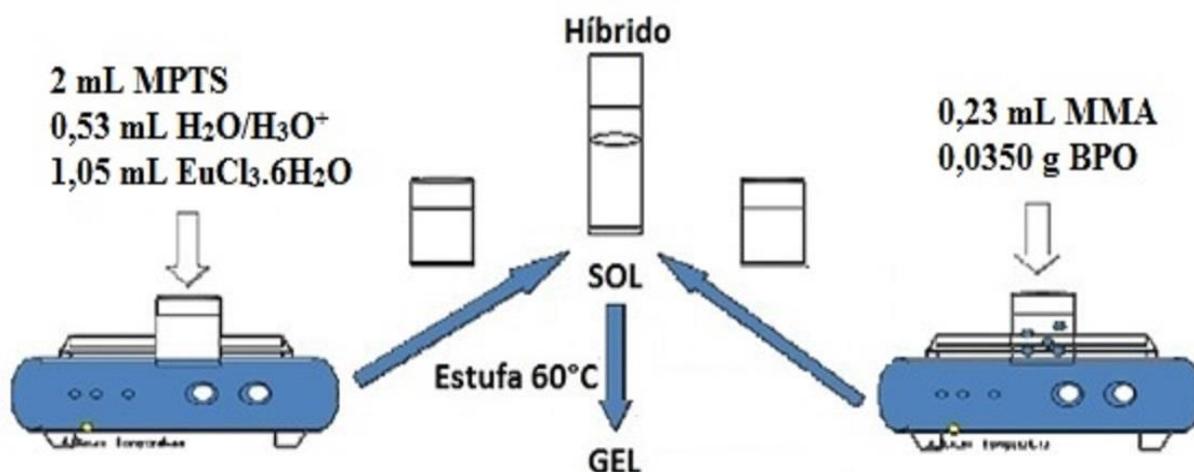
3.1.4 – Síntese dos nanocompósitos híbridos $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$

Nanocompósitos híbridos dopados e não-dopados por íons Eu^{3+} foram preparados para avaliar a influência de diferentes parâmetros (tratamentos térmicos e concentração do dopante) sobre a estrutura e as propriedades luminescentes.

3.1.4.1 – Amostras para Estudo da Influência da Temperatura de Tratamentos Térmicos (TT's)

Para o estudo da influência das temperaturas de TT's, preparou-se 3 amostras do nanocompósito híbrido $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ e as submeteu a diferentes temperaturas. Para a síntese dessas amostras colocou-se em um vidro de síntese 2 mL (8,4 mmol) do precursor inorgânico MPTS e 0,53 mL (29,4 mmol) da solução ácida. A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente até que se tornasse límpida (aproximadamente 5 minutos). Após esse período, adicionou-se 1,05 mL (0,21 mmol) da solução etanólica de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Razão Molar $\text{Eu}^{3+}/\text{MPTS}$ igual a 0,025) e manteve-se a mistura sob agitação. Em outro vidro de síntese, no qual havia sido pesado cerca de 0,0350 g (0,11 mmol) de BPO, adicionou-se 0,23 mL (2,1 mmol) do monômero MMA. Essa mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente até que o BPO fosse dissolvido no monômero (aproximadamente 5 minutos). Após a completa homogeneização de ambas as soluções, juntou-se os conteúdos em um único vidro de síntese e esta nova solução foi mantida sob agitação por 5 minutos. Após este período, transferiu-se o sol híbrido para "ependorfs", os quais foram lacrados com Parafilm® e levados à estufa por 24 horas à temperatura de 60 °C para gelificarem. O procedimento acima descrito segue esquematizado na Figura 19.

Figura 19 – Esquema representativo do procedimento de síntese das amostras de nanocompósitos híbridos $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ preparados pelo PSG.



Fonte: Autoria Própria

Após a gelificação das amostras obteve-se corpos monolíticos sólidos, os quais foram macerados e os pós obtidos submetidos a diferentes temperaturas de TT. A primeira amostra, denotada A0, não foi tratada para ser utilizada como padrão. A segunda amostra foi tratada a 100 °C por 3 horas e denominada A100, enquanto a terceira, tratada a 200 °C por 3 horas, foi nomeada A200.

3.1.4.2 – Amostras para Estudo da Concentração do Dopante

Para o estudo da influência da concentração do dopante, preparou-se 5 amostras: um nanocompósito híbrido SiO₂–PMMA não-dopado e quatro Eu³⁺:SiO₂–PMMA dopados segundo as razões molares Eu³⁺/MPTS 0,01; 0,025; 0,05 e 0,10, as quais resultam, respectivamente, em 1; 2,5; 5 e 10 % de íons Eu³⁺ para cada átomo de Silício.

O procedimento de síntese empregado na preparação das amostras mencionadas foi análogo ao utilizado no estudo da influência das temperaturas de TT (*vide* Tópico 3.1.4.1). A representação feita na Figura 19 é aplicável a este tópico, todavia deve-se destacar que na amostra SiO₂–PMMA substituiu-se o volume de solução etanólica de EuCl₃.6H₂O por EtOH a fim de obter uma amostra não-dopada com efeito de diluição similar ao obtido pelo solvente da solução do dopante na amostra dopada. Para a síntese das amostras com razões Eu³⁺/MPTS 0,01; 0,025; 0,05 e 0,10 fez-se uso de 0,45 mL (0,09 mmol), 1,05 mL (0,21 mmol), 2,1 mL (0,42 mmol) e 4,2 mL (0,84 mmol) da solução etanólica a 0,1996 mol/L de EuCl₃.6H₂O e nomeadas como Eu0; Eu1; Eu2,5; Eu5 e Eu10, respectivamente. Após a obtenção dos corpos monolíticos, as amostras foram maceradas e, os pós obtidos, submetidos a TT à temperatura de 200 °C por 3 horas.

Segue na Tabela 5 um quadro-resumo com a nomenclatura, composição e TT's realizados nas amostras analisadas no presente trabalho.

Tabela 5 – Apresentação resumida da nomenclatura, da composição e dos TT's empregados na síntese das amostras estudadas no presente trabalho.

NOMENCLATURA	MPTS (mmol)	MMA (mmol)	Eu ³⁺ (mmol)	TT
MPTS	8,4	–	–	–
PMMA	–	8,4	–	60 °C / 3 hs
SiO ₂ –PMMA	8,4	8,4	–	150 °C / 3 hs
A0	8,4	2,1	0,21	–
A100	8,4	2,1	0,21	100 °C / 3 hs
A200	8,4	2,1	0,21	200 °C / 3 hs
Eu0	8,4	2,1	–	200 °C / 3 hs
Eu1	8,4	2,1	0,09	200 °C / 3 hs
Eu2,5	8,4	2,1	0,21	200 °C / 3 hs
Eu5	8,4	2,1	0,42	200 °C / 3 hs
Eu10	8,4	2,1	0,84	200 °C / 3 hs

Fonte: Autoria Própria

3.2 – Caracterização das Amostras

3.2.1 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de FTIR foram obtidos no equipamento IR Prestige 21, fabricado pela Shimadzu Corporation, utilizado o método da diluição das amostras em pastilhas de Brometo de Potássio (KBr). Uma pequena quantidade da amostra foi misturada com uma quantidade muito superior de KBr e macerada em um cadinho de ágata até que a mistura se tornasse um pó fino e homogêneo. Esse pó foi então colocado em um suporte e prensado a pelo menos 80 toneladas, obtendo assim uma pastilha fina que foi levada ao equipamento para análise. Utilizou-se o modo de transmitância, com resolução de 2 cm⁻¹ e os espectros foram obtidos após 16 varreduras da região compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹. Estas análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Departamento de Química da UFS em São Cristóvão.

3.2.2 – Termogravimetria (TG)

As análises de TG do pós das amostras foram realizadas no Laboratório de Pesquisa com Materiais Híbridos do Departamento de Química do Campus de Itabaiana da UFS. Utilizou-se uma balança termogravimétrica TGA Q50, fabricada pela TA Instruments, utilizando atmosfera dinâmica de Argônio (Ar) com fluxo de 60 mL/min e taxa de aquecimento de 5 °C/min desde a temperatura ambiente até 800 °C. As amostras foram suportadas em um cadinho de Platina. Como as análises foram realizadas sob atmosfera dinâmica de Ar, os eventos observados são referentes unicamente à decomposição térmica das amostras, uma vez que o gás utilizado é inerte e, como tal, não reage com as amostras ou com os radicais gerados durante o processo de decomposição delas.

O software TA Universal Analysis® foi empregado na obtenção das curvas derivadas da massa em função da temperatura (DTG), as quais foram utilizadas por descrever melhor os eventos térmicos que ocorrem nas amostras. A fim de separar os picos sobrepostos em determinadas regiões das curvas DTG, ajustou-se essas regiões utilizando o software Origin 9®.

3.2.3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do Núcleo de Silício (RMN ²⁹Si)

As análises por RMN ²⁹Si foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista. Um espectrômetro Inova-300, fabricado pela Varian Inc., foi utilizado operando com um campo magnético de 7,05 T (frequência de 300MHz no núcleo de Hidrogênio) e por meio da técnica “*Magic Angle Spinning*” (Rotação em torno do Ângulo Mágico). A frequência de Larmor resultante no núcleo de ²⁹Si foi de 59,59 MHz e os deslocamentos químicos foram referenciados em partes por milhão (ppm) utilizando como padrão uma solução de Tetrametilsilano (TMS) a zero ppm. Os resultados foram obtidos a partir do pó das amostras empregando-se uma sonda com rotor de Zircônia (ZrO₂) com pulso de 101,2 °, período de relaxamento de 150 s e alargamento de linha de 20,0 Hz aplicado após a Transformada de Fourier.

3.2.4 – Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo em Ribeirão Preto e no Laboratório de Terras Raras do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco em Recife. As análises foram conduzidas à temperatura ambiente em espectrofluorímetros Fluorolog FL3–22, fabricado pela Jobin–Yvon, equipado com uma fotomultiplicadora R928 Hamamatsu e uma lâmpada de excitação de Xenônio (Xe) com potência de 450 W. Neste equipamento, as bandas espectrais são selecionadas por monocromadores, cada um com um conjunto de duas fendas motorizadas. O *software* utiliza um detector de Referência (um fotodiodo), que recebe uma fração da luz incidente e permite a padronização do sinal de luminescência em comparação com a intensidade de excitação recebida. Esta padronização de sinal é essencial para corrigir possíveis flutuações devido à variação de intensidade da lâmpada em determinadas regiões do espectro, à flutuações da lâmpada ao longo do tempo e para a aquisição de espectros de excitação.

Para a obtenção de espectros de excitação monitorou-se a transição hipersensível dos íons Eu^{3+} , ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, em 612 nm, enquanto o comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) variava entre 250 e 500 nm. Já para a aquisição dos espectros de emissão, utilizou-se λ_{exc} igual a 280 nm (*vide* Subseção 4.2.2) e observou-se a região do espectro compreendida entre 550 e 720 nm. As curvas de decaimento de emissão do estado emissor ${}^5\text{D}_0$ foram obtidas no mesmo equipamento, utilizando uma lâmpada de Xe pulsada com largura de banda de 3 μs . Diferentes valores de λ_{exc} foram empregados para excitação das amostras, bem como diversos comprimentos de onda de emissão (λ_{emi}) foram monitorados.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo é dedicado à apresentação e discussão dos resultados obtidos durante o desenvolvimento do presente trabalho. Com o intuito de melhorar a organização e dar uma sequência lógica às discussões, subdividiu-se o capítulo em seções, nas quais serão estudados: os precursores empregados na síntese e os nanocompósitos híbridos SiO₂–PMMA, a influência das diferentes temperaturas de TT e a da concentração de dopante.

4.1 – Estudo estrutural dos precursores e da formação de nanocompósitos híbridos SiO₂–PMMA

A partir dos procedimentos de síntese descritos no capítulo anterior obteve-se amostras na forma de corpos monolíticos, os quais foram macerados até a obtenção de pós finos brancos (Figura 20). Os pós foram então analisados através de diferentes técnicas de caracterização e os resultados seguem apresentados nas seções posteriores.

Figura 20 – Imagem de uma das amostras obtida durante o processo de maceração.



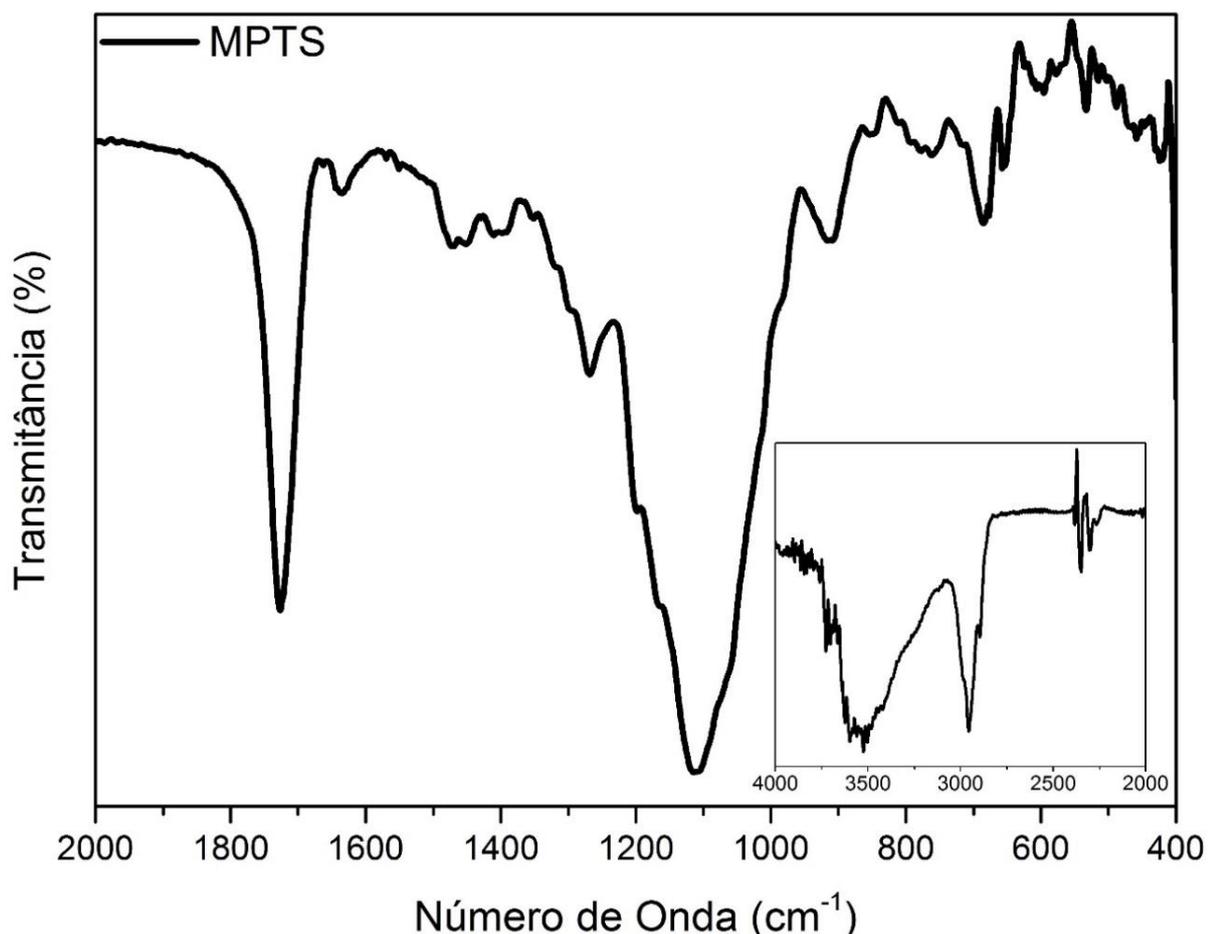
Fonte: Autoria Própria

4.1.1 – Estudo da estrutura dos precursores: fases inorgânica e orgânica (FTIR e TG)

A Figura 21 apresenta o espectro de FTIR de uma amostra de MPTS (fase inorgânica dos nanocompósitos híbridos). Podem ser observados no espectro sinais relativos às vibrações de ligações em grupos de natureza inorgânica e orgânica, uma

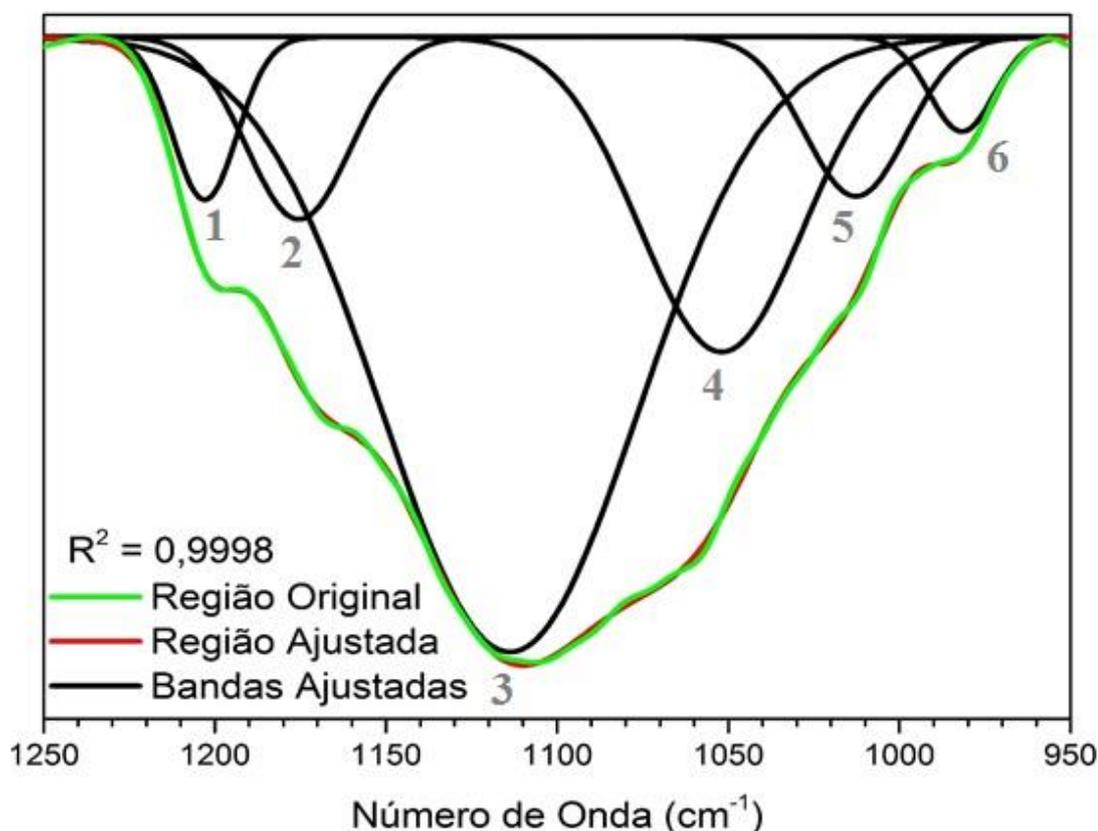
vez que há na amostra cadeias poliméricas (oriundas dos grupos metacrilato presentes na estrutura da molécula de MPTS) e estruturas de silício (formadas a partir das reações de hidrólise e condensação dos grupos alcoxisilano). Em virtude do papel crucial exercido pelas reações de polimerização orgânica no processo de gelificação do MPTS, não foi possível realizar o estudo desse precursor sem que houvesse a formação das cadeias poliméricas. O grupo orgânico presente na molécula de MPTS é mais volumoso que a parte inorgânica (*vide* Figura 9) e, por conseguinte, provoca impedimento estérico que dificulta o processo de reticulação e formação das espécies de silício mais condensadas. Por esta razão, as reações de hidrólise e policondensação das moléculas de MPTS não são capazes de gerar uma rede inorgânica suficientemente condensada para que o sistema alcance o ponto de gel [33,34], de forma que faz-se necessário recorrer à polimerização dos grupos metacrilato para que um corpo monolítico seja obtido.

Figura 21 – Espectro de FTIR da amostra MPTS apresentado na região entre 2000 e 400 cm^{-1} . Destaque: Espectro de FTIR no intervalo compreendido entre 4000 e 2000 cm^{-1} .



Destaca-se no espectro de FTIR da amostra MPTS uma banda larga com mínimo de transmitância (máximo de absorvância) em aproximadamente 1100 cm^{-1} , a qual é comumente atribuída na literatura a estiramentos de ligações Si–O–Si ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$) formadas a partir das reações de hidrólise e condensação das moléculas de MPTS [33,66,122]. A ampla largura da banda e a presença de ombros em toda sua extensão (indicativo da sobreposição de outros sinais ao da componente principal) configuram indícios da formação de várias espécies de silício, o que justifica o caráter amorfo da amostra [33,66]. Realizou-se, utilizando o software Origin 9®, o ajuste da região do espectro entre 1250 e 950 cm^{-1} com o objetivo de atribuir com maior precisão a origem de cada um dos sinais presentes nesta banda [123,124]. O resultado do ajuste segue apresentado na Figura 22, em que são mostradas as bandas ajustadas (linhas pretas), a região do espectro simulada por meio do somatório das bandas (linha vermelha) e a região do espectro original (linha verde). O coeficiente de correlação obtido foi de $0,9998$, o que nos permite inferir que a região simulada representa fidedignamente a original.

Figura 22 – Ajuste da região do espectro de FTIR do MPTS compreendida entre 1250 e 950 cm^{-1} . São apresentadas as bandas ajustadas, a região do espectro obtida por meio da soma das bandas ajustadas e a região do espectro original.



Fonte: Autoria Própria

Como resultado do ajuste, observa-se a presença de 6 bandas, as quais estão numeradas na Figura 22. As bandas 3, 4 e 5, centradas, respectivamente, em 1114, 1052 e 1013 cm^{-1} são referentes às vibrações de ligações Si–O–Si nas diferentes estruturas formadas pela policondensação das moléculas de MPTS. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Sassi, Bureau e Bakkali [33] que observaram bandas em regiões muito próximas às atribuídas na Figura 21 para um gel de MPTS estudado. Desta forma, pode-se associar a banda número 4 a estruturas T_4 (formadas por 4 átomos de silício tricondensados), a banda número 5 a estruturas T_3 (formadas por 3 átomos de silício tricondensados) e a banda número 3 a estruturas mais complexas, $T_7(\text{OH})_3$ e $T_8(\text{OH})_2$ (formadas por “clusters” de átomos de silício dicondensados e tricondensados) [33]. Já as demais bandas dessa região, de números 1, 2, e 6, centradas em 1203, 1175, e 982 cm^{-1} , podem ser atribuídas a diferentes tipos de vibrações de ligações Si–O em grupos Si–O–C e Si–OH [37,125].

A presença de bandas relativas a grupos Si–O–C demonstra que há, na amostra, moléculas de MPTS não hidrolisadas, uma vez que estas são as únicas que podem apresentar tais grupos. Por sua vez, a presença de bandas relacionadas a vibrações de grupos silanol (Si–OH), notadas em 3706 e 982 cm^{-1} [122,125], mostram que as reações de policondensação, assim como as de hidrólise, não são completadas. O fato das reações de hidrólise e policondensação não ocorrerem completamente pode ser atribuído à forte concorrência existente entre estas e as reações de polimerização orgânica que ocorrem no material, fazendo com que seja muito difícil atingir altos níveis de conversão em todas essas reações [125]. Estas mesmas observações já foram reportadas em diversos trabalhos disponíveis na literatura [33,34,66,125], de modo que é possível considerar a forte concorrência entre os diferentes tipos de reações como uma característica intrínseca a materiais análogos aos estudados no presente trabalho. Além dos sinais já atribuídos, a fase inorgânica da amostra MPTS está representada no espectro por bandas em 1319 cm^{-1} ($\delta_{\text{Si-CH}_2^-}$), 915 cm^{-1} ($\delta_{\text{Si-O-C}}$), 847 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-C}}$), 533 cm^{-1} ($\delta_{\text{Si-O-Si}}$) e 461 cm^{-1} ($\delta_{\text{O-Si-O}}$) [33,66,97,125].

Dentre os sinais relacionados com a fase orgânica do MPTS, destacam-se as bandas em 1725 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), em 1269 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$) e em 1638 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$). Ao contrário do observado em outros trabalhos com MPTS [36,37], a banda intensa em 1725 cm^{-1} , referente a estiramentos da ligação C=O em grupos carbonila livre (isentos de ligações de hidrogênio), apresenta-se sem desdobramentos. Este resultado aponta para a inexistência ou para baixo nível de interação entre as carbonilas da fase

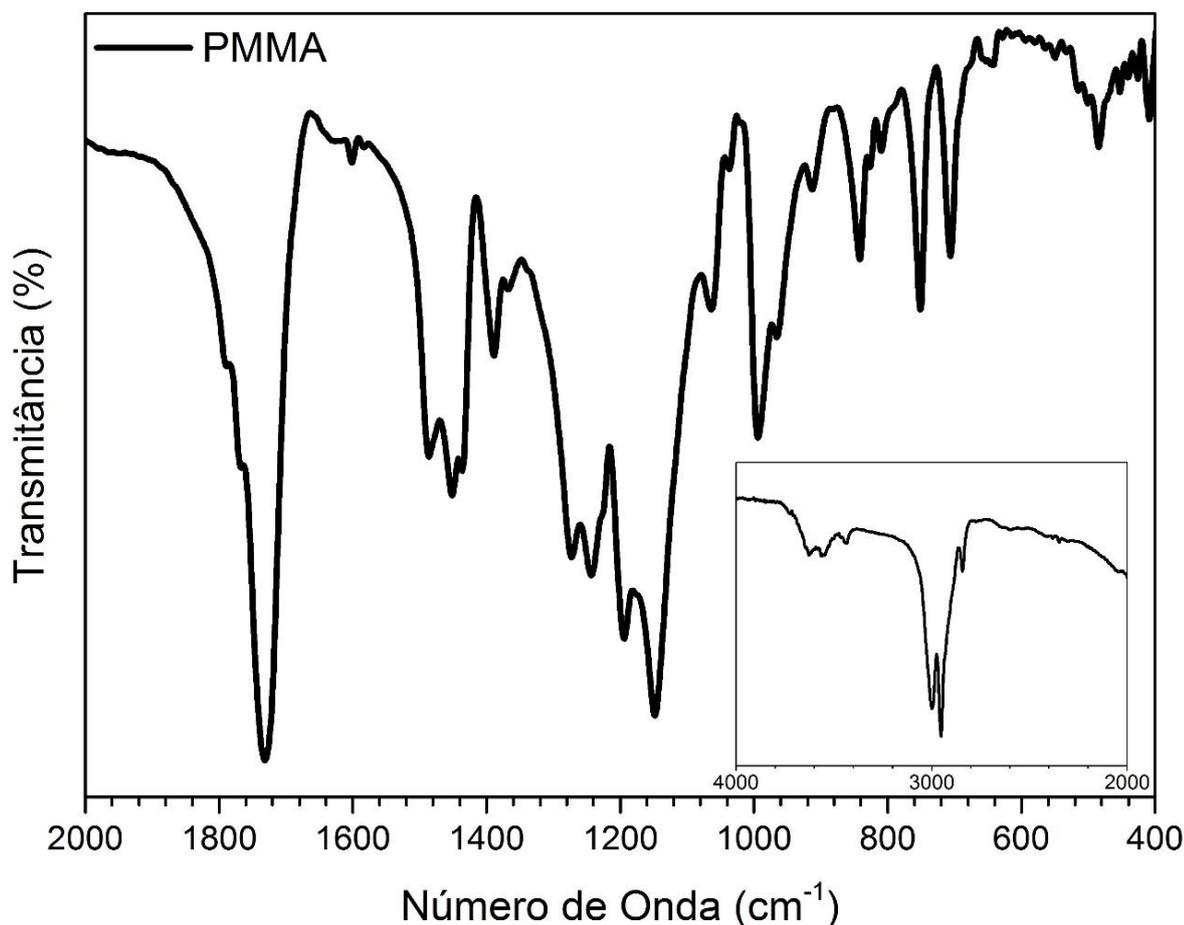
orgânica do material e os grupos silanol da fase inorgânica, uma vez que o estiramento de ligações C=O com diferentes graus de ligações de hidrogênio aparece na forma de ombros em aproximadamente 1710 e 1700 cm^{-1} [36,37]. Por sua vez, a banda em 1638 cm^{-1} , relacionada com o estiramento de ligações duplas entre carbonos, indica a presença de moléculas de MPTS não-polimerizadas, o que é factível levando em consideração a concorrência entre as reações envolvidas no sistema e o grau de polimerização usualmente atingido quando utiliza-se a polimerização por via radicalar [34,66].

Além das bandas já mencionadas, o espectro do MPTS apresenta sinais em 2985 cm^{-1} ($\nu_{\text{CH}_2/\text{CH}_3}$), 2955 cm^{-1} (ν_{CH}), 2896 cm^{-1} (ν_{CH_2}), 1472 cm^{-1} (δ_{CH_3}), 1400 cm^{-1} (δ_{CH_3}), 1452 cm^{-1} (σ_{CH_2}) e 1353 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}}$) [125-127], os quais são compatíveis com a estrutura da cadeia orgânica presente na molécula do precursor. Desta forma, estas bandas reafirmam a ocorrência da polimerização e corroboram a formação de cadeias poliméricas na estrutura da amostra. Por fim, a larga banda localizada em 3526 cm^{-1} é decorrente de vibrações em moléculas de água adsorvidas na amostra e/ou na pastilha de KBr utilizada na análise.

Na Figura 23, segue apresentado o espectro de FTIR da amostra PMMA (fase orgânica dos nanocompósitos híbridos). É possível observar no espectro da amostra, as bandas características de polímeros derivados de monômeros metacrílicos: a banda estreita e intensa em aproximadamente 1735 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ de grupos ésteres) e as 4 bandas associadas à diferentes tipos de vibrações da ligação C–O em grupos éster, em aproximadamente 1150, 1190, 1235 e 1265 cm^{-1} [128].

Pode-se ainda notar a presença de sinais em 3000 cm^{-1} ($\nu_{\text{CH}_2/\text{CH}_3}$), 2953 cm^{-1} (ν_{CH_3}), 2890 cm^{-1} (ν_{CH_3}), 2842 cm^{-1} (ν_{CH_2}), 1790 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1768 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1634 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1602 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{C}_{arom}}$), 1487 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{C}_{arom}}$), 1451 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{CH}_3}$), 1389 cm^{-1} (δ_{CH_3}), 1368 cm^{-1} ($\nu_{\text{O}-\text{CH}_3}$), 1064 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$), 1036 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$), 994 cm^{-1} ($\nu_{\text{RHC}=\text{CH}_2}$), 965 cm^{-1} ($\nu_{\text{RHC}=\text{CHR}_2}$), 841 cm^{-1} ($\nu_{\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3}$), 750 cm^{-1} ($\rho_{\text{CH}_2/\text{CH}_3}$) e 650 cm^{-1} ($\nu_{\text{CH}(\text{RHC}=\text{CHR})}$) [40,125,126,128-131]. Todas essas bandas são referentes aos diferentes modos de vibração das ligações presentes nas cadeias do PMMA e, portanto, confirmam a formação das cadeias poliméricas.

Figura 23 – Espectro de FTIR da amostra PMMA apresentado na região entre 2000 e 400 cm^{-1} . Destaque: Espectro de FTIR no intervalo compreendido entre 4000 e 2000 cm^{-1} .



Fonte: Autoria Própria

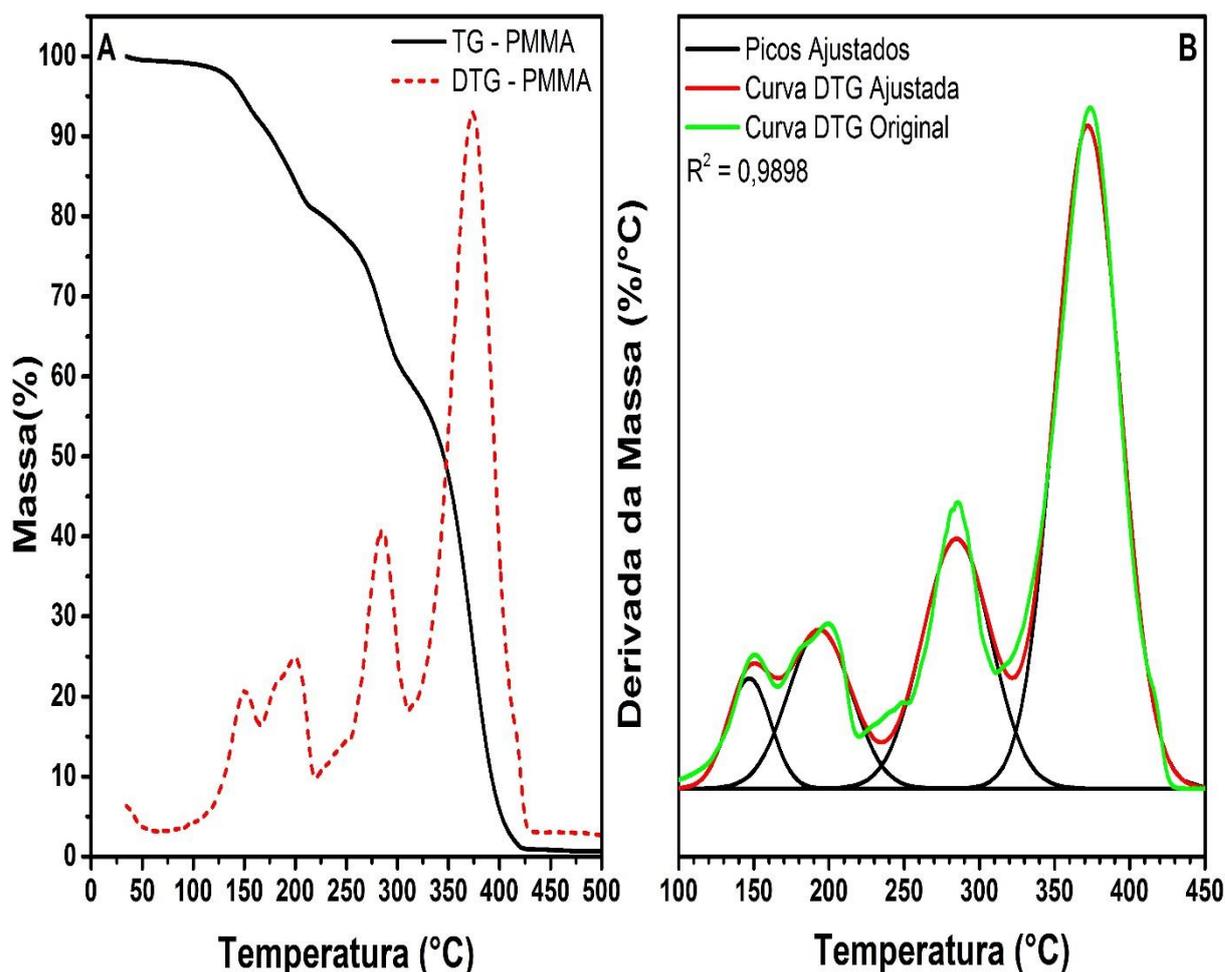
Por outro lado, a presença da banda em 1634 cm^{-1} , relativa à vibração de ligações C=C, indica que as amostras não foram polimerizadas por completo, o que era esperado tendo em vista o rendimento médio alcançado por reações de polimerização radicalar, que, de acordo com Sassi, Bureau e Bakkali [33], é de 70%. Outro fato a se destacar é a formação de estruturas de anidridos, observada pela presença de ombros em 1790 e 1768 cm^{-1} referentes a diferentes estiramentos de ligações C=O desses grupos funcionais [131]. De acordo com Martínez e colaboradores [131] a formação de grupos anidrido é comum em polímeros formados a partir de ácido acrílico (AA), ácido metacrílico (MAA) e/ou MMA.

Na sequência da caracterização estrutural do precursor orgânico, realizou-se a avaliação do comportamento térmico da amostra a partir de medidas de TG. As curvas TG (linhas contínuas em preto) e DTG (linhas tracejadas em vermelho) da amostra PMMA seguem apresentadas na Figura 24A. O mecanismo de degradação térmica

do PMMA já foi extensivamente estudado na literatura [132-137] e diferentes variáveis foram analisadas nos diversos trabalhos publicados, de modo que as etapas envolvidas no processo de decomposição desse polímero podem ser consideradas bem estabelecidas.

A curva TG da amostra PMMA demonstra a existência de uma série de eventos térmicos, no entanto, estes ficam mais claros com a análise das curvas DTG. No intervalo entre a temperatura de início da análise e aproximadamente 80 °C podem ser notadas pequenas perdas de massa características da remoção de moléculas de solventes remanescentes do processo de síntese adsorvidas na amostra e/ou da dessorção de gases fisorvidos. A partir de 80 °C, observa-se uma pequena região de estabilidade térmica, representadas por patamares nas curvas TG e DTG, até temperaturas próximas a 100 °C. Têm-se então início uma série de eventos térmicos que se estendem até 450 °C e culminam na total decomposição da amostra.

Figura 24 – A: Curvas TG e DTG da amostra PMMA apresentadas nos intervalo de temperaturas entre a ambiente e 500 °C. B: Ajuste dos picos sobrepostos na região entre 100 e 450 °C da curva DTG.



Fonte: Autoria Própria

Por conta da sobreposição dos picos correspondentes a cada evento e no intuito de realizar uma análise mais precisa a respeito dos eventos concorrentes, procedeu-se o ajuste da curva DTG da amostra e o resultado é apresentado na Figura 24B. Este é um procedimento amplamente realizado na literatura especializada em técnicas termoanalíticas, que confere maior confiabilidade aos resultados obtidos [131,138-141] e permite, por meio da aplicação da Equação 19, calcular o percentual real de massa decomposta ($\%M_D$) em cada evento térmico. Os resultados obtidos utilizando esse cálculo, juntamente com os intervalos de temperatura nos quais os eventos térmicos ocorrem ($T_i \rightarrow T_f$), a temperatura em que a taxa de decomposição de massa é máxima ($T_{m\acute{a}x}$) e a atribuição dada a cada evento, seguem apresentados na Tabela 6.

$$\%M_{D_x} = \frac{S_x}{S_{tot}} \quad (\text{Eq. 19})$$

em que: $\%M_{D_x}$ = percentual real de massa decomposta pelo evento térmico x

S_x = área sob o pico da curva DTG referente ao evento térmico S_x

S_{tot} = área total sob a curva DTG

Tabela 6 – $T_i \rightarrow T_f$, $T_{m\acute{a}x}$, $\%M_D$ e Atribuição dos eventos térmicos da amostra PMMA. Os parâmetros apresentados foram obtidos por meio do ajuste da curva DTG e análise da área sob cada pico.

		PMMA	Atribuição
1º Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	Até 78 °C	Moléculas de Solventes/Gases Adsorvidos
	$T_{m\acute{a}x}$	35 °C	
	$\%M_D$	0,7 %	
2º Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	100–194 °C	Monômeros Não–Polimerizados
	$T_{m\acute{a}x}$	147 °C	
	$\%M_D$	6,2 %	
3º Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	129–264 °C	Despolimerização “Cabeça-Cabeça”
	$T_{m\acute{a}x}$	194 °C	
	$\%M_D$	13,3 %	
4º Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	208–364 °C	Despolimerização “Cadeias Vinil Terminais”
	$T_{m\acute{a}x}$	285 °C	
	$\%M_D$	22,8 %	
5º Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	295–450°C	Despolimerização “Cabeça-Cauda”
	$T_{m\acute{a}x}$	372 °C	
	$\%M_D$	57,0 %	

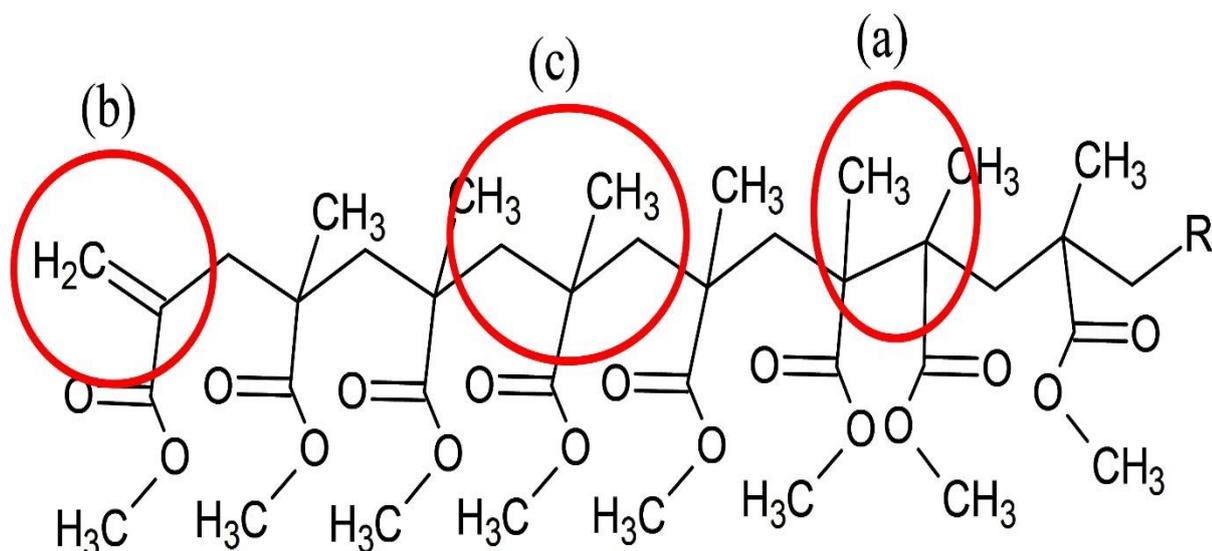
Fonte: Autoria Própria

O 2º Evento presente na curva DTG da amostra PMMA é atribuído à remoção de moléculas de monômeros não polimerizados, além de solventes com maior ponto de ebulição (H_2O) e/ou mais fortemente ligados à matriz. A presença dos monômeros nas amostras, já identificada pelo espectro de FTIR, se deve ao fato das reações de polimerização radicalar não resultarem em conversão total dos monômeros.

O 3º Evento, de acordo com Kashiwagi e colaboradores [132] e Hirata, Kashiwagi e Brown [133], é referente à despolimerização dos polímeros pela quebra de ligações em segmentos “cabeça-cabeça” das cadeias poliméricas. A literatura [142,143] afirma que polímeros vinílicos, como o PMMA, decompõe-se por meio de mecanismos de despolimerização, ou seja, suas cadeias são quebradas e originam os monômeros que lhes deram origem. Sabe-se, também da literatura [132,133,135], que em casos de polímeros obtidos por polimerização radicalar a despolimerização ocorre em mais de uma etapa, em virtude dos diferentes tipos de grupos terminais formados em suas cadeias durante o processo de síntese.

Ao observar a representação estrutural de uma cadeia de PMMA reproduzida a partir de Carvalho [144] na Figura 25, podem ser observadas três diferentes regiões na cadeia: a região (a) em que foi destacada uma ligação simples denominada “cabeça-cabeça” devido ao fato de não haver nenhum grupo $-CH_2-$ entre as estruturas principais derivadas das moléculas de monômeros MMA; a região (b) em que estão presentes grupos vinílicos (grupos que têm ligações duplas entre carbonos) terminais; e a região (c) em que estão destacadas ligações simples ditas “cabeça-cauda” devido à presença de grupos $-CH_2-$ interligando as estruturas principais das moléculas de monômeros polimerizados. Os tipos de ligações destacados nas duas primeiras regiões, (a) e (b), são formas irregulares das cadeias poliméricas que se formam quando as reações de polimerização são terminadas por desproporcionamento. Já as ligações destacadas na região (c), estão presentes nas cadeias regulares formadas quando a etapa de terminação das reações de polimerização ocorre por combinação. Como pode ser visto, a formação de diferentes tipos de cadeias poliméricas é uma característica marcante das reações de polimerização radicalar (*vide* Subseção 2.1.4).

Figura 25 – Representação Estrutural de uma cadeia de PMMA obtida por polimerização radicalar. (a) Região de Ligação “Cabeça-Cabeça”, (b) Região de Ligação Dupla (grupo vinílico) e (c) Região de Ligações “Cabeça-Cauda”.



Fonte: Carvalho [144]

Desta forma, o 3º evento térmico observado nas curvas DTG da amostra ocorre devido à quebra de ligações “cabeça-cabeça” como as destacadas na região (a). Segundo Cacioli e colaboradores [135], em seu estudo com oligômeros equivalentes às diferentes cadeias formadas a partir da polimerização radicalar do MMA, a quebra das ligações “cabeça-cabeça” apresenta $T_{máx}$ geralmente em torno de 190 °C, de forma que pode-se observar boa concordância entre o resultado dos autores e o obtido para a amostra PMMA.

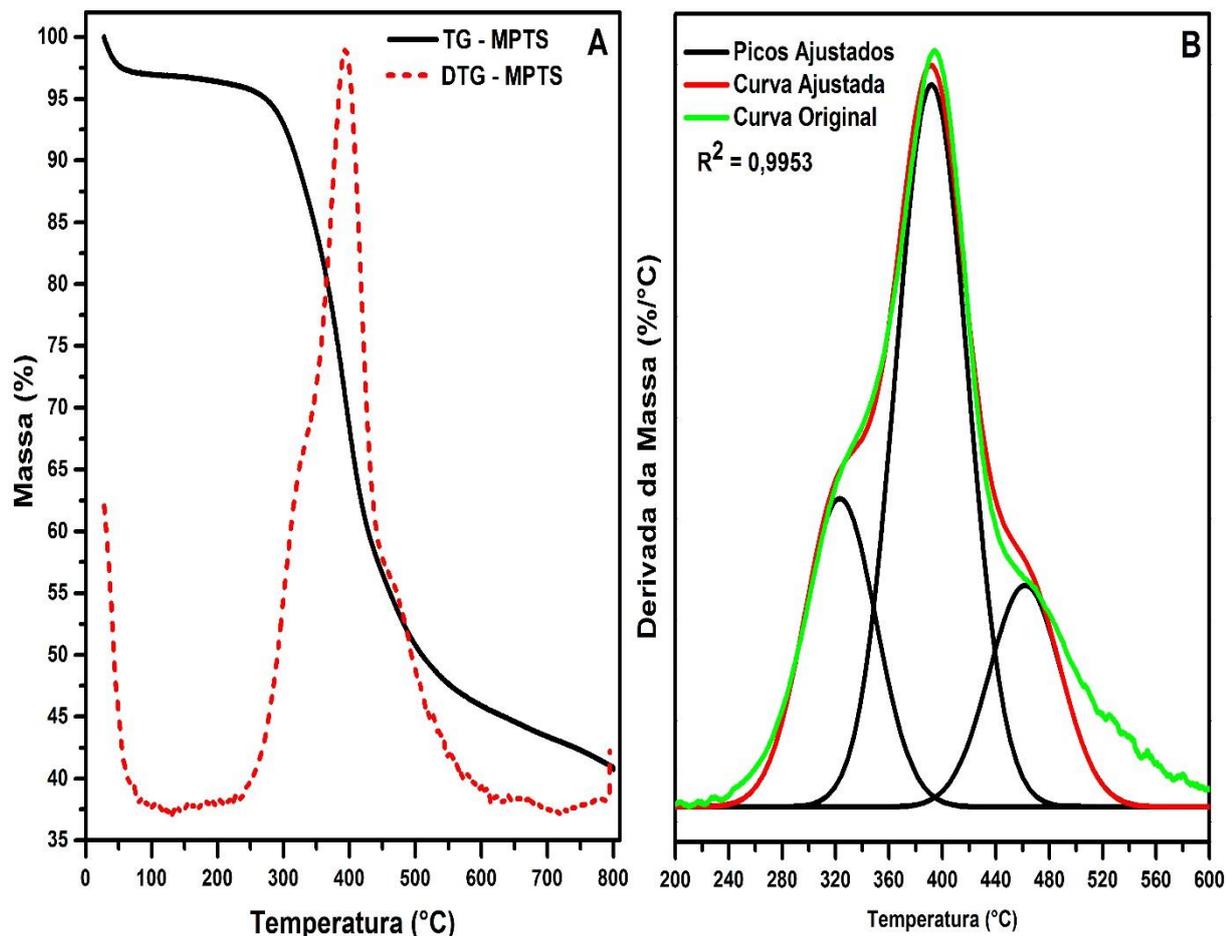
Por sua vez, o 4º evento de decomposição térmica é associado à despolimerização originada a partir da quebra de ligações em cadeias com grupos vinílicos terminais [132,133,135], como as em destaque na região (b) da Figura 25. Já o 5º evento, que envolve o maior percentual de decomposição de massa, é associado à despolimerização em virtude da quebra de ligações “cabeça-cauda” nas cadeias poliméricas [132,133,135], como as em destaque na região (c). O fato deste evento envolver os maiores valores de $\%M_D$ indica que as ligações “cabeça-cauda” são as formadas majoritariamente durante as reações de polimerização da amostra PMMA, o que está associado à predominância das reações de combinação. Pode-se ainda inferir que a maior estabilidade térmica deste tipo de ligação em relação às ligações “cabeça-cabeça” deve-se à maior distância entre os átomos de oxigênio das carbonilas de diferentes monômeros, o que leva a uma menor repulsão eletrônica entre esses grupos.

A fase inorgânica dos nanocompósitos (MPTS) também foi estudada por TG e suas curvas seguem apresentadas na Figura 26A. Estas demonstram uma pequena perda de massa (2,9 %) a partir da temperatura de início da análise até aproximadamente 82 °C. Essa variação de massa, assim como nas amostras das fases poliméricas, é associada à dessorção de gases fisisorvidos e/ou remoção de moléculas de solventes remanescentes do processo de síntese que se encontram fracamente ligadas à estrutura da amostra. No intervalo de temperaturas compreendido entre 75 e 230 °C, a amostra apresenta boa estabilidade térmica, o que pode ser observado pelos patamares presentes nessa região das curvas TG e DTG. A partir de 230 °C, é então iniciada uma série de eventos que culminam em uma grande decomposição, de aproximadamente 59,3 %, da massa inicial da amostra. A análise da curva DTG torna possível a detecção de três eventos térmicos, os quais se sobrepõe no intervalo de temperaturas entre 230 e 600 °C. Sabe-se que tal percentual de decomposição não poderia ser atingido unicamente pela degradação da fase inorgânica do MPTS (“rede” de sílica), tendo em vista a boa estabilidade térmica apresentada pela sílica a tais temperaturas [145]. Desse modo, levando em consideração o comportamento térmico comumente exibido pela matéria orgânica, pode-se afirmar que a maior parte da massa decomposta é oriunda das cadeias poliméricas presentes na amostra.

Para a realização de uma análise mais precisa dos eventos concorrentes de decomposição térmica, procedeu-se o tratamento e o ajuste dos picos sobrepostos na região entre 200 e 600 °C da curva DTG do MPTS (Figura 25B). Calculou-se o valor de $\%M_D$ utilizando a Equação 22, e os resultados obtidos, juntamente com os valores de $T_i \rightarrow T_f$, $T_{m\acute{a}x}$ e a atribuição dada a cada evento seguem apresentadas na Tabela 7.

O resultado do ajuste mostra os segundo e terceiro eventos, compreendidos aproximadamente entre 230 e 490 °C, em um intervalo de temperaturas característico da decomposição de cadeias poliméricas. O grupo orgânico polimerizável presente na molécula de MPTS, assim como o monômero MMA, é um éster vinílico, de modo que utilizou-se os resultados obtidos para a decomposição térmica da amostra PMMA como ponto de partida para elaborar a discussão concernente à decomposição da MPTS.

Figura 26 – A: Curva TG e DTG da amostra MPTS. B: Ajuste da região entre 200 e 600 °C da curva DTG do MPTS, sendo apresentados os picos ajustados, a curva ajustada e a curva original.



Fonte: Autoria Própria

Pode-se associar o 2º evento térmico da amostra MPTS com a despolimerização das cadeias poliméricas em virtude da quebra de cadeias com grupos vinílicos terminais e o 3º evento com a despolimerização promovida pela quebra de ligações “cabeça-cauda”. Deve-se, no entanto, atentar para o aumento dos valores de $T_{máx}$ dos eventos térmicos na amostra MPTS em relação ao PMMA (aproximadamente 30 °C). Este retardamento está associado à presença da “rede” de sílica na amostra, que de acordo com Hu, Chen e Wang [145], desempenha um efeito de “aprisionamento” dos produtos da decomposição das cadeias poliméricas e, assim, dificulta a ocorrência dos eventos. Outra hipótese levantada no trabalho mencionado cogita o estabelecimento de interações de hidrogênio entre as carbonilas (C=O) das cadeias poliméricas do material e os grupos hidroxila de silanois (Si–OH) da rede inorgânica, no entanto esta hipótese não é aplicável para a amostra MPTS, pois os espectros de FTIR mostraram unicamente a presença de grupos C=O livres de interações de hidrogênio (banda em 1725 cm^{-1}).

Tabela 7 – $T_i \rightarrow T_f$, $T_{m\acute{a}x}$, $\%M_D$, Percentual de Resíduo e Atribuição dos eventos térmicos da amostra MPTS. Os parâmetros apresentados foram obtidos por meio do ajuste da curva DTG e análise da área sob cada pico.

		MPTS	Atribuição
1º Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	Até 82 °C	Moléculas de Solvente/Gases Adsorvidos
	$T_{m\acute{a}x}$	28 °C	
	$\%M_D$	2,9 %	
2º Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	234 – 418 °C	Despolimerização – “Grupos Vinil Terminais”
	$T_{m\acute{a}x}$	323 °C	
	$\%M_D$	13,9 %	
3º Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	295 – 489 °C	Despolimerização – “Cabeça-Cauda”
	$T_{m\acute{a}x}$	392 °C	
	$\%M_D$	32,5 %	
4º Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	376 – 548 °C	Moléculas de H ₂ O oriundas da condensação de grupos silanol
	$T_{m\acute{a}x}$	462 °C	
	$\%M_D$	10,0 %	
Percentual de Resíduo		40,7 %	Rede de sílica com grupos orgânicos fortemente ligados

Fonte: Autoria Própria

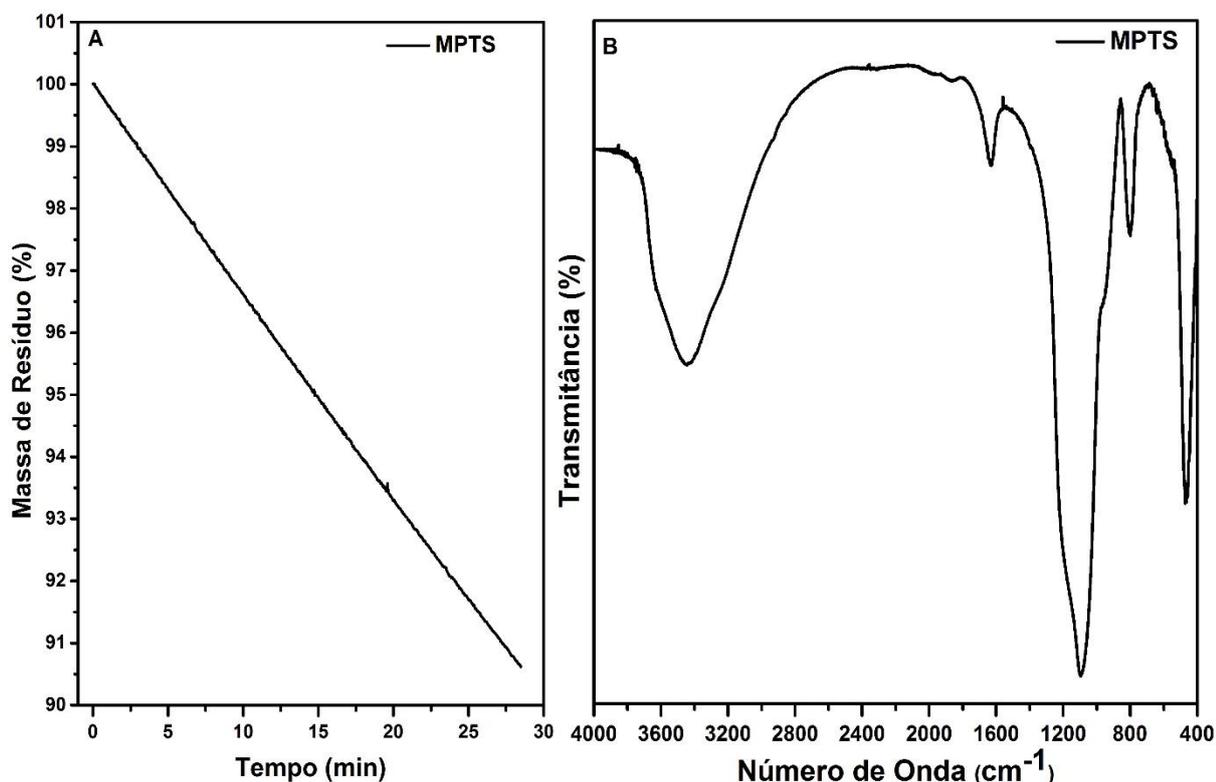
O 4º Evento, por sua vez, é atribuído à remoção de moléculas H₂O originadas pelo processo de condensação de grupos Si–OH presentes nas estruturas de silício, o qual é estimulado pela temperatura. Como demonstrado por Brinker e colaboradores [146] e Tadano e colaboradores [147], esse é um processo que se estende por um amplo intervalo de temperaturas, sendo que na amostra MPTS inicia-se em temperaturas em torno de 375 °C e prossegue por toda a faixa de temperaturas analisada no presente trabalho.

O aspecto do resíduo da análise (pó escuro com a aparência de cinza) indica que há presença de matéria orgânica remanescente na amostra, uma vez que óxidos puros, como a sílica, são pós brancos [148]. A fim de avaliar melhor a possível presença de grupos orgânicos, manteve-se a amostra MPTS, após a rampa de aquecimento da análise termogravimétrica, sob condições isotérmicas a 800 °C por 30 minutos (Figura 27A) e analisou-se por FTIR o resíduo obtido (Figura 27B).

Esperava-se que com a exposição a altas temperaturas, todos os grupos orgânicos fossem retirados e restasse apenas SiO₂. No entanto, esse comportamento não foi observado e, ao final da isoterma, a amostra apresentou as mesmas características observadas anteriormente. A isoterma, apresentada na Figura 27A

mostra que houve decomposição de cerca de 9,3 % da massa do resíduo, o que pode ser associado à continuação dos processos de condensação dos grupos Si-OH e consequente remoção das moléculas de H₂O [146].

Figura 27 – A: Isoterma a 800 °C por 30 minutos e B: Espectro de FTIR apresentado entre 4000 e 400 cm⁻¹ do resíduo da análise termogravimétrica da amostra MPTS.



Fonte: Autoria Própria

Por sua vez, o espectro de FTIR deste resíduo, apresentado na Figura 27B apresenta bandas em 3436 cm⁻¹ ($\nu_{\text{Si-OH}}$), 1633 cm⁻¹, 1093 cm⁻¹ ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$), 962 cm⁻¹ ($\nu_{\text{Si-OH}}$), 801 cm⁻¹ ($\nu_{\text{Si-CH}_3}$) e 465 cm⁻¹ ($\delta_{\text{O-Si-O}}$) [125], sendo que a banda em 801 cm⁻¹ confirma a presença de grupos orgânicos na estrutura do resíduo e, consequentemente, o estabelecimento de ligações químicas fortes entre as fases orgânica e inorgânica do MPTS. Os deslocamentos sofridos pelas bandas relativas à fase inorgânica em relação ao espectro do MPTS antes da análise por TG corroboram a retração da “rede” de sílica ocasionada pelo processo de condensação dos grupos Si-OH.

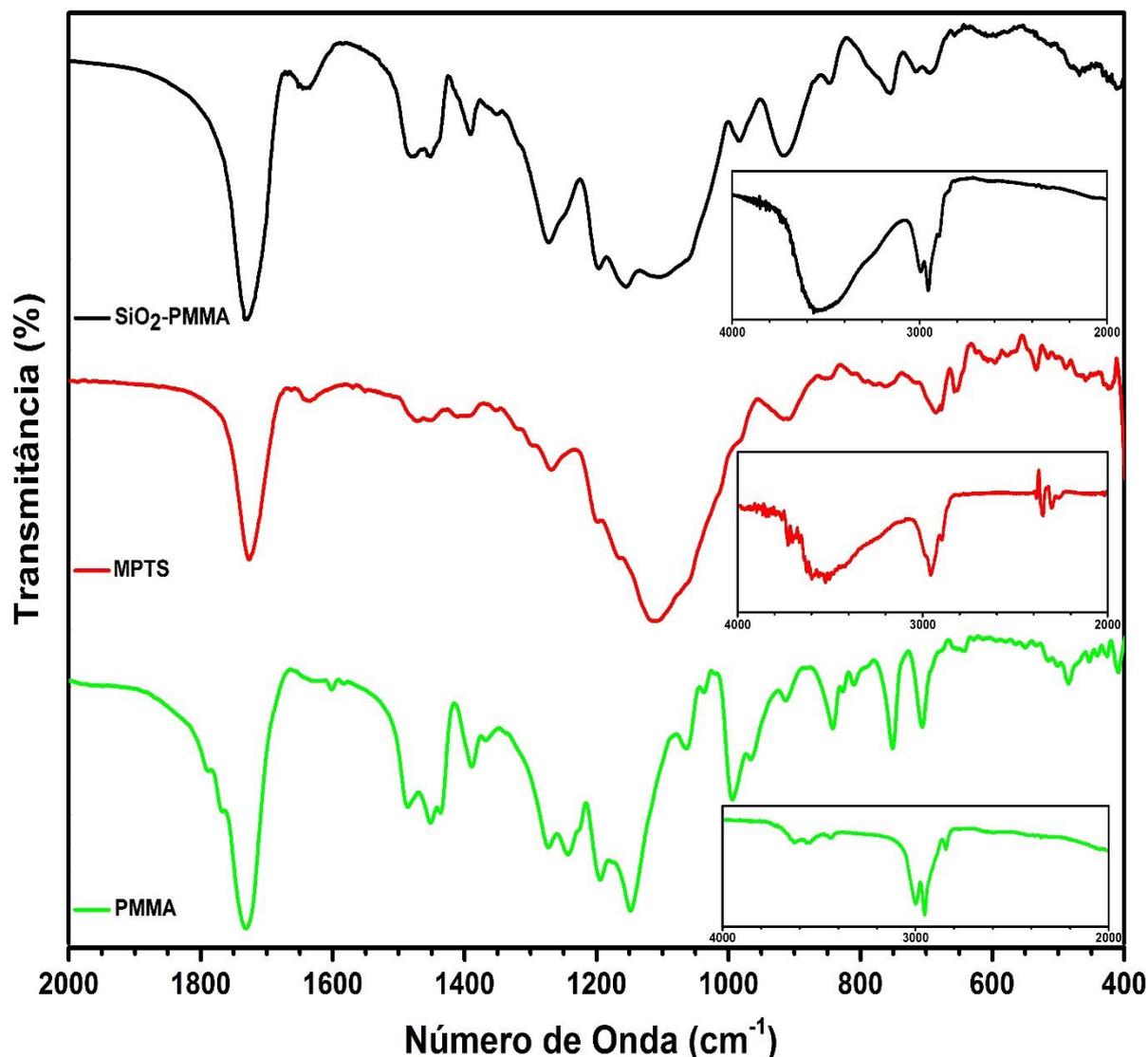
4.1.2 – Estudo da formação de nanocompósitos híbridos SiO₂–PMMA

A Figura 28 apresenta os espectros de FTIR das amostras MPTS (fase inorgânica), PMMA (fase orgânica) e SiO₂–PMMA (nanocompósito híbrido que conjuga ambas as fases). No espectro de FTIR da amostra SiO₂–PMMA podem ser observadas bandas oriundas das fases inorgânica e orgânica, dentre as quais muitas apresentam grande similaridade com as que constam nos espectros do MPTS e do PMMA puro.

Apesar da similaridade, pode-se notar que o espectro do nanocompósito híbrido não consiste apenas no somatório dos espectros das fases simuladas, de modo que diferenças importantes são notadas na região próxima à banda em 1729 cm⁻¹ (1720–1800 cm⁻¹) e nas bandas relativas às estruturas de silício formadas na amostra (região compreendida no intervalo 950–1250 cm⁻¹). No espectro da amostra PMMA pode-se notar ombros referentes a estiramentos de ligações C=O de anidridos (1790 e 1768 cm⁻¹) próximos à banda referente à vibração das ligações C=O de ésteres (1732 cm⁻¹). A presença destes ombros atesta a formação de cadeias com grupos anidridos [131] durante o processo de polimerização, o que, de acordo com Martínez e colaboradores [131] é comum em polímeros derivados de monômeros com grupos metacrilato.

Já no espectro da amostra SiO₂–PMMA, esses ombros não estão presentes, o que denota a inexistência das cadeias com grupos anidridos. Durante a etapa de síntese das amostras dos nanocompósitos híbridos as reações de hidrólise e condensação do MPTS são iniciadas antes das reações de polimerização dos monômeros MMA, de forma que a “rede” de sílica já está em processo de formação quando têm início a polimerização orgânica. Sendo assim, infere-se que as cadeias poliméricas sejam formadas no interior dos poros (espaços vazios) deixados pelas estruturas de silício e, assim, torna-se mais difícil a formação de grupos tão volumosos como os anidridos, que apresentam o longo grupo funcional –C(=O)–O–C(=O)–.

Figura 28 – Espectros de FTIR das amostras SiO₂-PMMA, MPTS e PMMA na região de números de onda entre 2000 e 400 cm⁻¹. Destaques: Espectros de FTIR das amostras mencionadas na região entre 4000 e 2000 cm⁻¹.



Fonte: Autoria Própria

Outra diferença importante no espectro do nanocompósito híbrido em relação aos de suas fases constituintes consiste na mudança de perfil da principal região que compreende as bandas referentes às espécies de silício. Essa alteração pode estar associada aos impedimentos estéricos/indutivos causados pela presença das moléculas dos monômeros MMA durante a formação das estruturas de silício e/ou pela sobreposição de sinais oriundos das cadeias do polímero PMMA que ocorrem na mesma região do espectro [65]. Além das diferenças já mencionadas, pode-se destacar os deslocamento e aumento das intensidades relativas exibidas pelas bandas em 1641 cm⁻¹ ($\nu_{C=C}$) e 915 cm⁻¹ (δ_{Si-O-C}) como evidências da formação de um

nanocompósito híbrido com estrutura própria, afastando a possibilidade de existência de cadeias orgânica e inorgânica livres, sem interação interfásica.

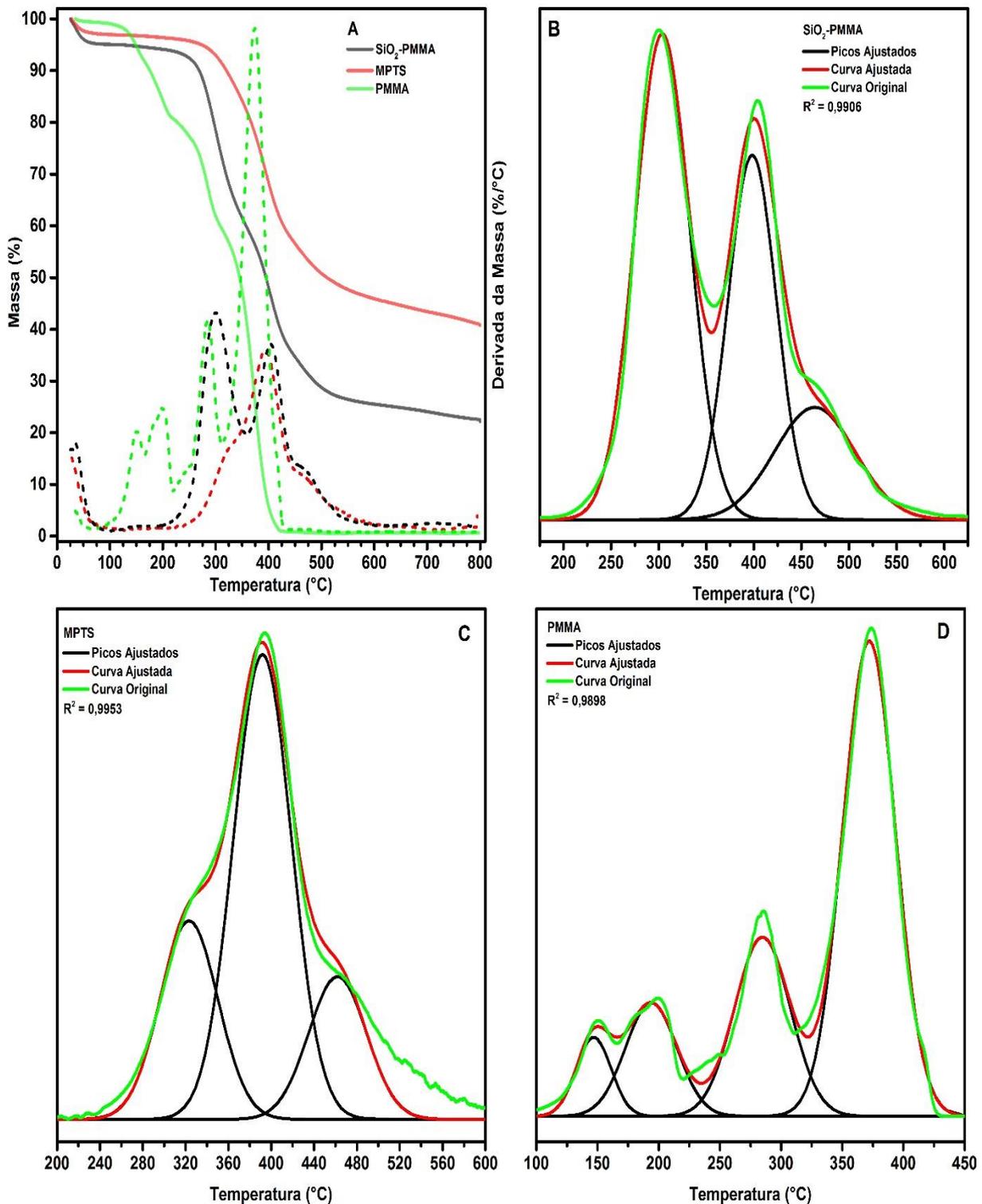
A fim de avaliar possíveis mudanças no comportamento térmico exibido pelo nanocompósito híbrido SiO_2 -PMMA em relação às amostras que simulavam suas fases constituintes, realizou-se análises por TG e esses resultados seguem apresentados na Figura 29A. É possível observar nas curvas TG um maior percentual de perda de massa relacionado à remoção de moléculas de solvente na amostra SiO_2 -PMMA quando comparado ao de suas fases constituintes. Por outro lado, em termos de estabilidade térmica após esse primeiro evento, observa-se superioridade em relação à demonstrada pelo PMMA, mas inferior à exibida pelo MPTS. Isto fica claro no ajuste das curvas DTG (Figura 29B,C e D) e na Tabela 8, sendo possível notar que enquanto a degradação da amostra PMMA tem início em aproximadamente 105°C , as amostras MPTS e SiO_2 -PMMA sofrem decomposição a partir de 230 e 200°C , respectivamente. A menor estabilidade térmica do nanocompósito híbrido em relação à sua fase inorgânica pode ser atribuída ao seu maior conteúdo orgânico que, por estar mais exposto, torna-se mais suscetível aos efeitos da temperatura.

Na curva DTG da amostra SiO_2 -PMMA pode-se notar um perfil diferente em relação a ambos os precursores na faixa de temperaturas entre 200 e 600°C . Percebe-se um aumento do pico relativo ao evento correspondente à despolimerização por quebra de cadeias com grupos vinílicos terminais (4º Evento na Tabela 8) em relação à amostra MPTS, enquanto que há diminuição da intensidade do pico relacionado à despolimerização por quebra de cadeias com ligações “cabeça-cauda” (5º Evento na Tabela 8). Ambas as alterações refletem diretamente nos valores de $\%M_D$ apresentados na Tabela 8. Pode-se então inferir que a polimerização dos grupos metacrilato da molécula de MPTS forma majoritariamente cadeias mais regulares, em que menos grupos vinílicos terminais estão presentes.

Por outro lado, com a adição dos monômeros MMA na síntese da amostra SiO_2 -PMMA, houve uma tendência de formação de cadeias irregulares, com um maior número de cadeias poliméricas originadas a partir da etapa de desproporcionamento (*vide* Subseção 2.1.4). No caso do nanocompósito híbrido há um maior número de monômeros a serem polimerizados e a rede de sílica está sendo formada pela mesma quantidade de precursor inorgânico (MPTS), de modo que é esperado que as cadeias poliméricas formadas sejam mais curtas, uma vez que estas apresentam espaço limitado para o seu crescimento (poros da rede inorgânica). Sendo assim, é

compreensível que a etapa de terminação ocorra majoritariamente por meio de desproporcionamento, já que desse modo são originadas duas cadeias mais curtas que a única cadeia gerada quando a terminação ocorre por combinação.

Figura 29 – A: Curvas TG e DTG das amostras SiO₂-PMMA, MPTS e PMMA apresentadas no intervalo de temperaturas entre a ambiente e 800 °C. – Ajuste dos picos sobrepostos nas curvas DTG das amostras: B – SiO₂-PMMA; C – MPTS; D – PMMA.



Fonte: Autoria Própria

O evento térmico relacionado à evaporação de moléculas H₂O oriundas do processo de condensação de grupos Si–OH (6º Evento na Tabela 8), nas amostras MPTS e SiO₂–PMMA, envolve os percentuais de perda de massa de 11,0 e 7,4 %, respectivamente. Se forem desprezados os percentuais envolvidos nos eventos anteriores a este, os resultados são ainda mais próximos, 23,8 e 25,1 %. Isto se deve à menor representatividade percentual da rede de sílica na amostra do nanocompósito híbrido, uma vez que há um percentual bem maior de matéria orgânica presente. A similaridade de percentuais relacionados a esse evento é explicada pelo fato de que as quantidades de precursor inorgânico e as condições empregadas na síntese de ambas as amostras foram as mesmas, de modo a obter redes inorgânicas similares. Por sua vez, o percentual de resíduo gerado pelas amostras MPTS e SiO₂–PMMA após a análise apresenta uma diferença considerável, que também pode ser explicada pela representatividade percentual da parte inorgânica da amostra.

Após a rampa de aquecimento da análise termogravimétrica, as amostras que apresentavam massa remanescente (MPTS e SiO₂–PMMA) foram submetidas a condições isotérmicas a 800 °C por 30 minutos e os resíduos obtidos foram analisados por FTIR. Nas isotermas, Figura 30A, é possível notar maior estabilidade térmica a 800 °C do resíduo da amostra SiO₂–PMMA, uma vez que apresenta perda de massa de aproximadamente 1,7 %, enquanto que o resíduo da amostra MPTS tem cerca de 9,4 % de sua massa decomposta. Provavelmente, a maior estabilidade do nanocompósito híbrido está associada à formação de um maior número de ligações – Si–C, as quais apresentam destacada estabilidade térmica [145].

Tabela 8 – $T_i \rightarrow T_f$, $T_{m\acute{a}x}$, $\%M_D$, Percentual de Resíduo e atribuição dos eventos térmicos das amostras MPTS, PMMA e SiO₂–PMMA. Os parâmetros apresentados foram obtidos pela deconvolução das curvas DTG e posterior análise da área sob cada pico.

		MPTS	PMMA	SiO ₂ – PMMA	Atribuição
1° Evento	$(T_i \rightarrow T_f)^a$	Até 82 °C	Até 78 °C	Até 100 °C	Moléculas de Solvente/Gases Adsorvidos
	$T_{m\acute{a}x}^b$	28 °C	35 °C	35 °C	
	$\%M_D^c$	2,9 %	0,7 %	5,0 %	
2° Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	–	100 – 194 °C	–	Monômeros Não–Polimerizados
	$T_{m\acute{a}x}$	–	147 °C	–	
	$\%M_D$	–	6,2 %	–	
3° Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	–	129 – 264 °C	–	Despolimerização (“Cabeça-Cabeça”)
	$T_{m\acute{a}x}$	–	194 °C	–	
	$\%M_D$	–	13,3 %	–	
4° Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	234 – 418 °C	208 – 364 °C	195 – 415 °C	Despolimerização (Grupos Vinil Terminais)
	$T_{m\acute{a}x}$	323 °C	285 °C	304 °C	
	$\%M_D$	13,9 %	22,8 %	37,3 %	
5° Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	295 – 489 °C	295 – 450 °C	306 – 500 °C	Despolimerização (“Cabeça-Cauda”)
	$T_{m\acute{a}x}$	392 °C	372 °C	402 °C	
	$\%M_D$	32,5 %	57,0 %	27,8 %	
6° Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	376 – 548 °C	–	395 – 565 °C	Moléculas de H ₂ O oriundas da condensação de grupos silanol
	$T_{m\acute{a}x}$	462 °C	–	475 °C	
	$\%M_D$	10,0 %	–	7,3 %	
Percentual de Resíduo		40,7 %	0 %	22,6 %	Rede de Sílica com grupos orgânicos fortemente ligados

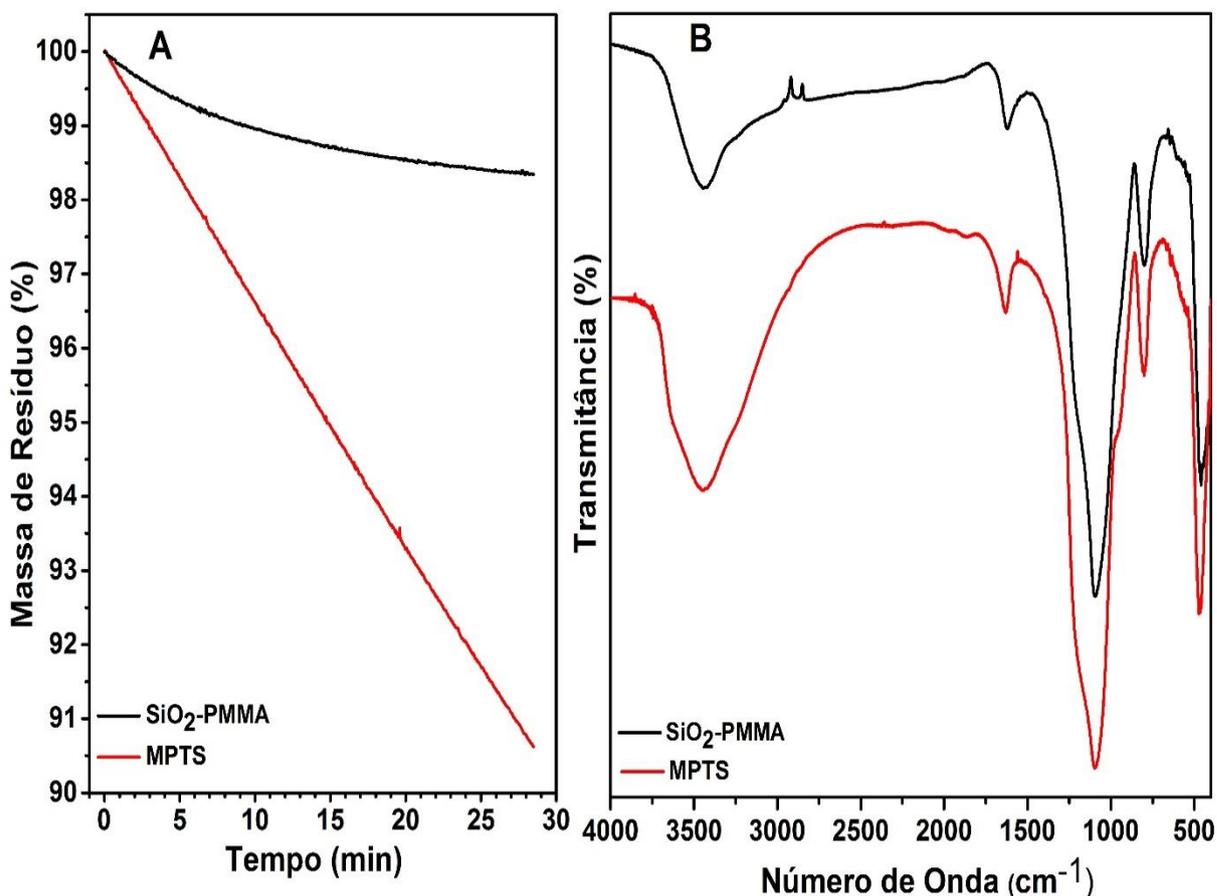
a – Intervalo de temperaturas em que o evento ocorre

b – Temperatura de Taxa de Decomposição Máxima

c – Percentual de Massa decomposta pelo evento térmico

Fonte: Autoria Própria

Figura 30 – A: Isotermas a 800 °C por 30 minutos e B: Espectros de FTIR dos resíduos das análises termogravimétricas das amostras SiO₂-PMMA e MPTS no intervalo entre 4000 e 400 cm⁻¹.



Fonte: Autoria Própria

Os espectros de FTIR dos resíduos das amostras, mostrados na Figura 30B apresentam grandes semelhanças, sendo observadas bandas em 3436 cm⁻¹ ($\nu_{\text{Si-OH}}$), 1633 cm⁻¹, 1093 cm⁻¹ ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$), 969 cm⁻¹ ($\nu_{\text{Si-OH}}$), 801 cm⁻¹ ($\nu_{\text{Si-CH}_3}$) e 465 cm⁻¹ ($\delta_{\text{O-Si-O}}$) [125], as quais indicam a presença de uma rede de sílica modificada por grupos orgânicos fortemente ligados. A força dessas ligações explica a estabilidade térmica observada nas isotermas e confirmam as observações feitas por Hu, Chen e Wang [145] para a sílica modificada organicamente R972, que apresenta dois grupos -CH₃ ligados aos átomos de silício. Deve-se ainda destacar no espectro de FTIR do resíduo da amostra SiO₂-PMMA, a presença de sinais em 2918 cm⁻¹ (ν_{CH_3}) e 2850 cm⁻¹ (ν_{CH_2}) [126]. Estes sinais invertidos (provavelmente em virtude de problemas durante a análise por FTIR) confirmam a presença de grupos orgânicos com ligações -C-H no resíduo do nanocompósito híbrido, corroborando assim a formação de uma rede de sílica organicamente modificada e reafirmando o efeito de proteção exercido por esta rede sobre as cadeias orgânicas a ela ligadas [145].

4.2 – Efeitos de diferentes temperaturas de tratamentos térmicos sobre a estrutura e as propriedades luminescentes do nanocompósito híbrido $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$

No decorrer desta seção serão apresentados resultados de caracterizações estruturais (FTIR, RMN ^{29}Si e TG) e de fotoluminescência (Espectros de Excitação, Espectros de Emissão e Curvas de Decaimento de Tempo de Vida) obtidos a partir da análise de amostras da matriz $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ dopada com íons Eu^{3+} na razão Eu^{3+}/Si 0,025 (2,5%) e submetidas às temperaturas de 100 e a 200 °C por 3 horas. As discussões serão voltadas para as possíveis alterações na estrutura das amostras promovidas pelas temperaturas de TT e para estabelecer correlações entre as variações estruturais e as propriedades luminescentes exibidas pelos nanocompósitos híbridos.

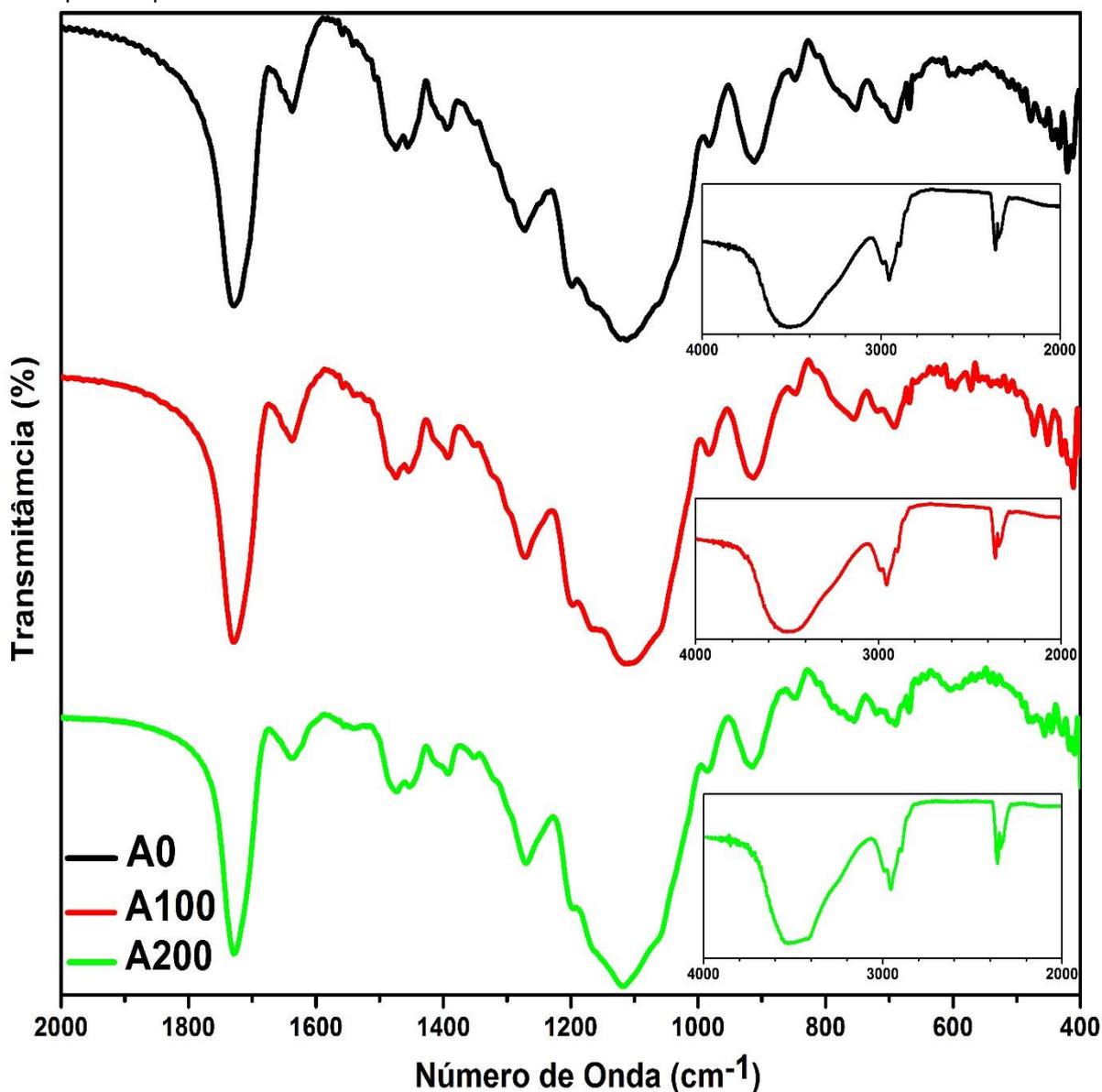
A motivação para desenvolvimento desse estudo remonta aos primeiros resultados de espectroscopia de fotoluminescência obtidos por nosso grupo de pesquisa, os quais apresentaram emissão de luz com intensidade muito baixa. Essa intensidade tão baixa foi associada a ocorrência de processos de supressão de luminescência nas amostras devido à presença de grande quantidade de moléculas dos solventes utilizados na síntese, H_2O e EtOH . Desta forma, espera-se que os tratamentos térmicos realizados possibilitem a remoção parcial ou total dessas moléculas e, com isso, haja uma melhora significativa das propriedades luminescentes exibidas pelo nanocompósito híbrido $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$. Em função do TT realizado, as amostras foram denominadas A0 (não submetida a TT), A100 (submetida a TT a 100 °C por 3 horas) e A200 (submetida a TT por 3 horas).

4.2.1 – Caracterização Estrutural: FTIR, RMN ^{29}Si e TG

Na Figura 31, são apresentados os espectros de FTIR das amostras A0, A100 e A200. Pode-se observar grande similaridade entre os perfis dos espectros das três amostras, o que atesta a preservação da estrutura básica da matriz do nanocompósito híbrido $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ após a realização dos TT. Este resultado já era esperado, tendo em vista a avaliação do comportamento térmico dos precursores e da matriz sem dopante apresentada anteriormente (*vide* Seção 4.1), a partir da qual foi possível

escolher as temperaturas de tratamento mais adequadas. Sendo assim, infere-se que os nanocompósitos híbridos, independentemente dos tratamentos térmicos, apresentam estrutura básica muito similar. Todavia, percebe-se uma leve alteração na forma da região do espectro compreendida entre 1250 e 950 cm^{-1} , que abriga uma série de bandas relacionadas principalmente a vibrações de ligações nas estruturas de silício. Como esta é a única região do espectro de FTIR em que há variações, infere-se a ocorrência de mudanças nas estruturas inorgânicas formadas a partir das reações de hidrólise e condensação das moléculas de MPTS. Isto poderá ser melhor esclarecido pelos resultados de RMN do ^{29}Si a serem apresentados.

Figura 31 – Espectros de FTIR das amostras A0, A100 e A200 no intervalo entre 2000 e 400 cm^{-1} . Destaques: Espectros de FTIR no intervalo entre 4000 e 2000 cm^{-1} .



Pode-se também notar grande concordância entre as regiões de números de onda em que as bandas ocorrem nos espectros das amostras $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$, Figura 30, e nos espectros da amostra $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ e de seus precursores (Figura 27). A Tabela 9 apresenta a atribuição das bandas presentes nos espectros das amostras A0, A100 e A200. Os resultados confirmam a grande similaridade entre os espectros das amostras em análise nesta seção.

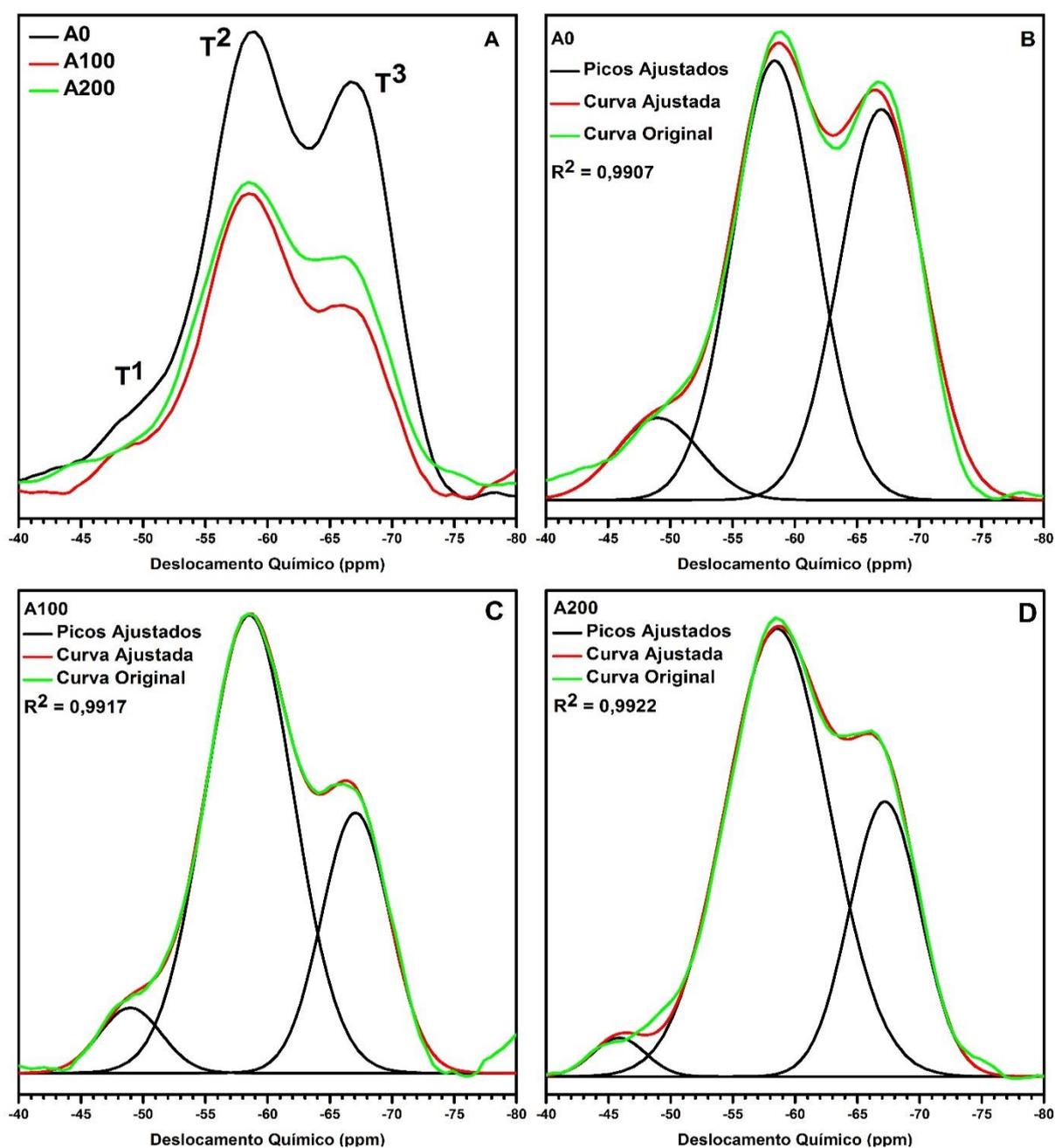
Tabela 9 – Atribuição das bandas presentes nos espectros de FTIR das amostras A0, A100 e A200 de acordo com o estudo dos precursores realizado anteriormente.

		A0	A100	A200
Fase Inorgânica	$\nu_{\text{Si-O-Si}}$	1111 cm^{-1}	1111 cm^{-1}	1117 cm^{-1}
	$\delta_{\text{Si-O-Si}}$	688 cm^{-1}	688 cm^{-1}	688 cm^{-1}
	$\delta_{\text{O-Si-O}}$	455 cm^{-1}	455 cm^{-1}	455 cm^{-1}
	$\nu_{\text{Si-O}}$	1166 cm^{-1}	1166 cm^{-1}	1166 cm^{-1}
	$\nu_{\text{Si-O}}$	848 cm^{-1}	848 cm^{-1}	848 cm^{-1}
	$\nu_{\text{Si-OH}}$	3508 cm^{-1}	3508 cm^{-1}	3508 cm^{-1}
	$\nu_{\text{Si-O-C}}$	1197 cm^{-1}	1197 cm^{-1}	1197 cm^{-1}
	$\nu_{\text{Si-O-C}}$	984 cm^{-1}	984 cm^{-1}	984 cm^{-1}
	$\nu_{\text{Si-CH}_2}$	1318 cm^{-1}	1320 cm^{-1}	1320 cm^{-1}
Fase Orgânica	$\nu_{\text{C=O}}$	1728 cm^{-1}	1728 cm^{-1}	1728 cm^{-1}
	$\nu_{\text{C-O}}$	1248 cm^{-1}	1248 cm^{-1}	1248 cm^{-1}
	$\nu_{\text{C-O}}$	1272 cm^{-1}	1270 cm^{-1}	1270 cm^{-1}
	$\nu_{\text{C=C}}$	1638 cm^{-1}	1638 cm^{-1}	1638 cm^{-1}
	$\nu_{\text{asC-H}}$	2993 cm^{-1}	2993 cm^{-1}	2993 cm^{-1}
	$\nu_{\text{asC-H}}$	2955 cm^{-1}	2955 cm^{-1}	2955 cm^{-1}
	$\nu_{\text{sC-H}}$	2896 cm^{-1}	2896 cm^{-1}	2896 cm^{-1}
	$\nu_{\text{C-H}}$	2856 cm^{-1}	2856 cm^{-1}	2856 cm^{-1}
	$\delta_{\text{sC-H}}$	1475 cm^{-1}	1475 cm^{-1}	1475 cm^{-1}
	$\delta_{\text{asC-H}}$	1452 cm^{-1}	1452 cm^{-1}	1452 cm^{-1}
	$\delta_{\text{asC-H}}$	1394 cm^{-1}	1394 cm^{-1}	1394 cm^{-1}
	$\delta_{\text{sC-H}}$	1349 cm^{-1}	1349 cm^{-1}	1349 cm^{-1}

Fonte: Autoria Própria

Com o intuito de caracterizar com maior riqueza de detalhes as cadeias de silício formadas nas amostras, procedeu-se análises de RMN do ^{29}Si . Estas possibilitam identificar a forma como estão organizadas as cadeias de silício, ou seja, pode-se caracterizar o ambiente químico ao redor deste átomo e definir quais as espécies formadas a partir dos processos de hidrólise e condensação das moléculas de MPTS [122]. Os resultados obtidos seguem apresentados na Figura 32A.

Figura 32 – A: Espectros de RMN do ^{29}Si das amostras A0, A100 e A200 no intervalo de deslocamentos químicos entre -40 e -80 ppm. B: Ajuste dos picos presentes no espectro de A0. C: Ajuste dos picos presentes no espectro de A100. D: Ajuste dos picos presentes no espectro de A200.



Fonte: Autoria Própria

Nos espectros de todas as amostras foram identificados três picos, os quais foram denotados T^1 , T^2 e T^3 , seguindo a notação T^n , amplamente empregada na literatura [34,122,125,127,149]. Nesta notação, T faz referência às unidades trifuncionais que o MPTS pode formar (os átomos de silício do MPTS não podem formar unidades tetrafuncionais em virtude da alta estabilidade da ligação Si–C frente às reações de hidrólise e condensação características do PSG) e n ao número de ligações Si–O–Si estabelecidas por um dado átomo de silício. Assim, o pico com notação T^1 , presente nas amostras A0 e A100 em -50,7 ppm, é referente a espécies de silício monocondensadas ($-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{OSi})(-\text{OR})_2$, com $R = \text{H}$ ou CH_3), o T^2 , em -59,4 ppm, a espécies dicondensadas ($-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{OSi})_2(-\text{OR})$) e o T^3 , em -66,6 ppm, a espécies totalmente condensadas ($-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{OSi})_3$) [34,122,125]. Deve-se destacar a ausência de espécies não-condensadas, T^0 , as quais originariam um pico em -43 ppm e indicariam que as condições de síntese empregadas limitavam drasticamente as reações do PSG. A ausência desta espécie atesta que o mecanismo de formação da primeira ligação Si–O–Si é simples e ocorre com facilidade [122,125].

Os espectros foram tratados utilizando o “software” Origin® de modo que procedeu-se a o ajuste dos picos e definiu-se, por meio da Equação 20, o percentual de espécies nas formas T^1 , T^2 e T^3 ($\%T^n$), bem como calculou-se o grau de condensação (C_G) das amostras a partir da Equação 21. Os espectros tratados seguem apresentados nas Figuras 32B,C e D enquanto os resultados obtidos utilizando esses cálculos seguem descritos na Tabela 10.

$$\%T^n = \frac{A_{T^n}}{A_T} \cdot 100\% \quad (\text{Eq. 20})$$

em que: $\%T^n$ = percentual de espécies na forma arbitrária n

A_{T^n} = representa a área sob o pico referente a uma dada espécie T^n

A_T = representa a área total sob os picos do espectro.

$$C_G = \frac{(A_{T^1} + 2 \cdot A_{T^2} + 3 \cdot A_{T^3})}{3 \cdot A_T} \cdot 100\% \quad (\text{Eq. 21})$$

em que: C_G = grau de condensação

A_{T^n} = área sob o pico referente a uma espécie T^n

A_T = área total sob o espectro

Os valores apresentados na Tabela 10 demonstram uma clara tendência de decréscimo do percentual das espécies T^1 à medida que o TT é realizado, enquanto que há elevação e oscilação dos percentuais relativos às espécies T^2 e T^3 , respectivamente. Nota-se também que todas as amostras são constituídas majoritariamente por espécies T^2 , o que pode ser explicado pela maior dificuldade de formação das espécies T^3 devido ao impedimento estérico gerado pelo grupo orgânico relativamente longo presente na estrutura do MPTS (Figura 9), que compromete o processo de reticulação. A partir destas observações, supõe-se a organização da rede siliciosa em estruturas lineares e/ou cíclicas baseadas em espécies T^2 , interconectadas por espécies T^3 e com ramificações originadas pelas espécies T^1 [33,34].

Tabela 10 – Percentuais das espécies de Silício ($\%T^1$, $\%T^2$ e $\%T^3$) e grau de condensação (C_G) das amostras A0, A100 e A200 calculados a partir do ajuste dos espectros e das Equações 20 e 21.

	$\%T^1$	$\%T^2$	$\%T^3$	$C_G(\%)$
A0	9,0	48,2	42,8	77,9
A100	6,0	65,2	28,3	73,9
A200	2,0	68,5	28,5	75,2

Fonte: Autoria Própria

Com a realização dos TT observa-se uma tendência de aumento do número de espécies T^2 , enquanto o percentual de espécies T^1 diminui e o número de espécies T^3 oscila. O comportamento do percentual das espécies T^2 é suportada por Gunawidjaja e colaboradores [150], que mostram aumento do percentual de espécies de silício mais condensadas em função do aumento das temperaturas a que as amostras são submetidas.

Por outro lado, a tendência seguida pelo percentual das espécies T^3 contrasta com os resultados anteriores, uma vez que ele sofre uma diminuição significativa, da amostra A0 para a A100, e depois mantém-se aproximadamente constante na amostra A200. Na faixa de temperatura de TT estudada, nenhum comportamento semelhante a este foi encontrado na literatura, todavia acredita-se que as temperaturas de TT aplicadas desestabilizaram as espécies T^3 presentes na amostra, as quais colapsaram para dar origem à formação de um maior número de espécies T^2 . Primeau, Vautey e Langlet [123], em seu trabalho sobre o efeito da imposição de temperaturas sobre filmes de sílica, afirmam que estruturas cíclicas (anéis) formadas

a partir das reações características do PSG para o Tetraetilortosilicato (TEOS) são quebradas em temperaturas superiores a 300 °C. Supõe-se que, pelo fato de o MPTS ser menos estável do ponto de vista térmico que o TEOS, suas estruturas cíclicas também sejam menos estáveis que as oriundas do TEOS e que, portanto, pudessem ter sido parcialmente desestabilizadas pelos TT submetidos.

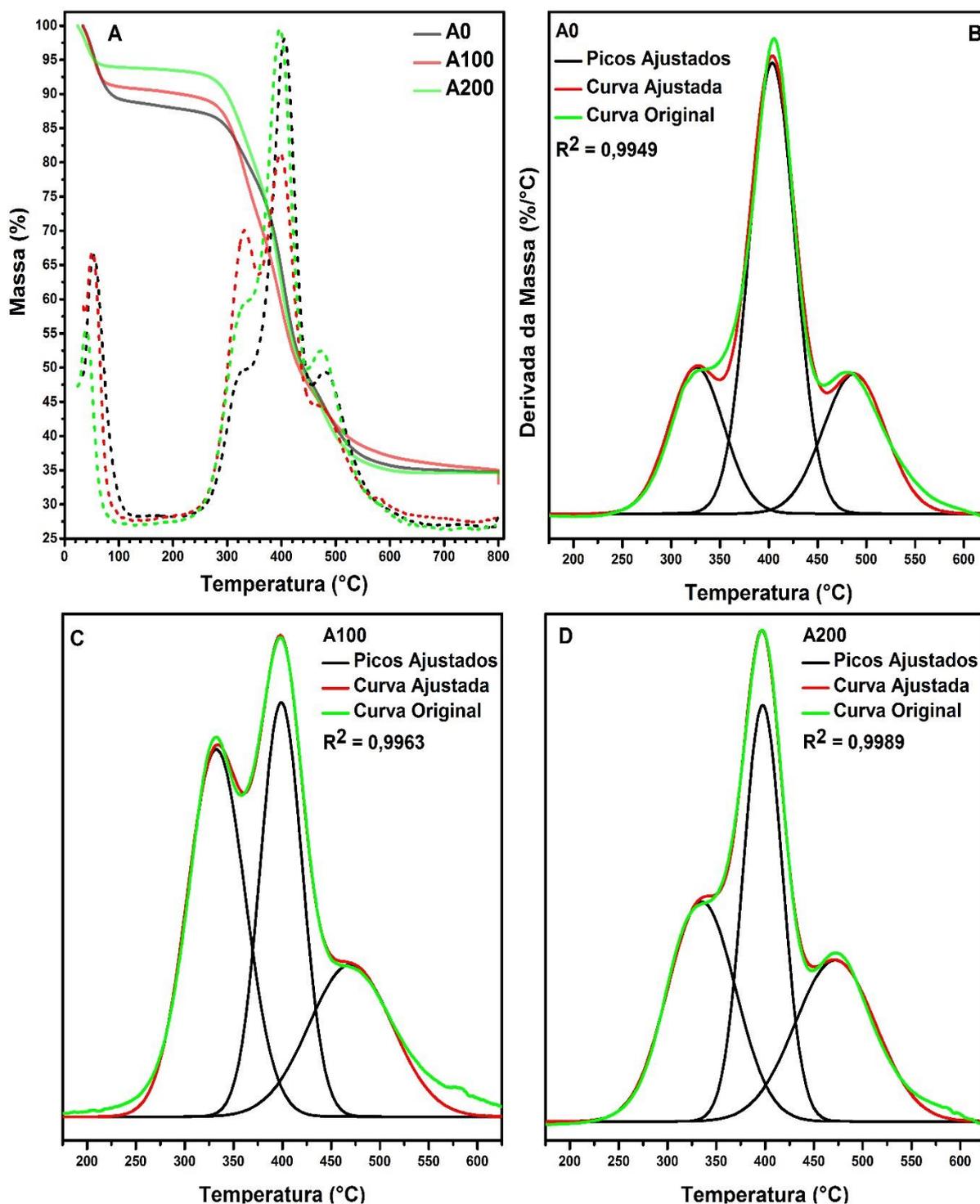
Por sua vez, os valores de C_G , apresentados na Tabela 10, oscilam diante da realização dos TT, ou seja, não há uma tendência clara do comportamento deste parâmetro em função da temperatura dos TT realizados. Nota-se que o valor de C_G está intimamente relacionado com o percentual de espécies T^3 , de forma que a amostra A0, que apresenta o maior percentual dessas espécies, apresenta também o maior grau de condensação, enquanto as amostras A100 e A200 demonstram variação dos valores de C_G acompanhando a variação dos percentuais de espécies T^3 . Sendo assim, o parâmetro C_G , conhecido da literatura [125,149,151], mostrou-se de pouca utilidade para obtenção de informações acerca do sistema em estudo.

A caracterização do comportamento térmico demonstrado pelas amostras A0, A100 e A200 foi realizada por meio da obtenção de suas curvas TG e DTG. Nas curvas TG, mostradas na Figura 33A, chama atenção um declínio acentuado do percentual de massa da amostra A0 entre a temperatura ambiente e aproximadamente 160 °C, enquanto que nas amostras A100 e A200 esse declínio é menos pronunciado. A maior perda de massa relacionada a esse evento na amostra A0 é coerente com o fato de esta não ter sido submetida a TT, tendo em vista o fato deste evento térmico ocorrer em decorrência da evaporação de moléculas de solventes remanescentes do processo de síntese e à dessorção de gases adsorvidos nas amostras [125]. Como esperado, as amostras A100 e A200 apresentaram percentuais de perda de massa inferiores, uma vez que o TT a que essas amostras foram submetidas antes da análise havia retirado parte das moléculas de solvente.

Após o primeiro evento, há formação de um patamar nas curvas TG, indicando que os nanocompósitos híbridos, após a remoção das moléculas de solvente fracamente ligadas e os gases adsorvidos, apresenta boa estabilidade térmica até a temperatura de aproximadamente 220 °C. A partir desta temperatura observa-se nas curvas uma série de eventos de perda de massa associada principalmente à decomposição térmica da fase orgânica do material. A avaliação desta perda por meio das curvas DTG mostra a ocorrência de três eventos térmicos concorrentes, os quais encontram-se sobrepostos. Com a realização do ajuste região entre 150 e 650 °C das

curvas DTG, calculou-se os valores de $\%M_D$ para cada evento a partir da Equação 19 (Subseção 4.1.1), os quais seguem apresentados na Tabela 11 junto com $T_i \rightarrow T_f$, $T_{m\acute{a}x}$, o percentual de resíduo e a atribuição dada a cada evento.

Figura 33 – A: Curvas TG e DTG das amostras A0, A100 e A200 no intervalo entre a temperatura ambiente e 800 °C. B: Ajuste dos picos sobrepostos na DTG de A0. C: Ajuste dos picos sobrepostos na DTG de A100. D: Ajuste dos picos sobrepostos na DTG de A200.



Fonte: Autoria Própria

É possível observar nas curvas DTG e em seus picos ajustados, Figuras 33B,C e D, que o comportamento térmico exibido pelas três amostras na região de temperaturas compreendidas entre 150 e 650 °C é semelhante, uma vez que em todas há a presença de três eventos de decomposição térmica que ocorrem em valores de $T_i \rightarrow T_f$ e $T_{máx}$ similares. Por outro lado, os valores de $\%M_D$ referentes aos 2º e 3º eventos apresentam variações significativas. Na amostra A0 o 2º evento (atribuído à despolimerização causada pela quebra de ligações vinílicas) é responsável pela degradação de 11,7 % da massa total da amostra, enquanto que nas amostras A100 e A200 esse percentual é de 23,9 % e 20,1 %, respectivamente.

Por outro lado, é notada uma tendência contrária no comportamento de $\%M_D$ do ao 3º evento, tendo esse parâmetro assumido os valores 29,6 %, 19,6 % e 22,0 % nas amostras A0, A100 e A200, respectivamente. As aparentes distorções dos valores acima descritos, se observadas sob uma nova ótica, mostram que se somados os percentuais envolvidos nesses dois eventos (ambos relacionados à decomposição de cadeias orgânicas) obtém-se valores muito próximos para as amostras A0, A100 e A200, 41,3 %, 43,5 % e 42,1% respectivamente. Isto demonstra a presença de percentuais similares de matéria orgânica em todas as amostras, o que reafirma a manutenção da estrutura básica dos nanocompósitos híbridos após os TT, uma vez que comprova que as cadeias poliméricas não haviam sido degradadas pelos mesmos.

Observa-se boa similaridade entre os valores de $\%M_D$ relativos ao 4º Evento, atribuído à condensação de grupos Si–OH presentes nas estruturas de silício das amostras. Este resultado é coerente tendo em vista que as amostras são preparadas a partir de uma mesma quantidade de MPTS e sob as mesmas condições de síntese. Espera-se que os nanocompósitos híbridos apresentem percentuais de fase inorgânica similares.

O percentual de massa de resíduo obtido após as análises e seu aspecto (pó escuro com aparência de cinzas) constituem fortes indícios da presença de matéria orgânica fortemente ligada à rede de sílica. Por sua vez, a similaridade observada entre os percentuais das três amostras indica que a variável em estudo (TT) não exerce influências consideráveis sobre a produção de resíduos, o que é consistente, levando-se em consideração que as temperaturas envolvidas nos TT's são muito inferiores à temperatura de término da análise, 800 °C.

Tabela 11 – $T_i \rightarrow T_f$, $T_{m\acute{a}x}$, $\%M_D$, Percentual de Resíduo e Atribuição dos eventos térmicos que ocorrem nas amostras A0, A100 e A200. Os parâmetros aqui apresentados foram obtidos a partir do ajuste das curvas DTG e posterior análise da área sob cada pico.

		A0	A100	A200	Atribuição
1° Evento	$(T_i \rightarrow T_f)^a$	Até 130 °C	Até 127 °C	Até 106 °C	Moléculas de Solvente/Gases Adsorvidos
	$T_{m\acute{a}x}^b$	54 °C	51,1 °C	39,9 °C	
	$\%M_D^c$	11,2 %	9,1 %	6,1 %	
2° Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	234 – 418 °C	233 – 436 °C	223–453 °C	Despolimerização (Grupos Vinil Terminais)
	$T_{m\acute{a}x}$	326 °C	332,3 °C	335,0 °C	
	$\%M_D$	11,7 %	23,9 %	20,1 %	
3° Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	321 – 496 °C	322 – 475 °C	326 – 467 °C	Despolimerização (“Cabeça-Cauda”)
	$T_{m\acute{a}x}$	403,6 °C	398,9 °C	397,6 °C	
	$\%M_D$	29,9 %	19,6 %	22,0 %	
4° Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	390 – 591 °C	338 – 613 °C	339 – 605 °C	Moléculas de H ₂ O oriundas da condensação de grupos silanol
	$T_{m\acute{a}x}$	487,5 °C	470 °C	471,9 °C	
	$\%M_D$	12,6 %	14,2 %	17,6 %	
Percentual de Resíduo		34,6 %	33,2 %	34,2 %	Rede de Sílica com grupos orgânicos fortemente ligados

a – Intervalo de temperaturas em que o evento ocorre

b – Temperatura de Taxa de Decomposição Máxima

c – Percentual de Massa decomposta pelo evento térmico

Fonte: Autoria Própria

O mesmo raciocínio pode ser aplicado ao estudo das isotermas e dos espectros de FTIR (não mostrados) dos resíduos obtidos a partir das amostras A0, A100 e A200, de modo que não foram observadas influências decorrentes dos TT's sobre as estabilidade térmica e/ou composição dos resíduos obtidos.

4.2.2 – Propriedades Luminescentes: Espectroscopia de Fotoluminescência

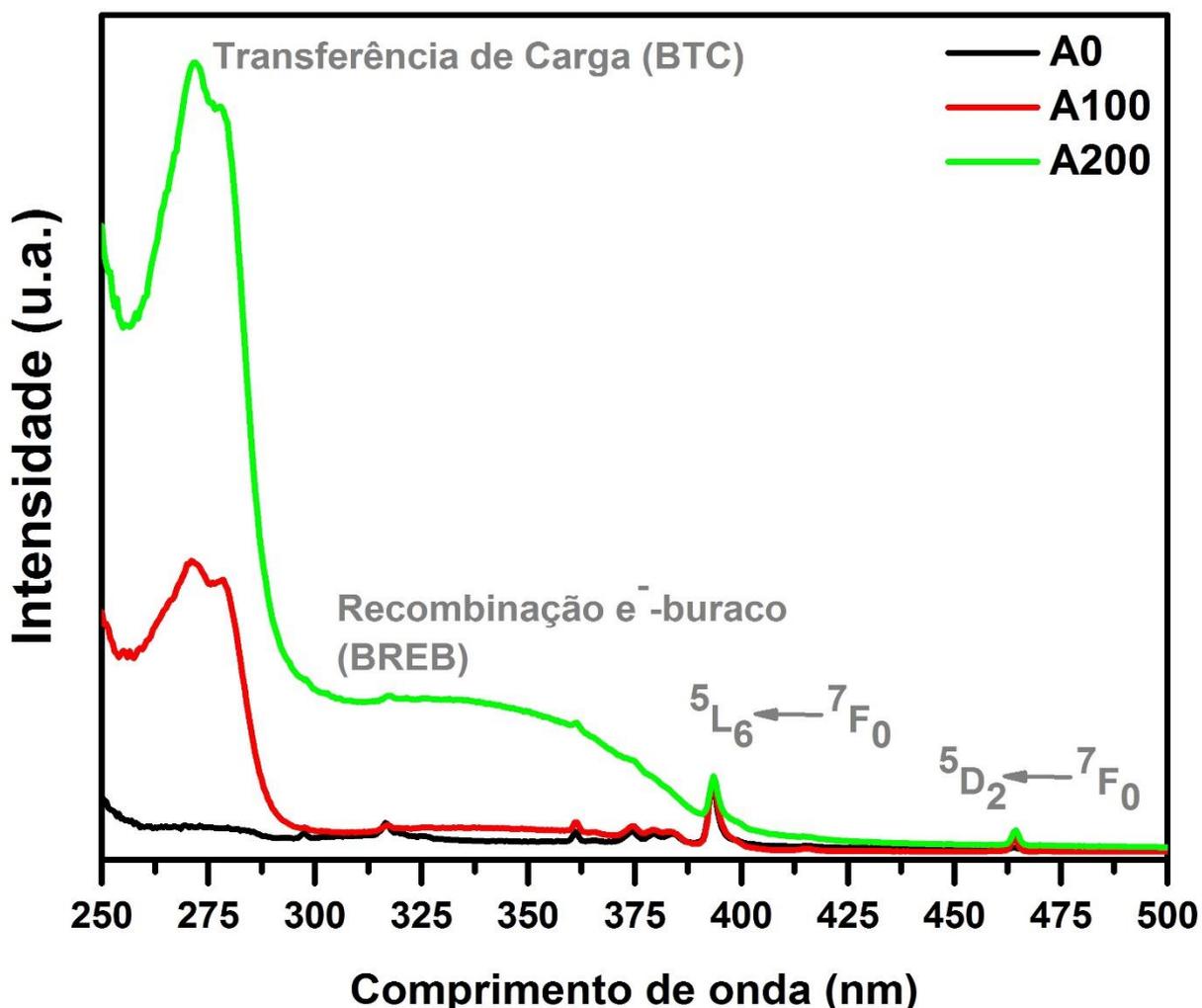
Analisou-se as propriedades luminescentes dos nanocompósitos híbridos $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ a partir dos seus espectros de excitação e de emissão, além de medidas do tempo de vida do estado emissor.

Nos espectros de excitação das amostras A0, A100 e A200, apresentados na Figura 34, pode-se notar bandas de transferência de carga (BTC) largas, na região entre 260 e 300 nm, relacionadas a processos de transferência de carga que ocorrem em virtude da interação dos íons Eu^{3+} com a matriz do nanocompósito híbrido [101,152]. De acordo com alguns dos trabalhos desenvolvidos pelo grupo da Prof^a. Dr^a. Verônica de Zea Bermudez [78,101,153], envolvendo matrizes híbridas constituídas por uma “rede” de sílica ligada a cadeias de poliéter por meio de grupos derivados da ureia ($-\text{NH}-$) e dopadas com íons Eu^{3+} , a interação destes íons com a matriz se dá a partir da sua coordenação com átomos de oxigênio, sejam eles dos grupos carbonila ou das cadeias de poliéter presentes na estrutura dos híbridos. Este raciocínio encontra fundamento nas características químicas dos íons lantanídeos, uma vez que estes, de acordo com Cotton [81], têm preferência por ligantes aniônicos com átomos de alta eletronegatividade como o oxigênio.

No espectro da amostra A0, a BTC apresenta intensidade comparável às demais bandas do espectro, enquanto que nos espectros das demais amostras, A100 e A200, observa-se um aumento considerável da intensidade da BTC em relação às bandas restantes. Este comportamento, intensificação e/ou otimização dos processos de transferência de carga (sensitização), constitui um forte indício da ocorrência de um aumento expressivo da interação estabelecida entre os íons Eu^{3+} e a matriz híbrida, o que naturalmente torna os processos de transferência de carga Eu-O mais eficientes. Ao correlacionar essa observação com os resultados de TG, pode-se inferir que os TT realizados promoveram a retirada de moléculas de H_2O e solventes remanescentes da síntese que se encontravam coordenados aos íons Eu^{3+} . Desta forma, os íons

lantânídeos ficam livres para se coordenar a átomos de oxigênio da matriz híbrida e, conseqüentemente, interagir mais fortemente.

Figura 34 – Espectros de Excitação das amostras A0, A100 e A200 obtidos monitorando a transição hipersensível 0→2 e apresentados no intervalo entre 250 e 500 nm.



Fonte: Autoria Própria

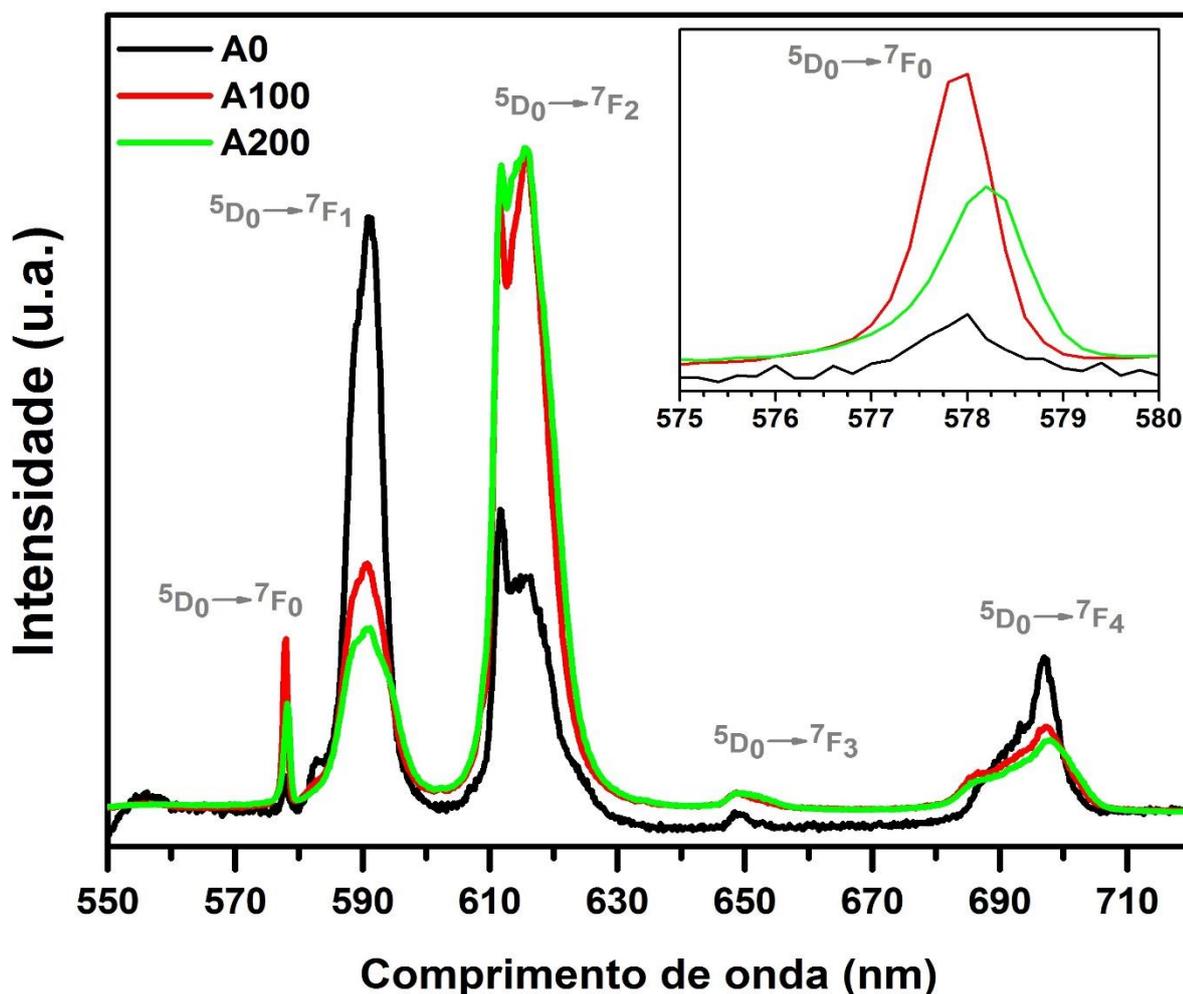
Pode-se ainda notar nos espectros das três amostras uma banda larga na faixa do espectro entre 300 e 390 nm, que se torna claramente visível apenas no espectro da amostra A200, em que sua intensidade relativa é consideravelmente maior. Esta banda é atribuída a processos de recombinação elétron-buraco (BREB) nas partes orgânica (cadeias poliméricas) e/ou inorgânica (rede de sílica) da matriz híbrida [101,154,155].

Nota-se também nos espectros, linhas estreitas referentes às transições intraconfiguracionais ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$, em 393 nm, e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, em 464 nm [101]. Pode-se observar que, nas amostras A100 e A200, estas bandas apresentam baixa intensidade relativa quando comparadas com as BTC. Sendo assim, sugere-se que o

processo de excitação dos íons Eu^{3+} nessas amostras é muito mais eficiente por meio da BTC do que pela excitação direta nos orbitais 4f. Deste modo, para obtenção dos espectros de emissão, as amostras foram excitadas com radiação no comprimento de onda do baricentro das BTC, em aproximadamente 280 nm.

Nos espectros de emissão das três amostras, apresentados na Figura 35, observa-se a presença de bandas referentes a todas as transições $0 \rightarrow J$ ($0 \leq J \leq 4$), características dos íons Eu^{3+} em sítios sem centro de inversão. No espectro da amostra A0 podem também ser notadas as transições ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, centradas em 555 e 585 nm, respectivamente, todavia não foi possível observar as bandas referentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$, pois estas ocorrem em regiões de comprimentos de onda não detectáveis pelo espectrofluorímetro utilizado nas análises.

Figura 35 – Espectros de Emissão das amostras A0, A100 e A200 obtidos à temperatura ambiente a partir de excitação das amostras em 280nm. Destaque: Magnificação da região de comprimentos de onda entre 575 e 580 nm, em que se encontra a transição $0 \rightarrow 0$.



A transição $0 \rightarrow 0$, localizada em aproximadamente 578 nm apresenta-se na forma de uma banda relativamente estreita, o que segundo a literatura de materiais vítreos amorfos dopados com íons Eu^{3+} [91,100,101] indica que o dopante ocupa uma distribuição de sítios com simetrias similares entre si. Pelo fato de o material ser amorfo, ou seja, não apresentar cristalinidade (uniformidade entre as estruturas básicas que o constituem), não é possível que os íons Eu^{3+} ocupem sítios equivalentes, de modo que a emissão ocorre a partir de centros emissores em simetrias levemente diferentes e, por isso, nota-se um certo alargamento das bandas referentes as demais transições $0 \rightarrow J$ em relação ao usualmente observado para espectros de íons lantanídeos.

A ampliação da banda decorrente da transição $0 \rightarrow 0$ permite a sua visualização com maior detalhamento e, por meio de ajustes com o software Origin 9[®], calculou-se a largura à meia altura desta banda em cada espectro, bem como determinou-se com maior precisão o seu baricentro. Os resultados mostram que houve deslocamento da banda para um maior comprimento de onda na amostra A200, baricentro em 17295 cm^{-1} , em relação às demais, centradas em 17304 nm . Por saber que essa banda não-degenerada é relacionada ao “Efeito Nefelauxético” [100,101], ou seja, às influências do caráter covalente das ligações na primeira esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} , pode-se afirmar que o deslocamento para uma região de menor energia quando o TT é realizado ocorre em decorrência da diminuição do grau de covalência das ligações estabelecidas entre os íons lantanídeos e a matriz [101,102]. As larguras à meia altura calculadas, $28,1$; $25,9$ e $31,3 \text{ cm}^{-1}$ para as amostras A0, A100 e A200, respectivamente, demonstram uma tendência de alargamento da banda no espectro da amostra A200 em relação às demais amostras, que pode ser atribuída ao aumento da interação dos íons Eu^{3+} com a matriz [91,100]. Este resultado está em perfeito acordo com as observações feitas a respeito da posição da banda, uma vez que o aumento do caráter iônico das ligações Eu-O na amostra A200 justifica a maior interação Eu-Matriz .

Nos espectros de emissão das amostras A0, A100 e A200, chama a atenção a alteração significativa do perfil de emissão quando o TT é realizado. No espectro da amostra A0, pode-se perceber claramente que a banda relativa à transição $0 \rightarrow 1$ apresenta maior intensidade que a banda relativa à transição $0 \rightarrow 2$. Já nos espectros das amostras A100 e A200, esse comportamento é invertido e nota-se maior intensidade da banda da transição $0 \rightarrow 2$ em relação à banda da transição $0 \rightarrow 1$. Apesar

de não ser adequado comparar as intensidades das bandas presentes nos espectros de amostras diferentes (por conta de questões experimentais associadas à análise [91]), pode-se comparar a razão das áreas integradas sob as bandas (S_{01}/S_{02}), tendo estes valores sido obtidos para as amostras empregando o software Origin 9®.

Na amostra A0, a razão S_{01}/S_{02} é igual a 1,8, valor associado a íons Eu^{3+} ocupando sítios com simetria relativamente alta. Esta associação tem como base os mecanismos por meio dos quais as transições eletrônicas $0 \rightarrow 1$ e $0 \rightarrow 2$ ocorrem, de forma que pode-se utilizar o parâmetro S_{01}/S_{02} como indicador da simetria dos sítios ocupados pelos íons Eu^{3+} [154]. Em uma solução aquosa de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 10^{-3} mol/L, em que os íons Eu^{3+} estão completamente circundados por moléculas de H_2O , S_{01}/S_{02} é igual a 4 [82]. Assim, o valor 1,8 obtido para a amostra A0 indica que, apesar de se supor a presença de uma quantidade considerável de moléculas de H_2O na esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} , estes já estão coordenados, ainda que fracamente, à matriz híbrida. Nas amostras A100 e A200, S_{01}/S_{02} assume os valores 0,37 e 0,27, respectivamente, indicando a presença dos íons Eu^{3+} em sítios com baixa simetria, sendo então provável que um menor número de moléculas iguais esteja coordenado ao seu redor. Conclui-se então a ocorrência de mudança da simetria dos sítios em que os íons lantanídeos se encontram à medida que as amostras são submetidas aos TT, o que justifica o comportamento demonstrado pelo valor S_{01}/S_{02} .

As observações feitas a partir dos espectros de emissão reforçam a hipótese sobre a esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} levantada a partir dos espectros de excitação. Ambos os resultados indicam a presença de grande quantidade de moléculas de solvente na esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} na amostra A0, criando assim um ambiente de simetria relativamente elevada. Por este motivo, o campo elétrico gerado nos sítios em que se encontram os íons lantanídeos é baixo e, conseqüentemente, observa-se maior intensidade da banda de emissão referente à transição $0 \rightarrow 1$ em relação à banda $0 \rightarrow 2$ e o alto valor calculado para S_{01}/S_{02} . Com a realização dos TT, boa parte das moléculas de solventes são removidas e os íons Eu^{3+} podem se coordenar a mais grupos oriundos da matriz, elevando assim o número de ligações $\text{Eu}-\text{O}$, com maior caráter iônico, e interagindo mais fortemente com as estruturas do nanocompósito híbrido. Esta hipótese, apesar de necessitar de maiores comprovações para ser aceita, já seria capaz de explicar a intensificação da banda

referente à transição $0 \rightarrow 2$ nos espectros de emissão e da BTC nos espectros de excitação, além da diminuição do valor de S_{01}/S_{02} calculado para as amostras A100 e A200.

Por conta do baixo número de componentes Stark resolvidos no espectro, não foi possível determinar a simetria dos sítios em que os íons Eu^{3+} estão presentes. No entanto, o perfil dos espectros permitiu o cálculo de parâmetros de emissão e dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, os quais foram utilizados para avaliar a hipótese formulada com os resultados até aqui discutidos. Os valores calculados para os parâmetros mencionados seguem apresentados na Tabela 12.

Dentre os valores obtidos para os parâmetros de emissão, destaca-se o aumento significativo de A_{rad} devido à realização dos TT's. Na amostra A0, em que havia a maior quantidade de moléculas de solventes remanescentes do processo de síntese, o valor de A_{rad} foi o menor, enquanto que nas amostras A100 e A200 houve um aumento gradativo deste parâmetro à medida que a temperatura do TT foi aumentada. Assim, infere-se que o comportamento exibido pelo parâmetro A_{rad} está relacionado com os TT e a conseqüente retirada de grupos supressores de luminescência da esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} , o que está em perfeita concordância com as observações feitas até aqui. Em função deste parâmetro ter seu valor triplicado com a variação da temperatura de TT (da amostra A0 para A200), observa-se um aumento considerável na intensidade de luminescência exibida pelas amostras tratadas, o que já era esperado pela relação direta de proporcionalidade existente entre A_{rad} e a intensidade de luminescência (*vide* Equação 4).

Tabela 12 – Parâmetros de Emissão, Taxa de Emissão Radiativa (A_{rad}), Taxas de Separação ($\beta_{R0 \rightarrow J}$), Tempos de Vida Radiativo e Experimental (τ_{rad} e τ_{exp}), Eficiência Quântica (q), Taxa de Emissão Não-Radiativa (A_{nrad}), número de moléculas de água na esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} ($n_{\text{H}_2\text{O}}$), e Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt, Ω_λ (com $\lambda = 2,4$), calculados para as amostras A0, A100 e A200.

	A_{rad} (ms^{-1})	$\beta_{R0 \rightarrow J}$ (%)		τ_{rad} (ms)	τ_{exp} (ms)	q (%)	A_{nrad} (ms^{-1})	$n_{\text{H}_2\text{O}}$	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)
		J = 1	J = 2							
A0	0,10	48,4	34,2	9,83	0,23	2,32	4,28	4,4	1,18	1,08
A100	0,24	20,5	66,3	4,17	0,32	7,60	2,91	2,9	5,43	1,65
A200	0,30	16,3	72,1	3,31	0,60	18,3	1,35	1,2	7,42	1,78

Fonte: Autoria Própria

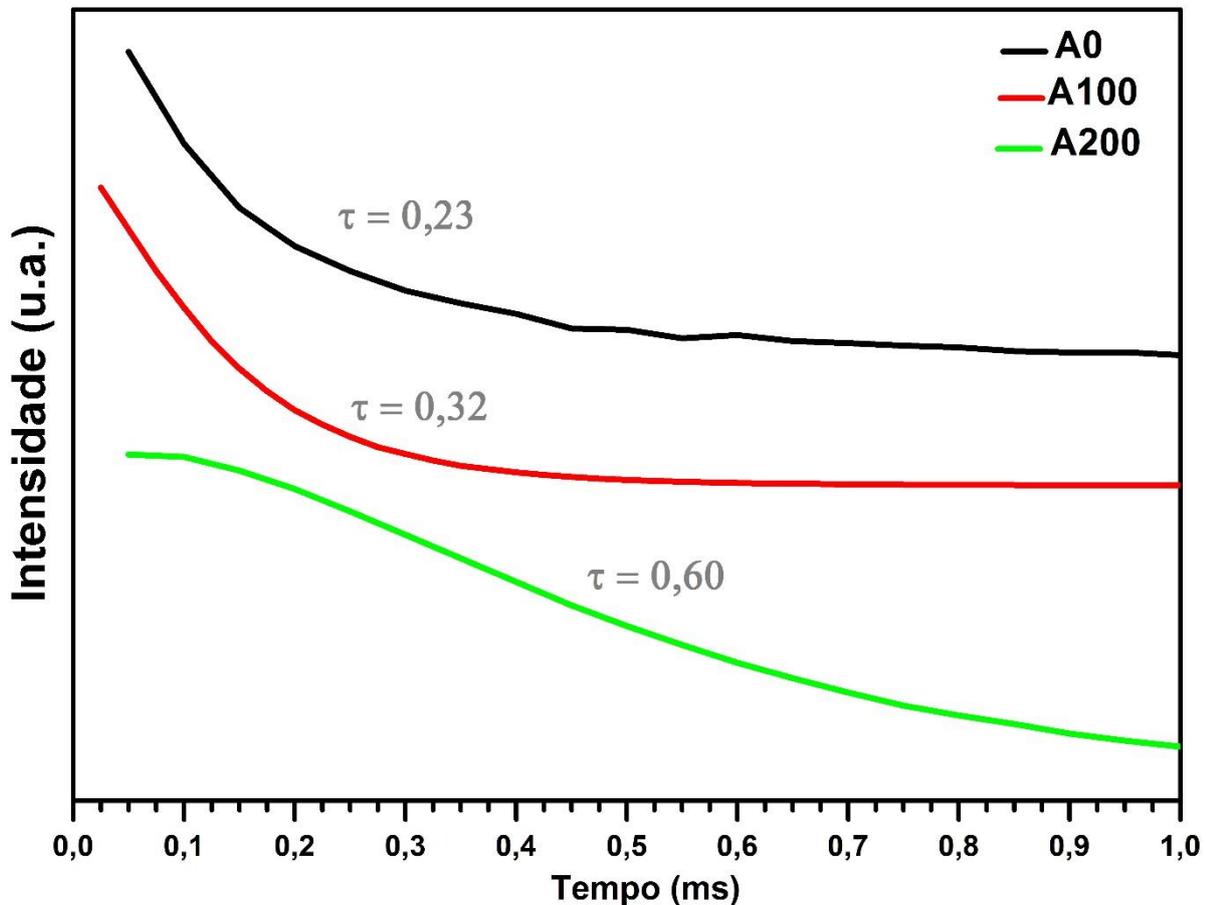
As tendências de variação observadas nos valores das $\beta_{R_{0 \rightarrow j}}$, apresentadas na Tabela 12, corroboram a discussão realizada a partir da razão S_{01}/S_{02} , mostrando que com a realização do TT há diminuição gradativa do percentual de emissão por meio da transição 0–1 e aumento gradativo do percentual de emissão a partir da transição 0→2. O percentual $\beta_{R_{0 \rightarrow 1}}$ é predominante na amostra A0, sendo ele o de maior relevância para a emissão total da amostra, atestando a maior força do mecanismo de dipolo magnético em relação ao de dipolo elétrico e indicado simetria elevada dos sítios ocupados pelos íons Eu^{3+} . Já nas amostras A100 e A200, o percentual predominante é o relacionado ao parâmetro $\beta_{R_{0 \rightarrow 2}}$, indicando maior força do mecanismo de dipolo elétrico em relação ao de dipolo magnético e corroborando a baixa simetria do ambiente químico ao redor dos íons Eu^{3+} já observada para essas amostras. Estes resultados também estão de acordo com a hipótese proposta anteriormente, uma vez que esse comportamento só seria possível com a inversão de simetria dos sítios ocupados pelos íons Eu^{3+} .

À respeito dos tempos de vida do estado excitado $^5\text{D}_0$, observa-se significativa diminuição do parâmetro τ_{rad} , que acompanha a proporcionalidade com que os valores de A_{rad} aumentam (*vide* Equação 13). Na Figura 36 seguem representadas as curvas de decaimento de emissão do estado emissor $^5\text{D}_0$, obtidas a partir da excitação da amostra na BTC ($\lambda_{exc} = 280 \text{ nm}$) e monitoramento da emissão por meio da transição 0→2 ($\lambda_{emi} = 612 \text{ nm}$). É possível observar que as curvas não seguem um decaimento monoexponencial, o que indica a presença de diferentes tempos de vida nas amostras e, conseqüentemente, diferentes sítios ocupados pelos íons Eu^{3+} [154]. Esta indicação reafirma a presença de uma distribuição de sítios ocupados pelos íons dopantes com simetrias similares, o que já havia sido afirmado a partir da discussão acerca da banda da transição 0→0. O tempo de vida médio do estado $^5\text{D}_0$ dos íons Eu^{3+} em cada amostra foi calculado e seus valores seguem apresentados na Tabela 13.

A partir dos valores obtidos para os diferentes tempos de vida, calculou-se a eficiência quântica (q) das amostras, de forma que notou-se uma considerável elevação deste valor (aproximadamente 8 vezes) quando se parte da amostra A0 para a A200. Isto demonstra um grande aumento da eficiência com que a excitação dos íons Eu^{3+} ao estado emissor $^5\text{D}_0$ resulta em decaimentos radiativos, de modo que

pode-se afirmar que o TT realizado promove a evolução dos mecanismos através dos quais os processos de emissão de luz ocorrem.

Figura 36 – Curvas de Decaimento de Emissão do Estado Emissor 5D_0 das amostras A0, A100 e A200 obtidas por meio da excitação da amostra em 280 nm (BTC) e monitorando a transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm).



Fonte: Autoria Própria

Apesar da evolução das propriedades luminescentes promovida pelos TT's, os valores de A_{nrad} calculados são maiores que os de A_{rad} em todas as amostras. Isto indica que, mesmo na amostra tratada a 200 °C, os decaimentos do estado 5D_0 ocorrem majoritariamente por meio de processos não-radiativos. Ainda assim, considera-se os valores apresentados como indícios de que o nanocompósito híbrido SiO_2 -PMMA constitui uma boa matriz para emissão de luminescência por íons lantanídeos, uma vez que os estudos aqui apresentados fizeram uso somente de íons Eu^{3+} em sua forma salina, sem que houvessem ligantes com altos coeficientes de absorção de luz (ϵ) e boas taxas de transferência de energia por efeito antena, como os beta-dicetonatos, a fenantrolina ou a bipyridina.

O parâmetro n_{H_2O} , apesar de fornecer aproximações e não valores precisos à respeito do número de moléculas de H₂O na esfera de coordenação dos íons Eu³⁺, diminui de 4,4 para 2,9 e 1,2 nas amostras A0, A100 e A200, respectivamente. Desta forma, é confirmada a tendência de retirada dos grupos supressores de luminescência da esfera de coordenação dos íons Eu³⁺ promovida pelos TT's.

O decréscimo do número destes grupos, que dispersam a energia a ser usada nos processos radiativos de emissão dos íons Eu³⁺ a partir de processos não-radiativos (vibrônicos), justifica perfeitamente o aumento nos valores dos parâmetros A_{rad} , τ_{exp} e q devido à diminuição dos meios por quais processos não-radiativos poderiam ocorrer. Seguindo o mesmo princípio, o valor de A_{nr} sofre diminuição. Além disso, a tendência observada para os valores de n_{H_2O} ratifica a hipótese formulada anteriormente a respeito da evolução das propriedades luminescentes do nanocompósito híbrido Eu³⁺:SiO₂–PMMA em virtude da realização do TT a 100 °C e posterior otimização destas propriedades com o TT a 200 °C.

Além do estudo do comportamento dos parâmetros de emissão, procedeu-se a análise dos espectros de emissão por meio dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_2 e Ω_4 . Pelo fato de a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ não ter sido detectada em função de limitações experimentais, também não foi possível calcular o parâmetro Ω_6 . Pôde-se notar um aumento gradativo do valor do parâmetro Ω_2 à medida que o TT é realizado. De acordo com Malta e Carlos [100] e Driesen e colaboradores [106,113], este parâmetro está diretamente relacionado às interações de curto alcance estabelecidas entre os íons Eu³⁺ e a matriz na qual eles estão inseridos, de forma que o aumento no valor de Ω_2 é interpretado como decorrente do aumento da interação Eu–matriz. Esta interação, apesar de menor que nos nanocompósitos híbridos dopados com complexos betadicetonatos [91], é suficiente para estabilizar os íons Eu³⁺ na matriz e impor a eles um ambiente de baixa simetria, no caso das amostras A100 e A200. As observações feitas em decorrência dos parâmetros Ω_2 vão ao encontro dos resultados dos espectros de excitação das amostras e, assim, ratificam o aumento da interação Eu–matriz promovido pela realização do TT.

Por sua vez, os baixos valores encontrados para Ω_4 estão de acordo com as ideias de Malta e Carlos [100], que afirmam que este parâmetro está relacionado a efeitos de longo alcance na matriz. Este parâmetro, utilizado por Driesen e colaboradores [113] como fonte de informações sobre a rigidez da matriz, apresenta

tendência de crescimento à medida que o TT é realizado, indicando assim um aumento da rigidez da matriz. Esta observação é coerente com os resultados de RMN ^{29}Si , os quais indicam mudanças nas estruturas de silício, de modo a concluir que as alterações detectadas pela ressonância eram de retração da “rede” de sílica e consequente aumento de sua rigidez.

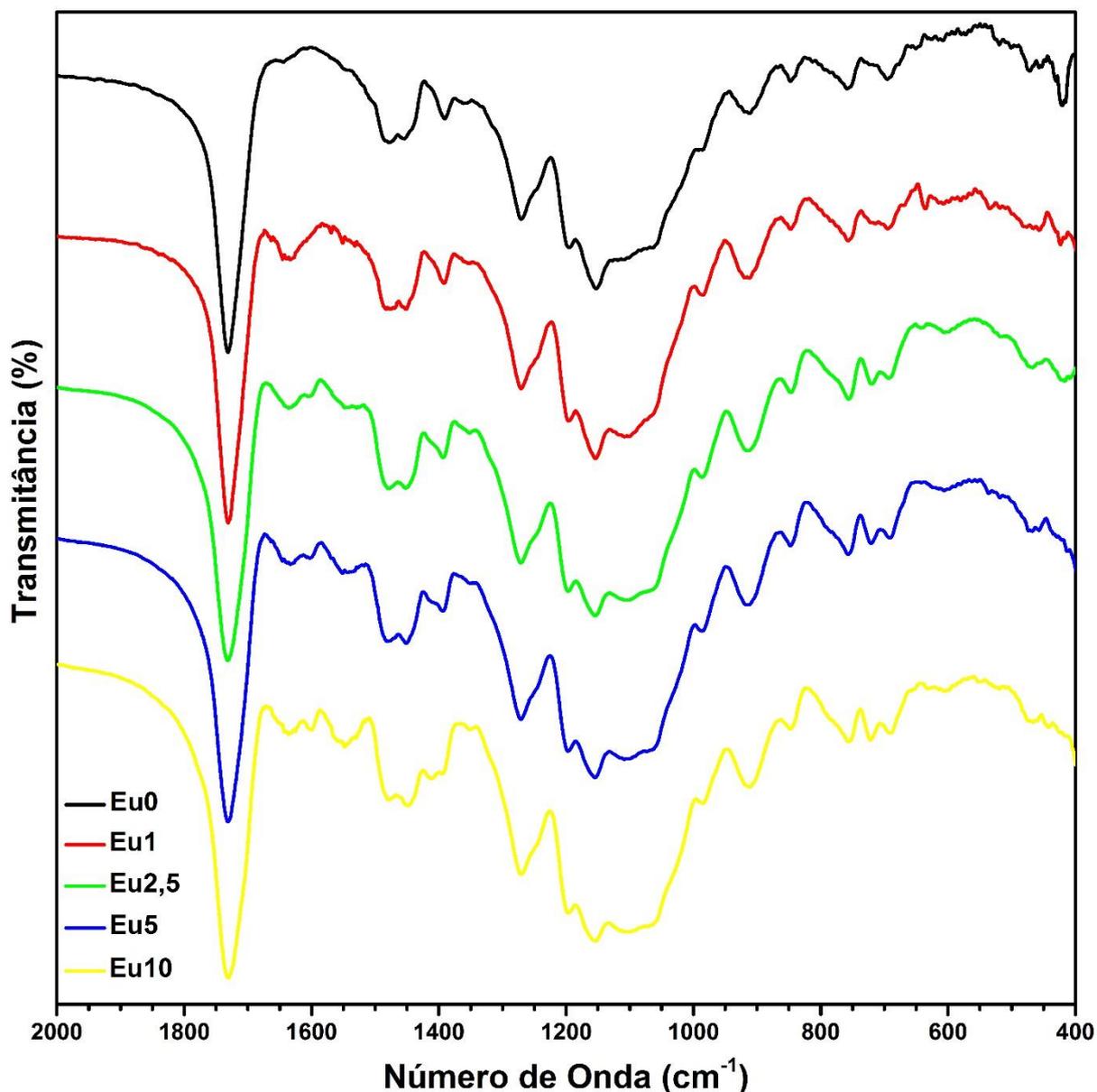
4.3 – Efeitos da concentração do dopante sobre a estrutura e as propriedades luminescentes do nanocompósito híbrido $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$

No decorrer desta seção, serão apresentados resultados de caracterizações estruturais (FTIR e TG) e de fotoluminescência (espectros de excitação, espectros de emissão e curvas de decaimento do estado emissor $^5\text{D}_0$) obtidos a partir de amostras do nanocompósito híbrido $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ não-dopado e dopado em diferentes razões molares Eu^{3+}/Si (0,01; 0,025; 0,05 e 0,10). Como descrito na metodologia, a dopagem foi realizada a partir de uma solução etanólica de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e resultou em 1; 2,5; 5 e 10 % de íons Eu^{3+} em relação ao número de átomos de Silício. Partindo deste princípio, as amostras foram denominadas Eu0 (não-dopada), Eu1 (1 % do dopante), Eu2,5 (2,5 % do dopante), Eu5 (5 % do dopante) e Eu10 (10 % do dopante). Todas as amostras discutidas nesta seção foram tratadas a 200 °C por 3 horas em virtude dos resultados discutidos na seção anterior, que apontaram para a otimização das propriedades luminescentes dos nanocompósitos híbridos $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ quando submetidos a estas condições.

4.2.1 – Caracterização Estrutural: FTIR e TG

A influência da concentração de Eu^{3+} sobre a estrutura dos nanocompósitos foi avaliada por FTIR e os espectros das amostras Eu0, Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10 no intervalo de 2000 a 400 cm^{-1} são apresentados na Figura 37. Pode-se perceber um alto grau de similaridade entre os perfis espectrais, não sendo destacável uma tendência de variação causada pelo aumento da concentração de íons Eu^{3+} nas amostras.

Figura 37 – Espectros de FTIR das amostras Eu0, Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10 apresentados na região compreendida entre 2000 e 400 cm^{-1} .

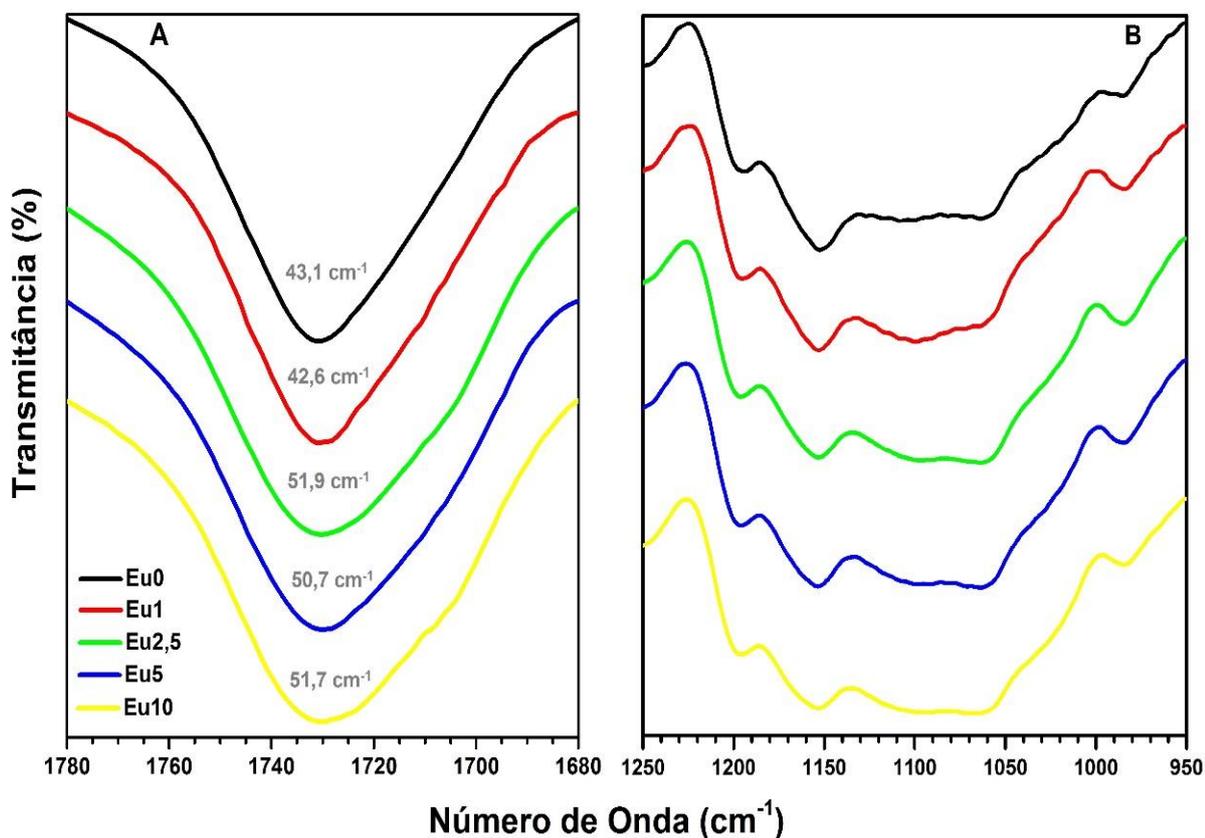


Fonte: Autoria Própria

Com base no trabalho de Bermudez e colaboradores [101], em que espectros de FTIR indicam a coordenação de íons Eu^{3+} em átomos de oxigênio de grupos carbonila e das cadeias de poliéter presentes no material híbrido por eles estudados, esperava-se que de modo análogo fossem observados deslocamentos da posição da banda originada pelos estiramentos das ligações $\text{C}=\text{O}$ em carbonilas de ésteres. No entanto, a tendência não é observada nesses espectros, os quais apresentam a banda das carbonilas centrada em valores entre 1730 e 1731 cm^{-1} , sendo portanto a variação menor que a resolução do espectrofotômetro utilizado na aquisição dos espectros (2 cm^{-1}).

Por outro lado, com a ampliação da região da banda em análise (Figura 38A), pôde-se notar uma tendência de alargamento deste sinal à medida que a concentração de íons Eu^{3+} aumenta. No espectro da amostra Eu0, a largura à meia altura desta banda foi estimada em $43,1 \text{ cm}^{-1}$, valor este que sofreu variação menor que a resolução do equipamento no espectro da amostra Eu1 ($42,6 \text{ cm}^{-1}$) e pode ser considerado constante. Já nas demais amostras, com concentrações de íons Eu^{3+} consideravelmente maiores, as larguras à meia altura de Eu2,5; Eu5 e Eu10 são, respectivamente, $51,9$; $50,7$ e $51,7 \text{ cm}^{-1}$, valores estes que superam as possíveis variações ocasionadas pela resolução do equipamento.

Figura 38 – Espectros de FTIR das amostras Eu0, Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10 apresentados nas regiões compreendidas entre: A – 1780 e 1680 cm^{-1} , B – 1250 e 950 cm^{-1} .



Fonte: Autoria Própria

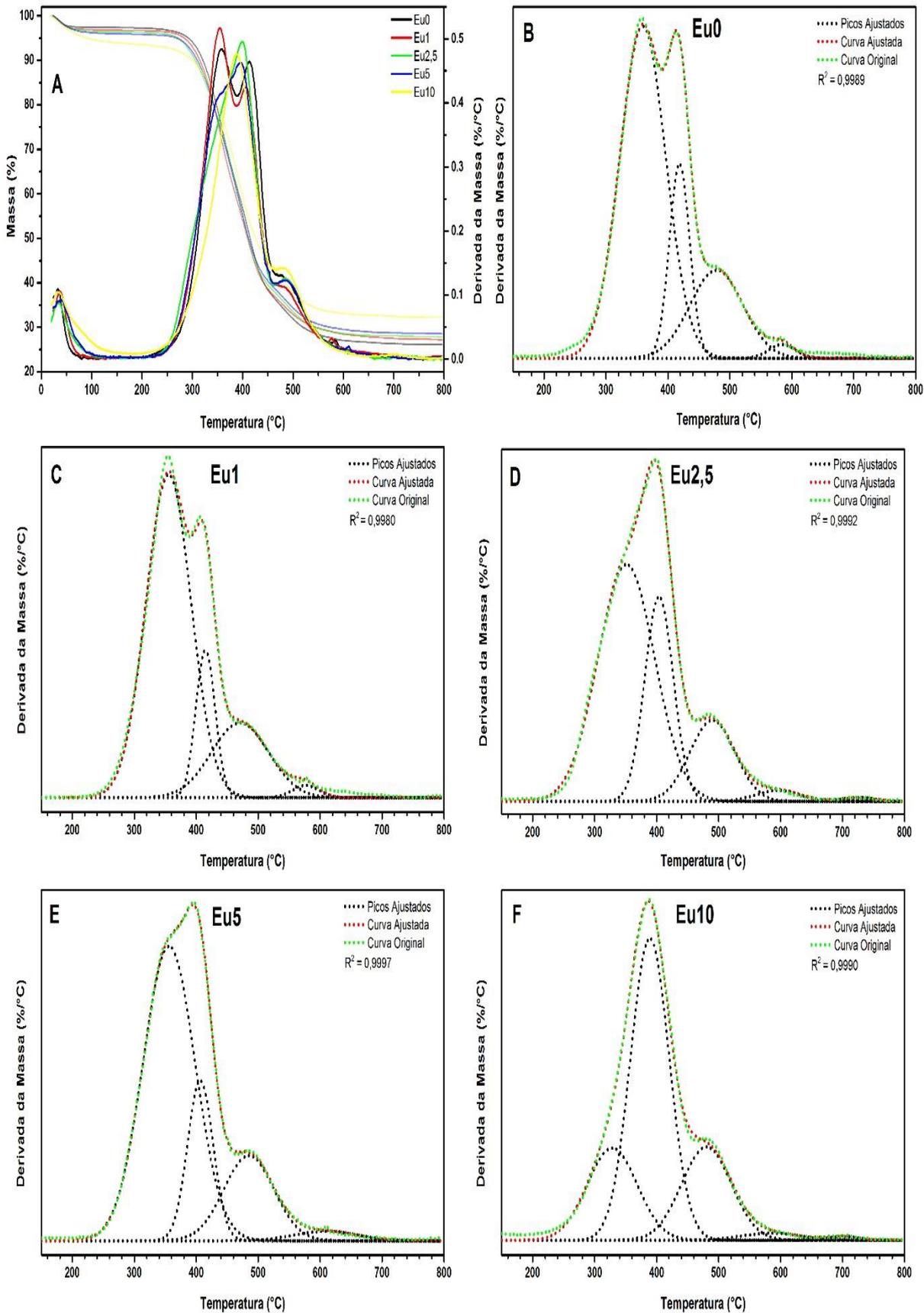
Presume-se que o alargamento da banda em análise pode ser ocasionado pela coordenação de íons Eu^{3+} aos átomos de oxigênio dos grupos carbonila presentes na matriz híbrida, uma vez que o surgimento de carbonilas coordenadas seria capaz de fazer com que a absorção da radiação infravermelha ocorresse em números de onda ligeiramente diferentes das carbonilas livres, acarretando assim num alargamento da banda oriunda desses grupos.

Na região do espectro em que se encontram os sinais referentes à vibração das ligações C–O dos grupos ésteres (1100–1300 cm^{-1}) e os principais sinais referentes à vibração das diferentes ligações nas estruturas de silício (1250–950 cm^{-1}) não foram notadas divergências mesmo com a ampliação da região como mostrado na Figura 38B. Nestes intervalos, as bandas presentes nos espectros das amostras Eu0 a Eu10 são centradas em valores muito similares, aproximadamente 1196 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-O-C}}$), 1154 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-O}}$), 1104 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$), 1062 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$), 983 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-O-C}}$). Desta forma, é possível supor que o aumento da concentração de íons lantanídeos não exerce influências significativas sobre os grupos ésteres presentes nas cadeias orgânicas destes sistemas, assim como nas estruturas de silício formadas pelas reações de hidrólise e condensação do precursor inorgânico (MPTS).

A influência da quantidade do dopante sobre o comportamento térmico das amostras foi avaliada por termogravimetria. As curvas TG e DTG obtidas seguem apresentadas na Figura 39A, nas quais é possível observar que o 1º evento térmico envolve percentuais de perda de massa crescentes quando se parte da amostra Eu0 (2,5 %) até a Eu10 (6,3 %). Este evento, como discutido anteriormente, é associado à dessorção de gases fisissorvidos e à remoção de moléculas de solvente remanescentes da síntese que se encontram fracamente ligadas à estrutura dos nanocompósitos híbridos [125].

Deste modo, os resultados indicam a presença de uma maior quantidade de moléculas de solvente nas amostras com quantidades de dopante mais elevadas, o que sugere estar relacionado ao volume de EtOH utilizado durante o processo de dopagem das amostras. Como visto anteriormente (*vide* Capítulo 3), são utilizados 0,45; 1,05; 2,1 e 4,2 mL da solução etanólica de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para dopar as amostras Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10, respectivamente, de forma que quantidades crescentes de solventes foram empregadas e, portanto, é esperado que o evento relacionado à remoção dessas moléculas envolva valores crescentes de $\%M_D$. Observa-se ainda que, apesar de tratadas a 200 °C, as amostras apresentam quantidades apreciáveis de solventes, o que pode influenciar negativamente as propriedades luminescentes exibidas pelos nanocompósitos híbridos $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ (*vide* Subseção 4.2.2). Os valores de $\%M_D$ de todas as amostras, juntamente com $T_i \rightarrow T_f, T_{m\acute{a}x}$, o percentual de resíduo e a atribuição dos eventos, seguem apresentados na Tabela 13.

Figura 39 – A: curvas TG e DTG das amostras Eu0, Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10 apresentadas no intervalo entre a temperatura ambiente e 800 °C. B a F: Ajuste dos picos sobrepostos na região entre 150 e 800 °C das curvas DTG das amostras mencionadas.



Fonte: Autoria Própria

As Figuras 39B a 39F apresentam as curvas DTG (pontilhado verde), o ajuste de seus picos sobrepostos entre 150 e 800 °C (pontilhado preto) e as curvas DTG ajustadas a partir da soma dos picos separados (pontilhado vermelho) das amostras Eu0 a Eu10. A partir do tratamento matemático realizado, obteve-se os parâmetros $\%M_D$, $(T_i \rightarrow T_f)$ e $T_{m\acute{a}x}$ relacionados com cada evento térmico. Pode-se observar uma variação substancial da relação entre as áreas referentes aos 2º e 3º picos, sendo esta variação associada ao diferente grau de formação de cadeias poliméricas insaturadas (cadeias com ligações duplas terminais quebradas durante o 2º evento térmico) e saturadas (cadeias chamadas de “cabeça-cauda” compostas unicamente por ligações simples e quebradas durante o 3º evento térmico). Esse comportamento é claramente observável na variação dos valores de $\%M_D$ desses eventos, que se apresentam oscilantes, com destaque para a amostra Eu10.

Por sua vez, os valores de $\%M_D$ para o 4º evento, associado à remoção de moléculas de H₂O originadas pelo processo de condensação de grupos Si–OH, são similares em todas as amostras, o que é atribuído à composição constante de precursor da fase inorgânica empregado (MPTS). Pode-se destacar a presença de um 5º evento nas curvas TG, não observado nas curvas até então apresentadas, que ocorre em uma faixa de temperatura mais elevada que os demais. Este evento pode ser atribuído à continuação dos processos de condensação de cadeias de Si–OH, as quais foram parcialmente condensadas durante o 4º evento e, portanto, oferecem maior resistência à novos processos desse tipo. Isto explica o baixo, porém altamente similar, valor de $\%M_D$ nas amostras analisadas.

Por fim, o percentual de resíduo das amostras apresenta uma tendência de crescimento em função do aumento da concentração dos íons lantanídeos (*vide* Tabela 13). Esse comportamento pode ser explicado pela formação a altas temperaturas de Eu₂O₃, composto termicamente estável, a partir dos cátions de Eu³⁺, de modo que a maior quantidade de dopante implica na presença de uma maior massa de óxido no resíduo da análise.

Tabela 13 – $T_i \rightarrow T_f$, $T_{m\acute{a}x}$, $\%M_D$, Percentual de Resíduo e Atribuição dos eventos térmicos presentes nas curvas DTG das amostras Eu0, Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10. Os parâmetros apresentados foram obtidos por meio da separação dos eventos nas curvas DTG e posterior análise da área sob cada pico.

		Eu0	Eu1	Eu2,5	Eu5	Eu10	Atribuição
1° Evento	$(T_i \rightarrow T_f)^a$	Até 70 °C	Até 82 °C	Até 145 °C	Até 149 °C	Até 173 °C	Moléculas de Solvente/Gases Adsorvidos
	$T_{m\acute{a}x}^b$	33 °C	37 °C	34 °C	41 °C	35 °C	
	$\%M_D^c$	2,5 %	3,1 %	3,7 %	4,1 %	6,3 %	
2° Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	216–508 °C	211–501 °C	185–520 °C	202–517 °C	192–466 °C	Despolimerização (Grupos Vinil Terminais)
	$T_{m\acute{a}x}$	359 °C	355 °C	351 °C	356 °C	328 °C	
	$\%M_D$	45,0 %	46,1 %	39,0 %	42,5 %	13,2 %	
3° Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	354–489 °C	355–482 °C	320–496 °C	332–493 °C	269–513 °C	Despolimerização (“Cabeça-Cauda”)
	$T_{m\acute{a}x}$	419 °C	415 °C	404 °C	406 °C	389 °C	
	$\%M_D$	11,6 %	9,0 %	17,0 %	11,3 %	33,5 %	
4° Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	335–634 °C	333–635 °C	374–619 °C	353–625 °C	354–621 °C	Moléculas de H ₂ O oriundas da condensação de grupos silanol
	$T_{m\acute{a}x}$	478 °C	471 °C	490 °C	485 °C	480 °C	
	$\%M_D$	13,7 %	13,5 %	10,6 %	11,8 %	13,3 %	
5° Evento	$(T_i \rightarrow T_f)$	520–653 °C	519–644 °C	513–693 °C	495–738 °C	484–697 °C	Moléculas de H ₂ O oriundas da condensação de grupos silanol
	$T_{m\acute{a}x}$	584 °C	576 °C	596 °C	609 °C	584 °C	
	$\%M_D$	1,1 %	1,0 %	1,4 %	1,6 %	1,2 %	
Percentual de Resíduo		26,1 %	27,2 %	27,9 %	28,6 %	32,2 %	Rede de Sílica com grupos orgânicos fortemente ligados

a – Intervalo de temperaturas em que o evento ocorre **b** – Temperatura de Taxa de Decomposição Máxima **c** – Percentual de Massa decomposta pelo evento térmico

Fonte: Autoria Própria

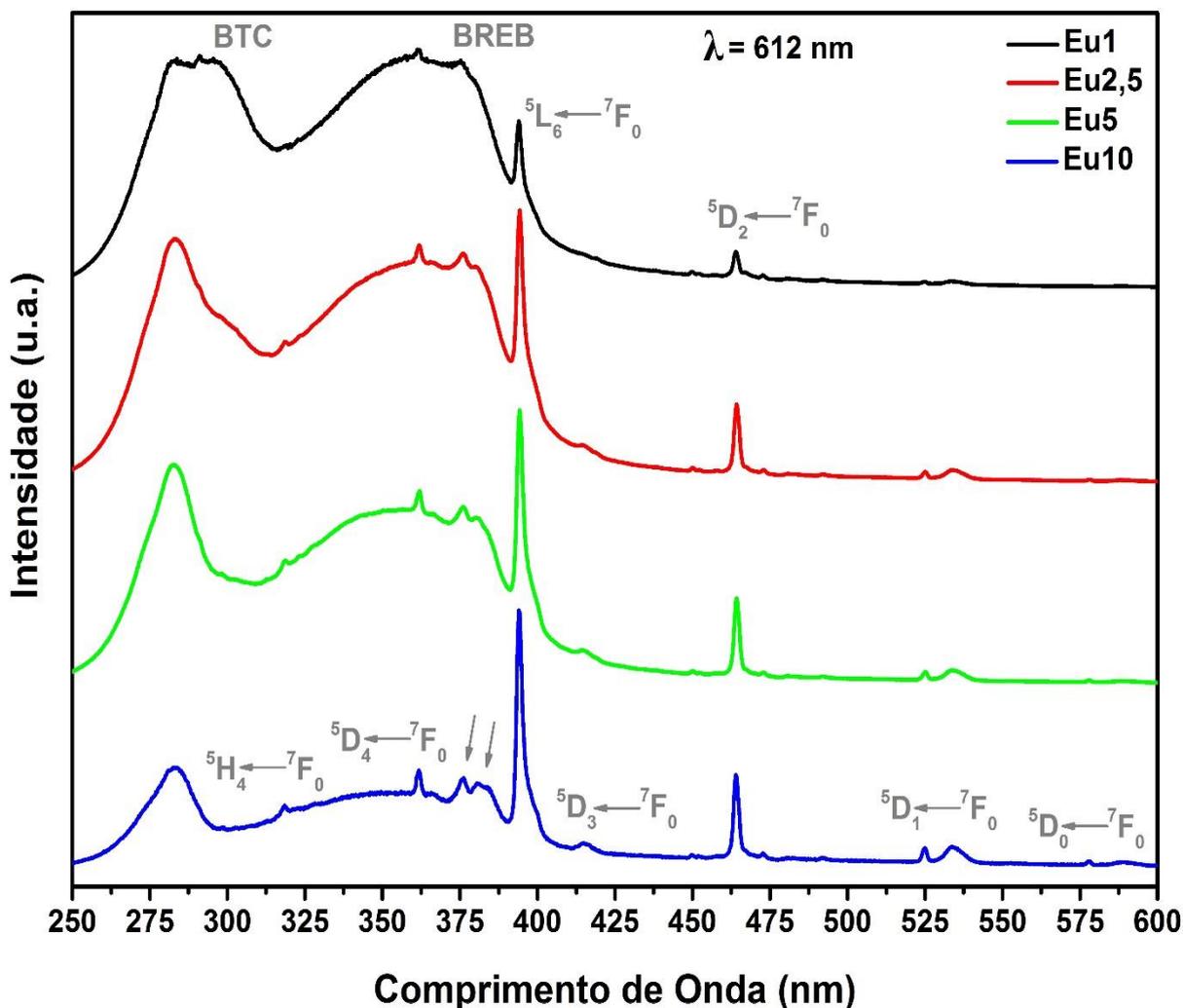
4.3.2 – Propriedades Luminescentes: Espectroscopia de Fotoluminescência

O estudo comparativo das propriedades luminescentes exibidas pelos nanocompósitos híbridos $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ dopados com diferentes quantidades de íons Eu^{3+} foi realizado por meio da aquisição de espectros de excitação e emissão, bem como de curvas de decaimento do estado emissor ($^5\text{D}_0$) das amostras.

Na Figura 40 são apresentados os espectros de excitação das amostras Eu1; Eu2,5; Eu5 e Eu10, nos quais pode-se observar uma tendência de estruturação e melhor definição das bandas referentes às transições intraconfiguracionais dos íons Eu^{3+} à medida que a concentração do dopante aumenta. No espectro da amostra Eu1 observa-se a presença de bandas largas com as maiores intensidades originadas por processos de transferência de carga (BTC – centrada em aproximadamente 290 nm) [101,152] e de recombinação elétrons-buraco (BREB – centrada em aproximadamente 360 nm) [101,154,155]. Por sua vez, as bandas oriundas da excitação direta nos íons Eu^{3+} apresentam intensidades mais baixas e, à exceção das transições $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (393 nm) e $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (464 nm) [101], são praticamente imperceptíveis. Tendência similar foi observada por Ribeiro e colaboradores [116] em um estudo sobre a luminescência de híbridos sílica-polietilenoglicol dopados com íons Eu^{3+} . Neste trabalho os autores atribuem essa tendência à formação de algum tipo de composto estequiométrico entre os íons dopante e a matriz híbrida ou, possivelmente, de “clusters” dos íons lantanídeo (aglomerados em que estes íons ficam muito próximos uns dos outros).

Em contrapartida, à medida que a concentração de íons Eu^{3+} nas amostras é aumentada torna-se mais marcante a presença das bandas resultantes de processos de excitação direta. Nota-se uma considerável redução da intensidade de uma possível componente da BTC centrada em aproximadamente 295 nm, a qual é apresentada na forma de um ombro no espectro da amostra Eu2,5 e está ausente nas amostras Eu5 e Eu10. Esta tendência causa um estreitamento da BTC e indica que a presença de um maior número de íons lantanídeos no sistema afeta consideravelmente a eficiência do processo de sensitização por meio da matriz, fato que também pode ser observado pelos valores da relação de intensidade entre a BTC e a banda associada à transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ ($\frac{S_{BTC}}{S_{^5L_6}}$) que parte de 22,5 em Eu1 para 2,0 em Eu10 [154].

Figura 40 – Espectros de Excitação das amostras Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10 obtidos monitorando a transição hipersensitiva 0→2, em aproximadamente 612 nm, e apresentados no intervalo de comprimentos de onda entre 250 e 600 nm.



Fonte: Autoria Própria

Sabe-se que a intensidade das transições intraconfiguracionais, como a ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$, mantém estreita relação com a concentração de íons Eu^{3+} no meio, enquanto que fatores diversos, como a interação com a matriz e a formação de “clusters” de íons lantanídeos, exercem influências sobre a intensidade das BTC. Desta forma, a tendência de diminuição do valor de $S_{BTC}/S_{{}^5L_6}$ ao passo que aumenta a concentração de íons Eu^{3+} pode ser atribuída a um decréscimo do grau de interação Eu^{3+} -matriz, o que poderia ser causado pela ocupação de sítios diferentes pelos íons lantanídeos em concentrações mais elevadas. Com a elevação gradual da quantidade de íons Eu^{3+} nas amostras Eu2,5; Eu5 e Eu10 nota-se um aumento da intensidade relativa da banda de excitação para o nível 5L_6 . Contudo, esse aumento tem como reflexo a diminuição na intensidade relativa da BTC, indicando que os íons adicionais não estão

coordenados da mesma forma que os primeiros e, assim, podem diferir quanto a suas propriedades luminescentes.

Comportamento similar ao demonstrado pelas BTC ocorre com as BREB, entre 300 e 390 nm [154]. A diminuição da intensidade relativa destas bandas é visível e reafirma a diminuição da interação Eu–matriz nas amostras com maior percentual de íons Eu^{3+} . Por outro lado, no sentido oposto às tendências observadas para a BTC e a BREB, há intensificação das bandas associadas às transições 4f–4f em virtude do aumento da concentração dos íons lantanídeos. Assim, torna-se clara a presença de mais sinais relativos transições intraconfiguracionais, sendo elas: ${}^5H_4 \leftarrow {}^7F_0$ (318 nm), ${}^5D_4 \leftarrow {}^7F_0$ (362 nm), ${}^5G_j \leftarrow {}^7F_0$ (375, 380 e 384 nm), ${}^5D_3 \leftarrow {}^7F_0$ (415 nm), ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_0$ (534 nm) e ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$ (578 nm) [156].

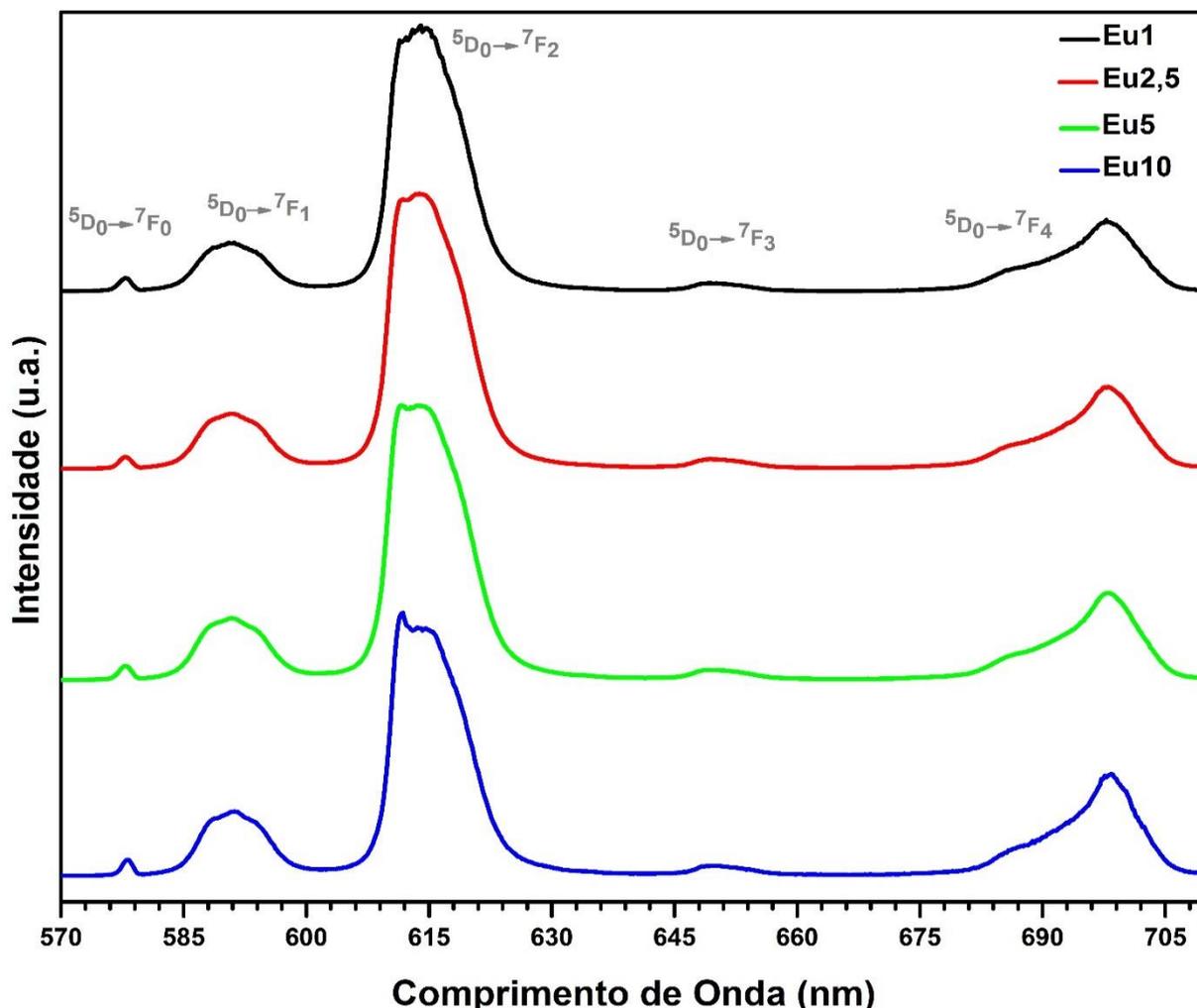
As observações feitas constituem indícios de formação de “clusters” entre íons Eu^{3+} , o que explica a mudança da coordenação dos íons dopantes e conseqüente alteração do perfil dos espectros de excitação. O surgimento desses aglomerados diminui a interação dos íons dopantes com a matriz híbrida, uma vez que estes começam a interagir primordialmente entre si. Os “clusters” favorecem, ainda, o chamado efeito de supressão de luminescência por transferência de energia entre íons lantanídeos, ou seja, facilita que a radiação emitida por um centro emissor seja absorvida por outro para sua própria excitação e/ou para decaimentos não-radiativos. Os trabalhos de Bian e colaboradores [105] e Yan [119] mostraram que esses efeitos são mais raros em matrizes constituídas por “redes” de sílica, no entanto, aparentemente o material em estudo constitui um dos casos em que essa observação não é válida.

De maneira geral, pode-se dizer que ocorrem mudanças significativas no perfil de excitação das amostras analisadas em virtude do aumento da concentração de íons Eu^{3+} . O perfil espectral da amostra Eu1 é compatível com íons lantanídeos em uma matriz amorfa preparada pelo PSG, com baixo número de componentes resolvidos e transições intraconfiguracionais com intensidade mais baixa que as bandas oriundas de processos de sensibilização por meio da matriz. Por outro lado, o perfil espectral da amostra com maior quantidade de íons Eu^{3+} é bem diferente do anterior, caracterizado pelo surgimento de um maior número de transições 4f–4f e intensificação destas transições, sendo este compatível com a excitação de centros emissores em ambientes com certo grau de cristalinidade. Esse tipo de

comportamento também foi reportado no trabalho de Ribeiro e colaboradores [116], sendo possível inferir que o material estudado no presente trabalho apresenta comportamento análogo ao do trabalho citado.

Apesar da diminuição de sua intensidade relativa nos espectros das amostras com concentrações de íons Eu^{3+} mais elevadas, escolheu-se, em um primeiro momento, o baricentro da BTC (280 nm) como o comprimento de onda utilizado na excitação das amostras visando obter os espectros de emissão e as curvas de decaimento do estado emissor $^5\text{D}_0$. Na Figura 41, seguem apresentados os espectros de emissão das amostras Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10, os quais demonstraram perfis com bom nível de similaridade. De forma geral, observa-se que, ao contrário do TT, a concentração dos íons Eu^{3+} no meio não tem uma influência tão determinante no comportamento de emissão das amostras, o que pode ser justificado pela ausência de mudanças drásticas no perfil de emissão.

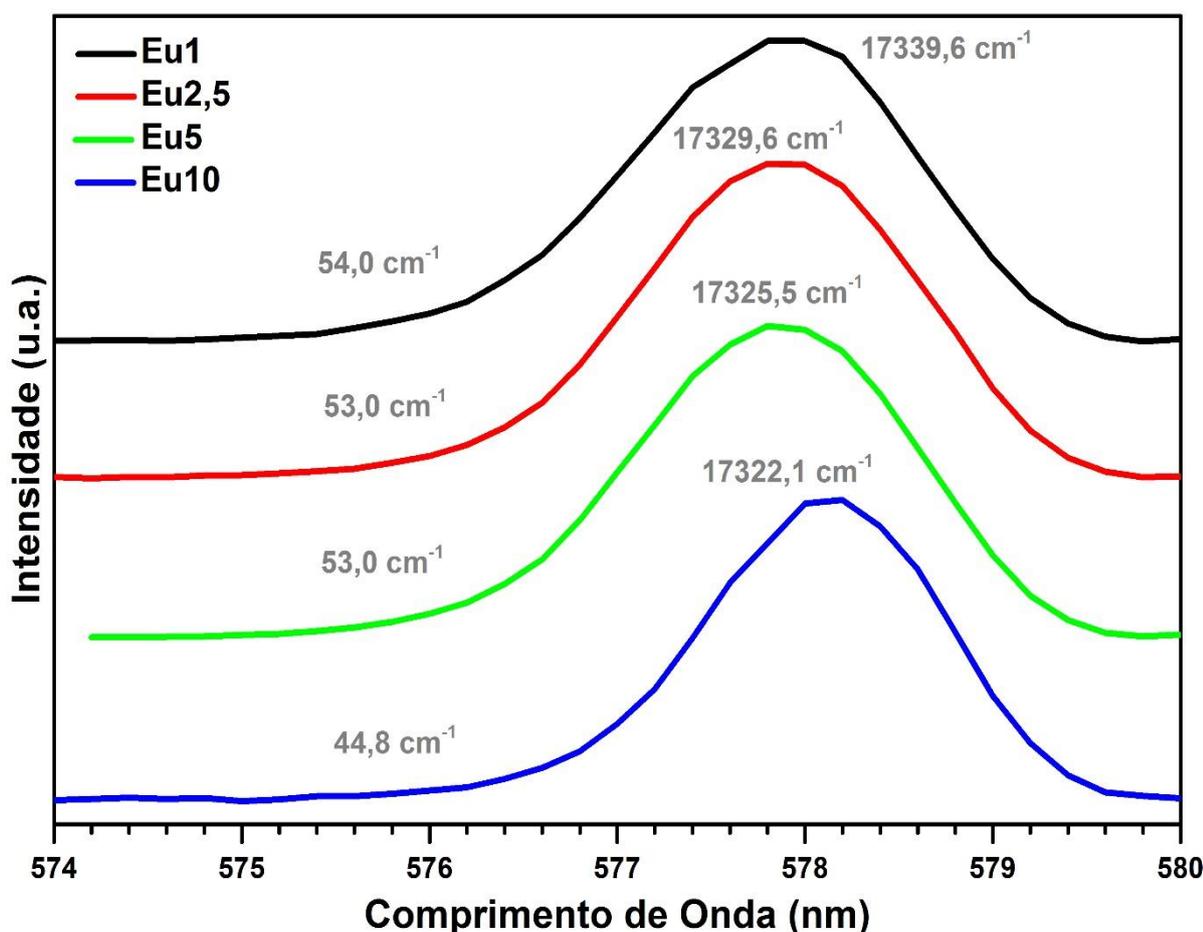
Figura 41 – Espectros de Emissão das amostras Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10 obtidos a partir da excitação das amostras em 280 nm (BTC).



Fonte: Autoria Própria

Em todos os espectros de emissão é possível notar a presença de todas as transições intraconfiguracionais ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($0 \leq J \leq 4$), características de íons Eu^{3+} em sítios não-centrossimétricos. A transição $0 \rightarrow 0$ que, de acordo com Malta e Carlos [100], é intrinsecamente relacionada ao efeito nefelauxético e, por conseguinte, ao grau de covalência das ligações estabelecidas pelos íons lantanídeos apresenta-se em todos os espectros na forma de uma banda relativamente estreita e de baixa intensidade em aproximadamente 578 nm. Por essa característica de fornecer informações acerca das ligações entre o dopante e a matriz, destacou-se a região em que essa banda está presente, como pode ser visto na Figura 42, a fim de realizar análises mais precisas.

Figura 42 – Banda referente à transição $0 \rightarrow 0$ dos espectros de emissão das amostras Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10. À esquerda das bandas é apresentado o valor calculado para sua largura à meia altura e acima de cada banda é discriminada a posição de seu baricentro.



Fonte: Autoria Própria

Como esperado para materiais amorfos de origem vítrea, a presença de uma banda da transição $0 \rightarrow 0$ relativamente estreita indica que os íons Eu^{3+} estão

distribuídos em uma série de sítios com simetrias similares. Isto é comumente observado em materiais como os estudados no presente trabalho [91,100,101] e relaciona-se com o fato de não existirem sítios equivalentes ao longo de toda a estrutura do material, o que faz com que a coordenação dos íons Eu^{3+} ocorra em pontos com simetrias ligeiramente distintas entre si. As larguras à meia altura das bandas em análise foram calculadas e observou-se uma tendência de decréscimo desses valores, variando de $54,0 \text{ cm}^{-1}$ na amostra Eu1 para $44,8 \text{ cm}^{-1}$ na Eu10. Esse comportamento confirma as observações feitas a partir dos espectros de excitação, reafirmando a possibilidade de o aumento da concentração de íons Eu^{3+} no sistema resultar na formação de sítios com maior grau de cristalinidade, os quais poderiam ser os já mencionados “*clusters*”.

Por sua vez, o baricentro da banda referente à transição $0 \rightarrow 0$ desloca-se progressivamente para a região de mais baixa energia, como pode ser observado na Figura 42. De um valor inicial de $17339,6 \text{ cm}^{-1}$ na amostra Eu0, o baricentro desloca-se para $17322,1 \text{ cm}^{-1}$ na amostra Eu10, o que configura, de acordo com Carlos, Malta e Albuquerque [102], um aumento do grau de covalência das ligações estabelecidas entre os íons Eu^{3+} e sua primeira esfera de coordenação. Esta variação é mais um sinal da mudança do ambiente em que os íons Eu^{3+} estão coordenados, de forma que está de acordo com discussões feitas até aqui.

Outro ponto importante a se destacar nos espectros de emissão mostrados na Figura 41 diz respeito à relação de intensidades entre as bandas associadas às transições $0 \rightarrow 1$ e $0 \rightarrow 2$ ($S_{0 \rightarrow 1}/S_{0 \rightarrow 2}$). Ao contrário do observado no estudo acerca dos efeitos de tratamentos térmicos (alteração marcante no perfil dos espectros de emissão) não houve uma grande alteração no perfil espectral, o que pode ser confirmado pelos valores de $S_{0 \rightarrow 1}/S_{0 \rightarrow 2}$, que são 0,15; 0,16; 0,18 e 0,20 para as amostras Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10, respectivamente. Apesar de pequena, a tendência de crescimento do valor do parâmetro em questão leva a crer na ocupação de sítios com maior grau de simetria à medida que a concentração de íons Eu^{3+} é aumentada, ou que o número de sítios com maior simetria é aumentado em relação às amostras com menores concentrações de dopante [101]. Este resultado pode ter sido obtido em consequência da formação dos “*clusters*” que, provavelmente, apresentam maior simetria que os sítios ocupados na matriz híbrida amorfa. Desta forma, a leve

tendência de variação no parâmetro $S_{0 \rightarrow 1} / S_{0 \rightarrow 2}$ também está em concordância com a hipótese de formação de aglomerados de íons Eu^{3+} . De modo geral, pode-se ainda afirmar que a realização do tratamento térmico a 200 °C por 3 horas faz com que os íons dopantes ocupem sítios de baixa simetria independentemente da concentração empregada, uma vez que este parâmetro não foi determinante frente às influências causadas pelo primeiro.

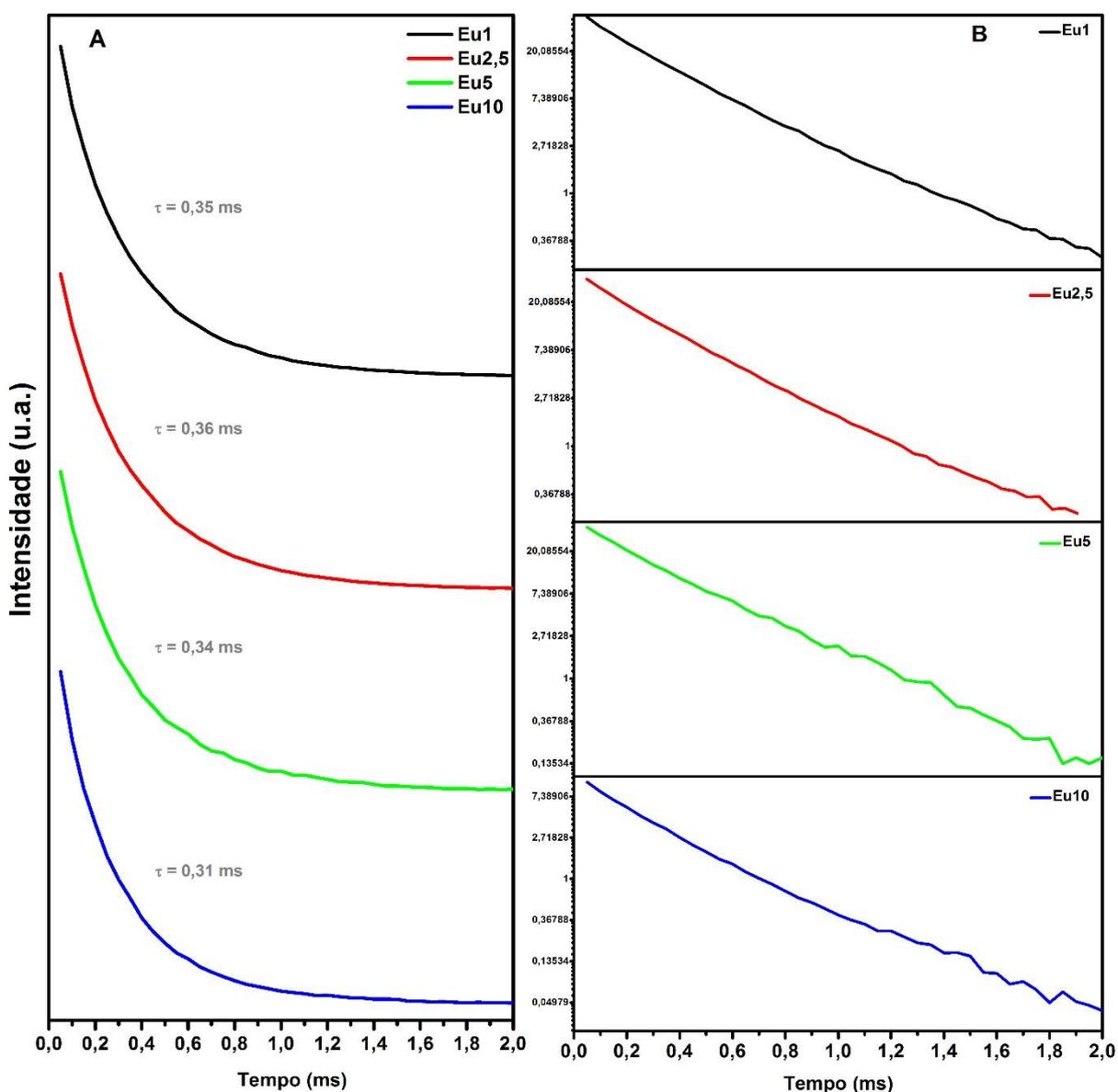
As curvas de decaimento de emissão do estado emissor (5D_0) obtidas para as amostras Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10 seguem apresentadas na Figura 43A. O perfil da curva denota um decaimento exponencial do estado emissor, comportamento usualmente observado para emissões de íons Eu^{3+} , de forma que o logaritmo na base neperiana foi aplicado nos valores do eixo-y a fim de determinar o tempo de meia-vida das amostras. As curvas mostradas na Figura 43B se apresentam de forma linear (como esperado quando existe um único tempo de meia-vida dos íons Eu^{3+}), de modo que é possível afirmar que os decaimentos ocorrem segundo uma lei monoexponencial.

O de tempo de meia-vida foi calculado a partir da curva de decaimento de emissão com o eixo-y em escala de logaritmos neperianos. A partir da equação da reta, determinou-se os coeficientes da equação e com estes valores estimou-se, por meio da expressão $I(t) = I(0) - e^{-t/\tau}$ (Equação 22), o tempo de meia-vida das amostras. Os valores obtidos para as amostras Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10 foram, respectivamente, 0,35; 0,36; 0,34 e 0,31, de forma que apesar das semelhanças pode-se inferir uma leve tendência de decréscimo deste parâmetro à medida que a concentração de íons dopantes é aumentada. Esse comportamento é acentuado na amostra Eu10, a qual já havia apresentado: espectro de excitação muito mais estruturado, banda da transição $0 \rightarrow 0$ mais estreita e com menor energia, além do maior valor de $S_{0 \rightarrow 1} / S_{0 \rightarrow 2}$. Sendo assim, infere-se uma alteração significativa da distribuição de íons Eu^{3+} nessa amostra, o que é atribuído à presença mais significativa de “clusters” de íons lantanídeos.

Os dados obtidos a partir dos espectros de emissão (áreas sob as bandas relativas às transições $0 \rightarrow J$ e seus baricentros), juntamente com os valores experimentais de tempo de meia-vida (obtidos a partir das curvas de decaimento do

estado emissor) permitiram o cálculo de parâmetros espectroscópicos para as amostras em estudo, os quais seguem apresentados na Tabela 14.

Figura 43 – Curvas de Decaimento de Emissão do Estado Emissor 5D_0 das amostras Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10 obtidas por meio da excitação da amostra em 280 nm (BTC) e monitorando a transição hipersensitiva $0 \rightarrow 2$ em 612 nm: A – Curvas com eixo-y em escala linear; B – Curvas com eixo-y em escala de logaritmos neperianos (ln).



Fonte: Autoria Própria

Observa-se na tabela mencionada uma tendência de decréscimo considerável do valor apresentado pelo parâmetro A_{rad} , que assume os valores de 0,53; 0,50; 0,46 e 0,43 para as amostras Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10. O comportamento observado indica uma diminuição significativa do número de decaimentos radiativos por unidade de tempo que ocorrem a partir do estado emissor 5D_0 . Por haver uma relação diretamente

proporcional entre o valor do parâmetro A_{rad} e a intensidade de luminescência exibida por uma dada amostra, pode-se dizer que o aumento da concentração de íons Eu^{3+} nos nanocompósitos híbridos $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ ocasionou diminuição na intensidade da luminescência exibida. O comportamento demonstrado por esse parâmetro confirma as observações feitas a partir dos espectros de excitação e emissão, de modo que também constitui um indicativo da ocorrência de processos de supressão de luminescência, os quais podem estar associados à formação de “clusters” de íons Eu^{3+} .

A pequena mudança observada para os valores de $S_{0\rightarrow1}/S_{0\rightarrow2}$ tem como reflexo a variação pouco acentuada das taxas de separação referentes às transições $0\rightarrow1$ e $0\rightarrow2$. Como pode-se ver na Tabela 14, concomitantemente à diminuição gradual da contribuição da transição $0\rightarrow2$ para a emissão total da amostra (de 65,9 em Eu0 para 59,0 em Eu10), ocorre o aumento da contribuição dada pela transição $0\rightarrow1$ (variação de 9,30 em Eu0 para 11,5 em Eu10). Esse resultado, apesar de não indicar uma mudança drástica no perfil de emissão dos íons Eu^{3+} , demonstra um aumento do grau de simetria dos sítios ocupados pelos íons emissores.

Por sua vez, os valores de τ_{rad} , que apresentam relação inversamente proporcional a A_{rad} (vide Equação 12), aumentam em função da elevação da quantidade de íons lantanídeos no sistema (variação que parte de 1,88 em Eu1 para 2,33 em Eu10). Esse comportamento expressa uma expectativa de um maior tempo de meia-vida para os decaimentos radiativos a partir do estado emissor $^5\text{D}_0$. Em contrapartida à tendência observada para τ_{rad} , os valores de τ_{exp} , diminuem. Este decréscimo de τ_{exp} resulta em uma diminuição da eficiência com que os decaimentos radiativos ocorrem, fato comprovado pelo cálculo do parâmetro q . Este apresenta um decréscimo significativo em seu valor, variando de 18,6 % na amostra Eu1, para 17,8 % em Eu2,5, 15,6 % na amostra Eu5 e 13,3 % em Eu10, demonstrando assim menor eficiência com que a excitação dos íons Eu^{3+} ao estado emissor $^5\text{D}_0$ resulta em decaimentos radiativos. Assim como no caso de A_{rad} , a tendência exibida pelos valores de q está em perfeito acordo com as observações iniciais.

Nota-se ainda na Tabela 15 aumento nos valores de A_{nrad} à medida que a concentração de íons Eu^{3+} na amostra é elevada (variação de 2,33 em Eu1 para 2,80 na amostra Eu10). Isto denota aumento da taxa com que os decaimentos não-radiativos (relaxação por mecanismos vibrônicos, térmicos, dentre outros) ocorrem e

reflete indiretamente na luminescência das amostras, uma vez que a concorrência com os processos de decaimento radiativo torna-se mais forte.

Não se deve descartar a contribuição parcial dada a esse aumento do valor de A_{nrad} pela elevação do número de moléculas de H₂O na esfera de coordenação dos íons Eu³⁺, que varia de 2,24 na amostra Eu1 para 2,19 em Eu2,5, 2,41 na amostra Eu5 e 2,76 em Eu10, no entanto acredita-se que este não é o único fator envolvido nesse processo. O crescimento do número de osciladores ao redor dos íons lantanídeos está associado ao aumento do volume de solvente utilizado no processo de dopagem, o que facilita o processo de coordenação dos centros emissores a esses grupos que suprimem sua luminescência. Esta observação está de acordo com os resultados de TG, nos quais ficou claro o aumento do percentual de perda de massa envolvido no primeiro evento térmico (relacionado à remoção de moléculas de água e solventes remanescentes do processo de síntese) com o aumento da concentração do dopante.

Apesar da relevância desta observação, acredita-se não ser possível a pequena variação do número de moléculas de H₂O coordenadas aos íons Eu³⁺ ser a causa da redução da eficiência quântica observada. Provavelmente a ocorrência simultânea do efeito de supressão causado pela transferência de energia entre íons Eu³⁺ também pode estar influenciando no decréscimo da intensidade de luminescência das amostras com maior concentração de íons dopantes.

Por fim, o parâmetro Ω_2 indica uma diminuição gradativa da interação entre os íons lantanídeos e a matriz. Este comportamento, demonstrado pela considerável redução dos valores deste parâmetro (11,9; 11,0; 9,94 e 8,69 para Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10, respectivamente) já havia sido observado pelos espectros de excitação e podem ser considerados indícios do estabelecimento de interações entre os próprios íons Eu³⁺, originando “*clusters*” de lantanídeos. A formação dessas estruturas também explicaria o comportamento de redução da intensidade e da eficiência de emissão das amostras, uma vez que a grande proximidade entre os íons Eu³⁺ presentes nos “*clusters*” facilitaria a ocorrência dos processos de transferência de energia entre eles.

Tabela 14 – Parâmetros de Emissão, Taxa de Emissão Radiativa (A_{rad}), Tempos de Vida Radiativo e Experimental (τ_{rad} e τ_{exp}), Eficiência Quântica (q), Taxa de Emissão Não-Radiativa (A_{nrad}), número de moléculas de água na esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} ($n_{\text{H}_2\text{O}}$) e Parâmetros de Intensidade de Judd–Ofelt (Ω_λ , com $\lambda = 2, 4$) calculados para as amostras Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10.

	A_{rad} (ms^{-1})	$\beta_{R_0 \rightarrow J}$ (%)		τ_{rad} (ms)	τ_{exp} (ms)	q (%)	A_{nrad} (ms^{-1})	$n_{\text{H}_2\text{O}}$	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)
		$J = 1$	$J = 2$							
Eu1	0,53	9,30	65,9	1,88	0,35	18,6	2,33	2,24	11,9	7,87
Eu2,5	0,50	9,95	64,7	2,02	0,36	17,8	2,28	2,19	11,0	7,68
Eu5	0,46	10,8	63,4	2,18	0,34	15,6	2,48	2,41	9,94	7,21
Eu10	0,43	11,5	59,0	2,33	0,31	13,3	2,80	2,76	8,69	7,75

Fonte: Autoria Própria

Por outro lado, o parâmetro Ω_4 oscila sem uma tendência bem definida nas amostras, o que indica que as interações de longo alcance estabelecidas entre os íons lantanídeos e a matriz se mantêm praticamente constantes com a alteração da concentração dos dopantes. De acordo com Driesen e colaboradores [113] este parâmetro pode ser relacionado com o nível de dureza da matriz, servindo como parâmetro comparativo entre diferentes amostras. Nesse estudo, a pequena variação dos valores de Ω_4 pode ser interpretada como um indicativo que, independentemente da concentração de íons Eu^{3+} e da provável formação de “*clusters*”, a dureza do nanocompósito híbrido $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ se mantêm praticamente constante.

5 – CONCLUSÕES

O estudo da influência da temperatura de TT sobre nanocompósitos híbridos $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ mostrou que os TT's realizados nas amostras A100 e A200 não alteraram significativamente a estrutura básica das amostras, já que as cadeias orgânicas não foram decompostas. Ao mesmo tempo, presumiu-se que o TT promoveu alterações nas estruturas de silício presentes na rede inorgânica e removeu moléculas de solventes remanescentes da síntese.

Ao contrário da estrutura das amostras, a luminescência emitida por elas sofreu alterações significativas. Ficou claro que houve aumento das interações Eu^{3+} -matriz à medida que a temperatura de TT foi aumentada. Pôde-se também notar grande elevação na intensidade de luminescência das amostras tratadas, marcada pela inversão da simetria dos sítios ocupados pelos íons Eu^{3+} . Esta inversão foi associada à retirada de moléculas de solventes da esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} , que passaram a se coordenar à matriz híbrida. A alta sensibilidade à imposição de TT demonstrada pelo nanocompósito híbrido $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ abriu a possibilidade de algumas aplicações, como em sensores de temperatura baseados na inversão de simetria dos sítios ocupados pelos íons Eu^{3+} .

Já no estudo sobre a influência da concentração do dopante, não foi possível notar nos espectros de FTIR as mudanças estruturais esperadas, no entanto, a partir do aumento da largura à meia altura da banda referente às carbonilas pressupôs-se a coordenação dos íons dopantes nesses grupos. Por sua vez, as curvas TG e DTG mostraram dois efeitos principais ocorridos em virtude da maior adição de dopante: aumentos da quantidade de moléculas de solvente e do percentual de resíduo das amostras. Os resultados de espectroscopia de fotoluminescência mostraram que o aumento da concentração de íons Eu^{3+} faz com que ocorram processos de supressão de luminescência decorrentes de transferência de energia entre os íons. Este comportamento sugere a formação de “clusters” de íons Eu^{3+} , o que também justifica a diminuição da interação Eu -matriz observada.

O comportamento exibido pelos materiais estudados possibilita o controle das propriedades luminescentes por meio do ajuste das condições de síntese e dos tratamentos empregados na preparação das amostras. Diante disso, as matrizes em estudo podem ser consideradas promissoras para o desenvolvimento de sistemas luminescentes com propriedades específicas e aplicações em diferentes meios.

6 – PRODUÇÃO E PERSPECTIVAS

Em termos de produção científica, esta dissertação originou, até o presente momento, 1 artigo:

JESUS, F. A. ; SANTOS, S. T. S. ; CAIUT, J. M. A. ; SARMENTO, V. H. V. . Effects of thermal treatment on the structure and luminescent properties of Eu³⁺ doped SiO₂-PMMA hybrid nanocomposites prepared by a sol-gel process. **Journal of Luminescence** (In Press).

4 Apresentações em Eventos Científicos:

DE JESUS, F. A. ; SANTOS, S. T. S. ; SANTOS, J. V. ; CAIUT, J. M. A. ; SARMENTO, V. H. V. . Influência do Tratamento Térmico na Estrutura e nas Propriedades Luminescentes de Nanocompósito Híbridos SiO₂-PMMA preparados pelo processo sol-gel e dopados com íons Eu³⁺. In: II Workshop CooperNano SE-AL, 2014, São Cristóvão. Caderno de Resumos do II Workshop CooperNano SE-AL, 2014. p. 14-14.

DE JESUS, F. A. ; SANTOS, S. T. S. ; SANTOS, J. V. ; CAIUT, J. M. A. ; SARMENTO, V. H. V. . Influência do Tratamento Térmico na Estrutura e nas Propriedades Luminescentes de Nanocompósito Híbridos SiO₂-PMMA preparados pelo processo sol-gel. In: 6º Encontro Nacional sobre Terras Raras, 2014, Recife. Livro de Resumos do 6º Encontro Nacional sobre Terras Raras, 2014. v. 1. p. 73-73.

SANTANA, B. V. ; **DE JESUS, F. A.** ; SARMENTO, V. H. V. . Efeitos da Concentração de íons Eu³⁺ sobre a estrutura de materiais híbridos Eu³⁺: siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel. 2015. Apresentação Oral de Trabalho no VII ENESQUIM.

JESUS, F. A. ; SANTOS, S. T. S. ; CAIUT, J. M. A. ; SARMENTO, V. H. V. . Efeito de Tratamentos Térmicos sobre a Estrutura e a Luminescência de um nanocompósito híbrido SiO₂-PMMA dopado com íons Eu³⁺. 2014. Apresentação Oral de Trabalho na I Escola de Química UFSCar/UFS.

Deve-se ressaltar que o autor foi agraciado com uma Menção Honrosa por sua apresentação oral na I Escola de Química UFSCar/UFS.

Tem-se como perspectivas para a continuação do trabalho:

- Realização de análises de espectroscopia de fotoluminescência durante o processo de tratamento térmico da amostra A0;
- Estudo do efeito de TT's mais prolongados sobre as propriedades luminescentes das amostras a partir das técnicas de Espectroscopia de Fotoluminescência.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sanchez, C.; Julián, B.; Bellevile, P.; Popall, M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3559.
2. Kickelbick, G. Introduction to Hybrid Materials. In *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications*; Kickelbick, G., Ed. Wiley: Weinheim, 2007; Cap. 1; p. 1-48.
3. Judeinstein, P.; Sanchez, C. Hybrid Organic-Inorganic materials: a land of multidisciplinary. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 511.
4. Sun, J.; Akdogan, E. K.; Klein, L. C.; Safari, A. Characterization and optical properties of sol-gel processed PMMA/SiO₂ hybrid monoliths. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, 353, 2807.
5. Wei, Y., *et. al.* Characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-silica) hybrid materials with different silica contents. *Polymer* **2007**, 48, 3982.
6. Zheng, C. F., *et. al.* Thermal Stability and Abrasion Resistance of polyacrylate/nanosilica hybrid coatings. *Iran. Polym J.* **2013**, 22, 465.
7. Yan, B.; Wang, Q. Covalently bonded assembly and photoluminescent properties of rare earth/silica/poly(methyl methacrylate-co-maleic anhydride) hybrid materials. *J. Photoch. Photobio. A* **2008**, 197, 213.
8. Xu, P., *et. al.* A two-dimensional infrared correlation spectroscopic study on the thermal degradation of poly(2-hydroxyethyl acrylate)-co-methyl Methacrylate/SiO₂ nanohybrids. *Polym. Degrad. Stabil.* **2006**, 91, 1522.
9. Lu, Z.; Liu, G.; Duncan, S. Poly(2-Hydroxyethyl acrylate-co-methyl acrylate)/SiO₂/TiO₂ hybrid membranes. *J. Membrane Sci.* **2003**, 221, 113.
10. Siró, I.; Plackett, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* **2010**, 17, 459.
11. Eichhorn, S. J., *et.al.* Review: current international research into cellulose nanofibers and nanocomposites. *J. Mater. Sci.* **2010**, 45, 1.
12. Daoud, W. A.; Xin, J. H.; Zhang, Y. Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities. *Surf. Sci.* **2005**, 599, 69.
13. George, J., *et.al.* Hybrid HPMC nanocomposites containing bacterial cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* **2014**, 105, 82.
14. Xia, X., *et. al.* Hybrids of gold nanoparticles highly dispersed on graphene for the oxygen reduction reaction. *Electrochem. Commun.* **2014**, 38, 82.

15. Gonçalves, L. F. F., *et al.* Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid materials prepared by sol-gel and containing $Zn_xCd_{1-x}S$ nanoparticles prepared by a colloidal method. *J. Lumin.* **2013**, 144, 203.
16. Donescu, D., *et al.* Hybrid materials obtained in microemulsion from methyl methacrylate, methacryloxypropyltrimethoxysilane, tetraethoxysilane. *Eur. Polym. J.* **1999**, 35, 1679.
17. Ivankovic, M., *et al.* Preparation and properties of organic-inorganic hybrids based on poly(methyl methacrylate) and sol-gel polymerized 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane. *Polymer* **2009**, 50, 2544.
18. Wang, H., *et al.* Transparent poly(methyl methacrylate)/silica/zirconia nanocomposites with excellent thermal stabilities. *Polym. Degrad. Stabil.* **2005**, 87, 319.
19. Liu, S., *et al.* Structure and Properties of Cellulose/ Fe_2O_3 Nanocomposite fibers spun via an effective pathway. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 4538.
20. Yu, Q., *et al.* Synthesis of cellulose/titanium dioxide hybrids in supercritical carbon dioxide. *Green Chem.* **2008**, 10, 1061.
21. Sun, D.; Yang, J.; Wang, X. Bacterial cellulose/ TiO_2 hybrid nanofibers prepared by the surface hydrolysis method with molecular precision. *Nanoscale* **2010**, 2, 287.
22. Jose, N. M.; Prado, L. A. S. De A. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Quim. Nova* **2005**, 28, 281.
23. Komarmeni, S. Nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 1219.
24. Ajayan, P. M.; Schadler, L.S.; Braun, P.V. Preface. In *Nanocomposite Science and Technology*; Ajayan, P. M.; Schadler, L.S.; Braun, P.V., Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2003; p. IX.
25. Sanchez, C., *et al.* Designed Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites from functional nanobuilding blocks. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3061.
26. Lebeau, B., Sanchez, C. Sol-Gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics. *Curr. Opin. Solid. St. M.* **1999**, 4, 11.
27. Sarmiento, V. H. V. Estrutura e Propriedades de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel. Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 2005.
28. Benvenuti, E. V., *et al.* Materiais Híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. *Quim. Nova* **2009**, 32, 1926.
29. Niederberger, M.; Pinna, N. Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry. In *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*; Niederberger, M.; Pinna, N., Ed. Springer-Verlag London: London, 2009.

30. Salon, M-C. B.; Belgacem, M. N. Competition between hydrolysis and condensation reactions of trialkoxysilanes, as a function of the amount of water and the nature of the organic group. *Colloid Surface A* **2010**, 366, 147.
31. Salon, M-C. B., *et. al.* Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR Spectroscopy. *Colloid Surface A* **2008**, 312, 83.
32. Siddiquey, I. A., *et. al.* The effects of organic surface treatment by methacryloxypropyltrimethoxysilane on the photostability of TiO₂. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, 105, 162.
33. Sassi, Z.; Bureau, J. C.; BAKKALI, A. Spectroscopic study of TMOS-TMSM-MMA gels previously identification of the networks inside the hybrid material. *Vib. Spectrosc.* **2002**, 28, 299.
34. Delattre, L.; Dupuy, C.; Babonneau, F.. Characterization of the hydrolysis and polymerization processes of methacryloxypropyltrimethoxysilane. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **1994**, 2, 185.
35. Salon, M-C. B., *et. al.* Silane adsorption onto cellulose fibers: hydrolysis and condensation reactions. *J. Colloid Interf. Sci.* **2005**, 289, 249.
36. Abdelmouleh, M., *et. al.* Interaction of Silane Coupling Agents with Cellulose. *Langmuir* **2002**, 18, 3203.
37. Masmoudi, M.; Abdelmouleh, M.; Abdelhedi, R. Infrared characterization and electrochemical study of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane grafted in to surface of copper. *Spectrochim. Acta A.* **2014**, 118, 643.
38. Choi, H. W., *et. al.* Structural modification of poly(methyl methacrylate) by proton irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, 169-170, 433.
39. Holland, B. J.; Hay, J. N. The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer* **2001**, 42, 4825.
40. Namouchi, F., *et. al.* Investigation on electrical properties of themally aged PMMA by combined use of FTIR and impedance spectroscopies. *J. Alloy. Compd.* **2009**, 469, 197.
41. Bora, M. O. The influence of heat treatment on scratch behavior of polymethylmethacrylate (PMMA). *Tribol. Int.* **2014**, 78, 75.
42. Ramesh, S., *et. al.* FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes. *Spectrochim. Acta A* **2007**, 66, 1237.
43. Arcos, D.; Ragel, C. V.; VALLET-REGÍ, M. Bioactivity in glass/PMMA composites used as drug delivery system. *Biomaterials* **2001**, 22, 701.

44. Boucher, V. M., *et. al.* Accelerated physical aging in PMMA/silica nanocomposites. *Soft Matter* **2010**, 6, 3306.
45. Wang, Y. T.; Chang, T. C.; Hong, Y. S.; Chen, H. B. Effect of the interfacial structure on the thermal stability of poly(methyl methacrylate)-silica hybrids. *Thermochim. Acta* **2003**, 397, 219.
46. Gilmour, D.; Taguri, A.; Bennett, H. G. B. Delayed opacification of a PMMA intraocular lens. *J. Cataract. Refr. Surg.* **2003**, 29, 413.
47. Mousa, W. F., *et. al.* Biological and mechanical properties of PMMA-based bioactive bone cements. *Biomaterials* **2000**, 21, 2137.
48. Moad, G. Radical Polymerization. In *Polymer Science: A comprehensive reference*; Coates, G. W.; Sawamoto, M., Ed., Elsevier: Amsterdam, 2013. Vol. 3; Cap. 4; p. 978.
49. Yagci, Y.; Mishra, M. K. The Fundamentals. In *Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process and Technology*; Yagci, Y.; Mishra, M. K., Ed. Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2009. 2^a. Ed.; Cap. 1; p. 745.
50. Molina, E. F. Matrizes Híbridas Siloxano-Poliéter para Liberação Controlada de Fármacos. Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 2010.
51. Ciriminna, R., *et. al.* The Sol-Gel route to advanced silica-based materials and recent applications. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 6592.
52. Livage, J. Sol-Gel Processes. *Curr. Opin. Solid St. M.* **1997**, 2, 132.
53. Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.. O Processo Sol-Gel: uma visão físico-química. *Quim. Nova* **1995**, 18, 171.
54. Avnir, D.; Levy, D.; Reisfeld, R. The Nature of the Silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped Rhodamine 6G. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5956.
55. Schmidt, H. Organically Modified Silicates by the Sol-Gel Process. *Mater. Res.Soc. Symp. Proc.* **1984**, 32, 327.
56. Ito, T.; Toshiba Corporation. Sol-gel coating for contrast enhancement of color cathode-ray tubes. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2000**, 18, 287.
57. Dislich, H.; Hinz, P. History and Principles of the sol-gel process and some new multicomponent oxide coatings. *J. Non-Cryst. Solids.* **1982**, 48, 11.
58. Shaw, D; *Introduction to Colloid and Surface Chemistr*, 4^a Ed.; Elsevier Science: Burlington, 1992.

59. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, 1^a ed.; Academic Press: San Diego, 1990.
60. Hench, L. L.; West, J. K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33.
61. Sarmiento, V. H. V., *et. al.* Evolution of rheological properties and local structure during gelation of siloxane-polymethylmethacrylate hybrid materials. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2006**, 37, 179.
62. Wilkes, G. L.; Wen, J. Organic-Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1667.
63. Chan, C-K., *et. al.* Effects of heat treatment on the properties of poly(methyl methacrylate)/silica hybrid materials prepared by sol-gel process. *Polymer* **2001**, 42, 4189.
64. Harreld, J. H.; Esaki, A.; Stucky, G. D. Low-shrinkage, high-hardness and transparent hybrid coatings: poly(methyl methacrylate) cross-linked with silsesquioxane. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3481.
65. Avila-Herrera, C.A., *et. al.* Mechanical and Thermal properties of SiO₂-PMMA monoliths. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, 352, 3561.
66. Sassi, Z.; Bureau, J. C.; Bakkali, A.. Structural characterization of the organic/inorganic networks in the hybrid material (TMOS-TMSM-MMA). *Vib. Spectrosc.* **2002**, 28, 251.
67. Zulfikar, M. A.; Mohammad, A. W.; Hilal, N. Preparation and Characterization of novel porous PMMA-SiO₂ hybrid membranes. *Desalination* **2006**, 192, 262.
68. El-Bashir, S. M. Photophysical properties of fluorescent PMMA/SiO₂ nanohybrids for solar energy applications. *J. Lumin.* **2012**, 132, 1786.
69. Almaral-Sánchez, J. L., *et. al.* Red colored transparent PMMA-SiO₂ hybrid films. *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, 66, 1660.
70. Díaz-Flores, L. L., *et. al.* Structure and optical properties of nanocomposites prepared by the incorporation of organic dyes into a SiO₂ and SiO₂-PMMA glassy matrix. *Inorg. Mater.* **2003**, 39, 746.
71. Gu, G.; Zhang, Z.; Dang, H. Preparation and characterization of hydrophobic organic-inorganic composite thin films of PMMA/SiO₂/TiO₂ with low friction coefficient. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 221, 129.
72. Kashiwagi, T., *et. al.* Thermal and Flammability Properties of a Silica-Poly(methylmethacrylate) Nanocomposite. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2002**, 83, 57.
73. Jiang, S., *et. al.* Sol-Gel synthesis and enhanced properties of a novel transparent PMMA based organic-inorganic hybrid containing phosphorous, nitrogen and silicon. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2014**, 69, 418.

74. Hammer, P., *et. al.* Carbon nanotube-reinforced siloxane-PMMA hybrid coatings with high corrosion resistance. *Prog. Org. Coat.* **2013**, 76, 601.
75. Hammer, P., *et. al.* Improvement of the corrosion resistance of polysiloxane hybrid coatings by cerium doping. *J. Non-Cryst. Solids* **2010**, 356, 2606.
76. Suegama, P. H., *et. al.* Effect of Cerium (IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly(methyl methacrylate) based film applied on tin coated steel. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 5100.
77. Sarmiento, V. H. V., *et. al.* Effect of lithium doping on the evolution of rheological and structural properties during gelation of siloxane-poly(oxypropylene) nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3962.
78. Silva, M. M., *et. al.* Sol-Gel processing and structural study of europium-doped hybrid materials. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1735.
79. Fan, X., *et.al.* Luminescence behavior of Terbium Sulphosalicylic Acid Complexes in Sol-gel derived host materials. *Mater. Res. Bull.* **1997**, 32, 1119.
80. Fan, X.; Wang, M.; Wang, Z. Concentration effects and stability behavior of TbSSA complex luminescence in sol-gel derived host materials. *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, 60, 53.
81. Cotton, S. Introduction to Lanthanides. In *Lanthanide and Actinide Chemistry*; Cotton, S., Ed. John Wiley & Sons: Chichester, 2006; Cap.1; p. 280.
82. Caiut, J. M. A., *et. al.* Synthesis and Luminescence Properties of water dispersible Eu^{3+} -doped boehmite nanoparticles. *Nanotechnology* **2007**, 18, 455605.
83. Shriver, D. F., *et. al.* *Química Inorgânica*, 4ª ed.; Bookman: São Paulo, 2006.
84. Cotton, S. The Lanthanides - Principles and Energetics. In *Lanthanide and Actinide Chemistry*; Cotton, S., Ed. John Wiley & Sons: Chichester, 2006. Cap. 2; p. 9.
85. Atkins, P.; De Paula, J. Molecular Spectroscopy 2: electronic transitions. In *Physical Chemistry*; Atkins, P.; De Paula, J., Ed. W. H. Freeman and Company: New York, 2010. 9ª. ed.; Cap. 13; p. 489.
86. Cotton, S. Coordination Chemistry of the Lanthanides. In *Lanthanide and Actinide Chemistry*; COTTON, S., Ed. John Wiley & Sons: Chichester, 2006. Cap. 4; p. 35.
87. Cotton, S. Electronic and Magnetic Properties of the Lanthanides. In *Lanthanide and Actinide Chemistry*; COTTON, S., Ed. John Wiley & Sons: Chichester, 2006. Cap. 5; p. 61.
88. Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 4283.

89. Weissman, S. I. Intramolecular Energy Transfer: The fluorescence of Complexes of Europium. *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, 214.
90. Lima, P. P., *et. al.* Energy Transfer Mechanisms in Organic-Inorganic Hybrids Incorporating Europium(III) - a quantitative assessment by light emission spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111,17627.
91. Carlos, L. D., *et. al.* Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic-Inorganic Hybrids: A bet on the future. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 509.
92. Bünzli, J-C. G., Eliseeva, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. In *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. Hänninen, P.; Härma, H., Springer-Verlag Berlin Heidelberg: [S.I.], 2011. Cap. 1; p. 1.
93. Dutra, J. D. de L. LUMPAC: Desenvolvimento e Aplicação de um Pacote Computacional para o Estudo de Estruturas Luminescentes à base de Európio. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2014.
94. Chen, X.; Liu, Y.; Tu, D. A General Introduction to Lanthanide Ions. In *Lanthanide-doped Luminescent Nanomaterials*; Chen, X.; Liu, Y.; Tu, D., Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: [SI], 2014. Cap. 1; p. 1.
95. Sinha, S. P. Preparation and Properties of Europium. In *Europium*; SINHA, S. P., Ed.: Springer-Verlag: New York, 1967. Cap. 3; p. 154.
96. Halka, M., Nordstrom, B. The Lanthanides or Rare Earth Elements. In *Periodic Table of the Elements: Lanthanides and Actinides*; Halka, M., Nordstrom, B., Ed. Infobase Publishing: New York, 2011. Cap. 1; p. 22
97. Duarte, A. P., ET. AL. Structural and Luminescence Properties of Silica-Based Hybrids Containing New Silylated-Diketonato Europium(III) Complex. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 505.
98. Deutschbein, O.. Experimentelle Untersuchungen über die Vorgänge bei der Lichtemission. *Ann. Phys-Berlin* **1939**, 428, 183.
99. Görller-walrand, C.; Binnemans, K. Spectral Intensities of f-f transitions. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths*; Gschneider, K. A.; Eyring, L., Ed. Elsevier Science: [S.I.], 1998. Vol. 25; p. 101.
100. Malta, O. L.; Carlos, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Quim. Nova* **2003**, 26, 889.
101. Bermudez, V. de Z., *et. al.* Coordination of Eu³⁺ Ions in Siliceous Nanohybrids Containing Short Polymer Chains and Bridging Urea Cross-links. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 3378.
102. Carlos, L. D.; Malta, O. L.; Albuquerque, R. Q.. A covalent fraction model for lanthanide compounds. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 415, 238.

103. Fehri, M., *et al.* Judd-Ofelt Analysis of spectroscopic properties of Eu³⁺-doped KLa(PO₃)₄. *J. Lumin.* **2015**, 157, 21.
104. Santos Júnior, B. F. dos, *et al.* Spectroscopy study of SrAl₂O₄:Eu³⁺. *J. Lumin.* **2012**, 132, 1015.
105. Bian, L-J., *et al.* Preparation and Luminescence Properties of the PMMA/SiO₂/EuL₃.2H₂O hybrids by a sol-gel method. *Mat. Sci. Eng. B - Solid* **2003**, 100, 53.
106. Driesen, K., *et al.* Influence of heat treatment on the intensities of f-f transitions in lanthanide-doped sol-gel glasses. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 552.
107. De Jesus, F. A., *et al.* Effects of Thermal Treatment on the structure and luminescence properties of Eu³⁺-doped SiO₂-PMMA hybrid nanocomposites prepared by a sol-gel process. *J. Lumin.* **2015**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.030i>.
108. Dias, F. A., *et al.* Spectroscopic Study and Local Coordination of Polyphosphate colloidal systems. *Langmuir* **2005**, 21, 1776.
109. Supkowski, R. M., Horrocks Jr., D. W.. On the determination of the number of water molecules, q, coordinated to Eu(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 340, 44.
110. Dutra, J. D. L.; Freire, R. O. Theoretical tools for the calculation of the photoluminescent properties of europium systems – A case study. *J. Photochem. Photobio. A* **2013**, 256, 59.
111. Judd, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.* **1962**, 127, 750.
112. Ofelt, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 511.
113. Driesen, K., *et al.* Judd-Ofelt analysis of lanthanide doped silica-PEG hybrid sol-gels. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 298.
114. Carlos, L. D., *et al.* Progress on lanthanide-based organic-inorganic hybrid phosphors. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 536.
115. Escribano, P., *et al.* Photonic and nanobiophotonic properties of luminescent lanthanide-doped hybrid organic-inorganic materials. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 23.
116. Ribeiro, S. J. L. *et al.* Study of Hybrid Silica-Polyethyleneglycol Xerogels by Eu³⁺ Luminescence Spectroscopy. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **1998**, 13, 427.

117. Molina, C. *et al.* EXAFS, SAXS, and Eu³⁺ Luminescence Spectroscopy of Sol-Gel Derived Siloxane-Polyethyleneoxide hybrids. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2000**, 19, 615.
118. Qian, G., Wang, M. Characterization of ternary coordination complex of europium with thenoyltrifluoroacetone and triphenylphosphine oxide in situ synthesized in ORMOSIL. *Mater. Res. Bull.* **2001**, 36, 2289.
119. Yan, B. Sol-Gel preparation and luminescence of silica/polymer hybrid material incorporated with terbium complex. *Mater. Lett.* **2003**, 27, 2535.
120. Huang, X., *et al.* Encapsulating a ternary europium complex in a silica/polymer hybrid matrix for high performance luminescence application. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 2332.
121. Osorio, V. K. L.; Feitosa, M. de L. Uma advertência quanto à quantidade de tampão usada na análise complexométrica de lantanídeos. *VI Simpósio Anual da ACIESP* **1981**, p. 277.
122. Carvalho, H.W.P., *et al.* Structure and Thermal Behavior of PMMA-polysilsesquioxane organic-inorganic hybrids. *Polym. Degrad. Stabil.* **2014**, 104, 112.
123. Primeau, N., Vautey, C., Langlet, M. The effect of thermal annealing on aerosol-gel deposited SiO₂ films: a FTIR deconvolution study. *Thin Solid Films* **1997**, 310, 47.
124. Innocenzi, P. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, 316, 309.
125. Criado, M.; Sobrados, I.; Sanz, J.. Polymerization of hybrid organic-inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FTIR and NMR techniques. *Prog. Org. Coat.* **2014**, 77, 880.
126. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.. *Infrared Spectrometry. In Spectrometric Identification of Organic Compounds*; Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J., Ed. John Wiley & Sons: [S.I.], 2005. 7^a ed.; p. 72.
127. Olejniczak, Z., *et al.* ²⁹Si MAS NMR and FTIR study of inorganic-organic hybrid gels. *J. Mol. Struct.* **2005**, 744-747, 465.
128. Bower, D.; Maddams, W.F. The Characterization of Polymers. In *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*; Bower, D.; Maddams, W.F., Ed. Cambridge University Press: New York, 1989. Cap. 5.
129. Colom, X., *et al.* Properties of PMMA artificially aged. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 287, 308.

130. Ferreira, L.; Vidal, M.M.; Gil, M.H. Evaluation of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) gels as drug delivery at different pH values. *Int. J. Pharm.* **2000**, 194, 169.
131. Martínez, G., *et. al.* Thermal Degradation behavior of 2-hydroxyethyl methacrylate-tert-butyl acrylate copolymers. *Polym. Degrad. Stabil.* **2002**, 76, 205.
132. Kashiwagi, T., *et. al.* Effects of the weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates). *Macromolecules* **1986**, 19, 2160.
133. Hirata, T.; Kashiwagi, T.; Brown, J. E. Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylate): Weight Loss. *Macromolecules* **1985**, 18, 1410.
134. Kashiwagi, T.; Hirata, T.; Brown, J. E. Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylate): Molecular Weight. *Macromolecules* **1985**, 18, 131.
135. Cacioli, P., *et. al.* The use of model compounds in interpreting the thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *Polym. Bull.* **1984**, 11, 325.
136. Manring, L. E. Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-Terminated polymer. *Macromolecules* **1989**, 22, 2673.
137. Higashi, N.; Shiba, H.; Niwa, M. Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). 3. Polymer with head-to-head linkages. *Macromolecules* **1989**, 22, 4652.
138. Chang, T. C., *et. al.* Degradation of some poly(methylphenylsiloxane)-poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks. *Polym. Degrad. Stabil.* **1999**, 66, 127.
139. Orhan, T., *et. al.* Thermal degradation of aluminium phosphinate, melamine polyphosphate and zinc borate in poly(methyl methacrylate). *Polym. Degrad. Stabil.* **2011**, 96, 1780.
140. Roeder, J., *et. al.* Compatibility effect on the thermal degradation behavior of polypropylene blends with a polyamide 6, ethylene propylene diene copolymer and polyurethane. *Polym. Degrad. Stabil.* **2005**, 90, 481.
141. Márquez, Y.; Franco, L.; Puiggali, J. Thermal Degradation Studies of poly(trimethylene carbonate) blends with either polylactide or polycaprolactone. *Thermochim. Acta* **2012**, 550, 65.
142. Hu, Y-H., Chen, C-Y. The effect of end groups on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *Polym. Degrad. Stabil.* **2003**, 82, 81.
143. Crompton, T. R. *Thermal Methods of Polymer Analysis*. Smithers Rapra Technology: Shawbury, 2013.

144. Carvalho, H. W. P. O papel da argila na estabilização térmica de nanocompósitos: um estudo de ordem local e à média distância. Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 2012.
145. Hu, Y-H.; Chen, C-Y.; Wang, C-C. Viscoelastic properties and thermal degradation kinetics of silica/PMMA nanocomposites. *Polym. Degrad. Stabil.* **2004**, 84, 545.
146. Brinker, C. J., *et. al.* Sol-Gel Transition in Simple Silicates. *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, 48, 47.
147. Tadano, T., *et. al.* Thermal degradation of transparent poly(methyl methacrylate)/silica nanoparticle hybrid films. *Polym. Degrad. Stabil.* **2014**, 109, 7.
148. Han, Y.-H., *et. al.* Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, 353, 313.
149. Sarmiento, V. H. V., *et. al.* Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process. *Surf. Coat. Tech.* **2010**, 204, 2689.
150. Gunawidjaja, P. N., *et. al.* The effects of different heat treatment and atmospheres on the NMR signal and structure of TiO₂-ZrO₂-SiO₂ sol-gel materials. *Solid State Nucl. Mag.* **2003**, 23, 88.
151. Sarmiento, V. H. V., *et. al.* Gelation of siloxane-poly(oxypropylene) composites. *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, 304, 134.
152. Dorenbos, P. The Eu³⁺ charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds. *J. Lumin.* **2005**, 111, 89.
153. Bermudez, V. de Z., *et. al.* A novel class of luminescent polymers obtained by the sol-gel approach. *J. Alloys Compd.* **1998**, 275-277, 21.
154. Pecoraro, E., *et. al.* Photoluminescence of bulks and thin films of Eu³⁺-doped organic/inorganic hybrids. *J. Alloys Compd.* **2008**, 451, 136.
155. Carlos, L. D., *et. al.* White-Light Emission of Amine-Functionalized Organic-Inorganic Hybrids: Emitting Centers and Recombination Mechanisms. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 14924.
156. Ferreira, R. A. S., *et. al.* Energy-Transfer Mechanisms and Emission Quantum Yields in Eu³⁺-Based Siloxane-Poly(oxyethylene) Nanohybrids. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2991.

ANEXO 1

CRITÉRIOS PARA AVALIAÇÃO DE EXAME DE QUALIFICAÇÃO, DEFESA DE DISSERTAÇÃO E DEFESA DE TESE DOS CURSOS DE MESTRADO E DOUTORADO EM QUÍMICA

O **CONSELHO** do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe, no uso de suas atribuições legais, apresenta a relação de critérios utilizados na avaliação dos discentes submetidos aos Exames de Qualificação, Defesa de Dissertação e Defesa de Tese dos cursos de Mestrado e Doutorado em Química, os quais seguem:

- Apresentação oral do trabalho:
 - Estrutura, organização e clareza do material (*slides*) apresentado;
 - Capacidade oratória e domínio para transmitir a informação proveniente do seu trabalho;
 - Adequação do conteúdo e controle do tempo de apresentação.
- Documento:
 - Estrutura e organização do documento;
 - Clareza e uso adequado da linguagem científica;
 - Capacidade de discussão de resultados;
 - Revisão bibliográfica atualizada.
- Arguição:
 - Posicionamento e capacidade de resposta aos questionamentos;
 - Domínio do conteúdo do trabalho e dos conceitos a ele relacionado.