

UNIVERSIDADE DE FRANCA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA E DE CAULINITA PARA
DIFERENTES APLICAÇÕES**

Lilian Rodrigues Ávila Ribeiro

**Franca
2010**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Lilian Rodrigues Ávila Ribeiro

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA E DE CAULINITA PARA
DIFERENTES APLICAÇÕES**

Tese apresentada à Universidade de Franca
como exigência parcial para obtenção do título
de Doutor em Ciências. Área de concen-
tração: Química.

Orientador: Prof^o. Dr. Eduardo José Nassar.

**Franca
2010**

Dedico

A Deus

Por mais esta vitória, um dos meus maiores momentos de alegria e minha grande conquista, onde e quando aprendi que não podemos ter medo de lutar. Foram momentos tão difíceis que, por muitas vezes, pensei em desistir. Foi uma longa jornada, perseverando e lutando na conquista de um sonho almejado. Persistir e não desistir, seguir um caminho e acreditar que DEUS está ao meu lado, é crer que valeu a pena tanto sacrifício.

Ao olhar para trás, vislumbrando a grande trajetória percorrida, observo as enormes oportunidades de crescimento e aquisição de sabedoria que foram a mim proporcionadas. Diante disso, só tenho a dizer que: "SOU MUITO GRATA A DEUS", que plantou o sonho em mim e deu-me forças para buscar e conquistar.

Aos meus pais Antonio e Ivone

Que me deram a vida e me ensinaram a vivê-la com dignidade. Que iluminaram meus caminhos com carinho e dedicação, para que eu lutasse com esperança e sem medo. Que se doaram inteiros e renunciaram sonhos, para que muitas vezes eu pudesse realizar o meu.

Pai e mãe saibam que não há ciência, não há graduação, mestrado, doutorado, ou afim, que possa ensinar os valores e princípios que vocês me deixaram como herança. Essas lições podem ter certeza, nunca serão esquecidas. É por isso que agradeço de todo o coração e dedico a vocês este título.

Obrigada por orientarem meus caminhos, feito de lutas e incertezas, mas também de muitas esperanças e sonhos...

Amo muito vocês...

A minha irmã Ana Paula

Você não é só minha irmã, e sim uma amiga. Uma das pessoas mais importantes em minha vida, com quem eu compartilho cada momento. A quem peço vários conselhos. A pessoa com quem eu descobri, no companheirismo, a amizade que existe entre duas irmãs que se completam. Sempre unidas, compartilhamos tudo: tristezas, alegrias, segredos, conspirações infantis. “Entre tapas e beijos”, mas sempre unidas. E, então, na adolescência, o destino resolveu nos separar. Cada uma para o seu lado, vivendo vidas diferentes, e a milhas de distância. Você saiu do Brasil para ir atrás de um sonho, mas levou consigo uma parte de meu coração. Mesmo distante, apoiou-me, transmitindo-me confiança.

Muito obrigada pela força, pela preocupação, pela dedicação, pelo seu amor incondicional. Sinto muitas saudades! Amo-te!

E também, o meu grande agradecimento ao meu cunhado Steven, que se prontificou fazendo as várias correções de inglês.

A minha querida avozinha Maria de Lourdes

Que hoje, já com os cabelos branquinhos, me viu crescer. Sempre esteve presente. Minha segunda mãe. Deu-me a sua mão na infância e caminhou comigo pela vida, dando-me, sem nenhuma exigência, sua ternura e compreensão. Quero agradecer por todo amor, carinho, cuidado e incentivo. Tenho muita admiração pela senhora. Obrigada por todo apoio em minha caminhada.

Minha eterna gratidão. Vovó por natureza, minha mãe duas vezes.

“Minha avozinha, sei que algum dia terá que partir e que não estará mais perto de mim, mas, por toda minha vida vou agradecer a Deus pela avó maravilhosa que designou e deu para mim”.

Amar-te-ei para sempre!

Ao meu marido Felipe

Que sempre está do meu lado, dizendo sempre que posso tudo, que realmente quero e sou capaz de fazer tudo aquilo que desejo, pois acredita na minha capacidade.

Obrigada, pela força que você me dá, pela compreensão que você tem comigo. Você é meu anjo, meu protetor, meu consolador. Aquele que sabe o que sinto, que me conhece e acredita nas minhas conquistas e vitórias. Aquele que me dá razão, e também diz quando estou errada. Sabe dizer as palavras que preciso ouvir. Aquele que me faz sorrir quando mais devo chorar, apoiando-me e ajudando-me a tomar as grandes decisões. Obrigada por tantos incentivos, pela paciência e pelo otimismo sempre presente.

Enfim...

Obrigada por você ser essa pessoa que você é!

Te amo muito!

Hoje vivo este momento de grande alegria que, com certeza você, Prof. Dr. Eduardo José Nassar, faz parte da trajetória até aqui percorrida. Pelas alegrias e tristezas, pela individualidade incontestável, pela amizade e respeito, quero agradecer, não somente por ter-me proporcionado a ampliação dos meus conhecimentos, mas pela experiência de vida diária, com a qual cresci humanisticamente ainda mais. Agradeço, também, pela disponibilidade ao longo desses anos, pelas críticas e sugestões feitas durante a orientação. Nestes anos, aprendi a admirá-lo, como pesquisador e como pessoa.

Que tenhamos a oportunidade de nos encontrar como colegas de profissão!

Agradeço aos meus co-orientadores Profa. Dra. Kátia Jorge Ciuffi e Prof. Dr. Paulo Sergio Calefi, que também marcaram este momento. Peças fundamentais no caminho do saber, que além dos ensinamentos científicos, orientaram-me, também, no aprendizado para a vida. Incentivaram-me, apoiaram-me e torceram por mim. Vocês valorizaram e reconheceram as minhas virtudes, depositando-me grande confiança. Obrigada por tudo que me ensinaram! Foram muitos anos de convivência, os quais guardarei comigo cada um desses dias como um aprendizado.

“Conviver é uma atitude que precisa ser muito bem administrada, em todos os âmbitos de nossa vida. Valorizar e reconhecer o que temos de melhor é imprescindível para que sejamos grandes seres humanos”.

AGRADECIMENTOS

A FAPESP pela bolsa durante a iniciação científica, o mestrado e o doutorado.

A todos os professores e alunos da Universidad de Salamanca pela excelente receptividade, e em especial, ao Prof. Dr. Miguel Ángel Vicente Rodríguez, pela disponibilidade para discussões e pelo grande aprendizado.

A todos os professores de graduação e pós-graduação, muito obrigada por todos os ensinamentos que contribuíram para minha formação.

Ao Prof. Omar José de Lima pelas várias sugestões, as quais contribuíram para conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Marco Verzola agradeço pelo apoio, incentivo e confiança.

Aos professores Dr. Jean Guillaume Eon, Dr. Celso Molina, Dr. Wilson Cunha, Dr. Paulo Sérgio Calefi e Dra. Kátia Jorge Ciuffi, pelas sugestões no exame de qualificação e na defesa.

Aos meus colegas do doutorado pela excelente relação pessoal que criamos. Agradeço pelo apoio nos momentos bons e ruins e, também, pelas amizades adquiridas.

A todos os amigos e amigas do Laboratório de Pesquisa, pelo agradável ambiente de trabalho e por todo aprendizado, aos quais não citarei os nomes, para não me esquecer de ninguém, porém em especial, quero agradecer a Liziane Marçal, Michelle Saltarelli, Emerson de Faria e Caroline Azevedo pela prontidão em tantas ajudas.

A todos os meus amigos pelos inesquecíveis momentos, pelo companheirismo e amizade.

Agradeço também, as demais pessoas, que de uma ou de outra maneira, apesar de não citadas aqui, contribuíram para realização deste trabalho.

Muito difícil agradecer a todos sem esquecer inevitavelmente de alguém, mas aos que esqueci meu pedido de perdão e meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	IV
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	XII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XVI
1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1 Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos e Processo Sol Gel.....	01
1.2 Híbridos Baseados em Argilominerais - Caulinita.....	12
1.3 Intercalação e Funcionalização da Caulinita.....	16
2. JUSTIFICATIVAS.....	22
2.1 Híbridos obtidos a partir do TEOS, PTES e PCIS.....	22
2.1 Híbridos obtidos a partir da caulinita.....	23
3. OBJETIVOS.....	25
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	26
4.1 Preparação das soluções.....	26
4.2 Híbridos obtidos a partir do TEOS e PTES.....	29
4.3 Híbridos obtidos a partir do TEOS e PCIS.....	31
4.4 Híbridos obtidos a partir da caulinita.....	32

4.5	Determinação analítica do Eu^{3+} pelo método do arsenazo (III).....	35
4.6	Caracterizações.....	36
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1	Híbridos obtidos a partir do TEOS + PTES - Catálise Básica (Condição b).....	39
5.1.1	b) Análises Térmicas (TG/DTG).....	39
5.1.2	b) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
5.1.3	b) Fotoluminescência (FL).....	46
5.1.4	b) Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{13}C (RMN de ^{29}Si e ^{13}C)	50
5.1.5	b) Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	56
5.2	Híbridos obtidos a partir do TEOS + PTES - Catálise Ácida (Condição a).....	60
5.2.1	a) Análise Térmica (TG/DTG).....	60
5.2.2	a) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	63
5.2.3	a) Fotoluminescência (FL).....	66
5.2.4	a) Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{13}C (RMN ^{29}Si e ^{13}C).....	70
5.2.5	a) Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	70
5.3	Determinação analítica da porcentagem de Eu^{3+} pelo método do arsenazo (III).....	73
5.4	Híbridos obtidos a partir do TEOS e PCIS.....	78
5.4.1	Fotoluminescência (FL).....	78

5.5	Híbridos obtidos a partir da caulinita.....	84
5.5.1	Difração de Raios X (DRX).....	84
5.5.2	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	88
5.5.3	Análises Térmicas (TG/DTG/DTA).....	92
5.5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	96
6.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	98
6.1	Híbridos obtidos a partir do TEOS, PTES e PCIS.....	98
6.2	Híbridos obtidos a partir da caulinita.....	99
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101
8.	ANEXOS.....	107

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

APTS	Aminopropiltriétoxissilano
Å	Ångström
CH ₃ CH ₂ OH	Álcool etílico
cm	Centímetro
°C	Grau Celsius
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Derivada da curva termogravimétrica
DEDMS	Dietildimetoxissilano
DRX	Difração de raios X
DMSO	Dimetilsulfóxido
d	Distância entre dois planos
d ₀₀₁	Espaço interplanar basal
EuCl ₃	Cloreto de Európio (III)
Eu ³⁺	Íon Európio
Exo	Exotérmico
Eu ₂ O ₃	Óxido de európio
FL	Fotoluminescência
HCl	Ácido clorídrico
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
H ₂ O	Água
h	Hora
IV	Infravermelho

Inter	Interlamelar
Intra	Intralamelar
L	Litro
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
min	Minuto
MPTS	Mercaptopropiltrimetoxisilano
MTES	Metiltrietoxisilano
MTMS	Metiltrimetoxisilano
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
nm	Nanômetro
n	Ordem de reflexão
p	Página
ppm	Parte por milhão
Ph ₂ SiCl ₂	Difenildiclorosilano
PCIS	Feniltriclorosilano
PTES	Feniltrietoxisilano
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C
RMN ²⁹ Si	Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹ Si
sen	Seno
TG	Curva termogravimétrica
TR	Terras raras
TO	Tetraédrica-octaédrica
TOT	Tetraédrica-octaédrica-tetraédrica
TEOS	Tetraetilortosilicato

TMSO	Tetrametilortosilicato
UV-Vis	Ultravioleta-visível
u.a.	Unidade arbitrária
VTES	Viniltriétoxisilano
θ	Ângulo entre os raios X incidente e o plano da rede
λ	Comprimento de onda
δ	Deformação angular
ν	Estiramento
ν_{as}	Estiramento assimétrico
ν_s	Estiramento simétrico
μm	Micrômetro

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Alguns exemplos de vidros revestidos com materiais híbridos.....	02
Figura 2: Estágios envolvidos na formação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, de classe II, obtidos através do processo sol gel.....	03
Figura 3: Mecanismos da hidrólise catalisada com (a) ácido e (b) básico.....	07
Figura 4: (a) representação esquemática das folhas tetraédrica e octaédrica, unidades estruturais dos argilominerais; (b) representação esquemática da estrutura da caulinita (argilomineral 1:1).....	14
Figura 5: Representação da <i>distância interplanar basal (d)</i> e da <i>distância interlamelar (l)</i> , numa estrutura do tipo 2:1 (TOT).....	15
Figura 6: Estrutura química do arsenazo (III).....	26
Figura 7: Estrutura química dos precursores utilizados para a preparação das matrizes híbridas.....	28
Figura 8: Representação esquemática para obtenção dos materiais através do processo sol gel.....	30
Figura 9: (a) Preparo das suspensões; (b) Agitação; (c) Decantação; (d) Sifonação; (e) Amostras para centrifugação; (f) Centrifugação.....	34
Figura 10: Curvas TG/DTG para as amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30, 45 e 60 min para a adição do PTES.....	40
Figura 11: Micrografias da amostra preparada adicionando-se o PTES logo após a adição do TEOS (0 min): a) 200 e b) 5000 vezes ampliadas.....	43

Figura 12: Micrografias da amostra preparada esperando-se 15 min para adição do PTES: a) 200 e b) 5000 vezes ampliadas.....	44
Figura 13: Micrografias da amostra preparada esperando-se 30 min para adição do PTES: a) 200 e b) 5000 vezes.....	44
Figura 14: Micrografias da amostra preparada esperando-se 45 min para adição do PTES: a) 200 e b) 5000 vezes ampliadas.....	45
Figura 15: Micrografias da amostra preparada esperando-se 60 min para adição do PTES: a) 200 e b) 5000 vezes ampliadas.....	45
Figura 16: Espectros de excitação do íon Eu^{3+} dopado na matriz de sílica para as amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30, 45 e 60 min para adição do PTES.....	47
Figura 17: Espectros de emissão do íon Eu^{3+} dopado na matriz de sílica para as amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30, 45 e 60 min para adição do PTES.....	48
Figura 18: Espécies de silício.....	51
Figura 19: Espectros de RMN de ^{29}Si para as amostras preparadas esperando-se 0, 15 e 45 min para a adição do PTES.....	52
Figura 20: Espectros de RMN de ^{13}C para as amostras preparadas esperando-se 0, 15 e 45 min para a adição do PTES.....	55
Figura 21: Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30, 45 e 60 min para a adição do PTES.....	57
Figura 22: Curvas TG/DTG para as amostras preparadas esperando-se 0, 15,	

30 e 60 min para a adição do PTES.....	61
Figura 23: Micrografias da amostra preparada adicionando-se o PTES logo após a adição do TEOS (0 min): a) 200 e b) 5000 vezes ampliadas.....	64
Figura 24: Micrografias da amostra preparada esperando-se 15 min para adição do PTES: a) 200 e b) 5000 vezes ampliadas.....	64
Figura 25: Micrografias da amostra preparada esperando-se 30 min para adição do PTES: a) 200 e b) 5000 vezes ampliadas.....	65
Figura 26: Micrografias da amostra preparada esperando-se 60 min para adição do PTES: a) 200 e b) 5000 vezes ampliadas.....	65
Figura 27: Espectros de excitação do íon Eu^{3+} nas amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30 e 60 min para adição do PTES.....	67
Figura 28: Espectros de emissão do íon Eu^{3+} nas amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30 e 60 min para adição do PTES.....	68
Figura 29: Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30 e 60 min para a adição do PTES.....	71
Figura 30: Espectros de absorção na região do UV-Vis do arsenazo (III) livre e do seu complexo com Eu^{3+}	74
Figura 31: Espectros de absorção na região do UV-Vis dos complexos Eu^{3+} com arsenazo das amostras preparadas com catálise básica (NH_4OH).....	75
Figura 32: Espectros de absorção na região do UV-Vis dos complexos Eu^{3+}	

com arsenazo das amostras preparadas com catálise ácida (H ₃ PO ₄).....	76
Figura 33: Espectros de excitação do íon Eu ³⁺ nas amostras preparadas com PCIS, catalisadas com base (NH ₄ OH) e ácido (HCl), monitorado em ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (590 nm) e ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (611 nm).....	79
Figura 34: Espectros de excitação do íon Eu ³⁺ nas amostras preparadas com TEOS+PCIS, catalisadas com base (NH ₄ OH) e ácido (HCl), monitorado em ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (611 nm).....	79
Figura 35: Espectros de emissão do íon Eu ³⁺ nas amostras preparadas com PCIS, catalisadas com base (NH ₄ OH) e ácido (HCl).....	80
Figura 36: Espectros de emissão do íon Eu ³⁺ nas amostras preparadas com TEOS+PCIS, catalisadas com base (NH ₄ OH) e ácido (HCl).....	81
Figura 37: Difrátogramas de raios x das amostras Ka, Ka-DMSO, Ka-APTS e Ka-MPTS	85
Figura 38: Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras Ka, Ka-DMSO, Ka-APTS e Ka-MPTS.....	88
Figura 39: Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras Ka, Ka-DMSO, Ka-APTS e Ka-MPTS.....	90
Figura 40: Análises térmicas (TG/DTG/DTA) da Ka.....	93
Figura 41: Análises térmicas (TG/DTG/DTA) da DMSO.....	93
Figura 42: Análises térmicas (TG/DTG/DTA) da amostra Ka-	

MPTS.....	94
Figura 43: Análises térmicas (TG/DTG/DTA) da amostra Ka-	
APTS.....	95
Figura 44: Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) da caulinita purificada	
(esquerda) e das amostras funcionalizadas com MPTS (centro) e APTS	
(direita).....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Porcentagem de perda de massa em função da temperatura e tempo de adição do PTES.....	41
Tabela 2: Áreas Relativas das bandas correspondentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em relação à banda correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	49
Tabela 3: Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho para as amostras preparadas com TEOS e PTES na razão molar de 1:1, obtidas esperando-se 0, 15, 30, 45 e 60 min. para adição do PTES (catálise básica).....	60
Tabela 4: Porcentagem de perda de massa em função da temperatura e tempo de adição do PTES.....	62
Tabela 5: Áreas Relativas das bandas correspondentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em relação à banda correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	69
Tabela 6: Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho para as amostras preparadas com TEOS e PTES na razão molar de 1:1, obtidas esperando-se 0, 15, 30, 45 e 60 min. para adição do PTES (catálise ácida).....	73
Tabela 7: Concentrações utilizadas para obtenção da curva padrão, utilizada na determinação de Eu^{3+} nas amostras.....	74
Tabela 8: Concentração em mol.L^{-1} de íons Eu^{3+} nas amostras preparadas com catalisador básico e ácido.....	77
Tabela 9: Áreas Relativas das bandas correspondentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em relação à banda correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	83
Tabela 10: Distâncias interplanares basais (d_{001}) da caulinita natural e seus derivados Ka-DMSO, Ka-APTS e Ka-MPTMS.....	86

Tabela 11: Atribuição das bandas de absorção do Infravermelho para a caulinita purificada (Ka), intercalada com DMSO (Ka-DMSO), e funcionalizada com APTS (Ka-APTS) e MPTMS (Ka-MPTMS)..... 91

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos materiais híbridos, a partir da metodologia sol gel e, também, a partir da argila natural caulinita.

Os materiais obtidos através dos precursores tetraetilortosilicato, feniltrietoxissilano e feniltriclorossilano foram sintetizados utilizando a metodologia sol gel. O hidróxido de amônio (catálise básica), ácido fosfórico ou ácido clorídrico (catálise ácida) foram utilizados como catalisadores. As influências dos tipos de catalisadores, do tempo de adição do precursor feniltrietoxissilano e do tipo de precursores utilizados na preparação destes materiais, foram investigadas. O cloreto de európio (III) foi adicionado aos materiais como sonda estrutural, na razão molar de 1% em relação ao silício. Os mesmos foram caracterizados através das análises térmicas, microscopia eletrônica de varredura, ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C , espectroscopia de absorção na região do infravermelho e fotoluminescência do íon Eu^{3+} .

As análises térmicas e as ressonâncias magnética nucleares de ^{29}Si e ^{13}C mostraram que a estabilidade térmica e o grau de hidrólise dependem do tipo de catalisadores e precursores utilizados para preparação dos materiais. As fotoluminescências do íon Eu^{3+} indicaram que os ambientes do íon sofrem alterações dependendo também, do catalisador e dos precursores utilizados para preparação dos híbridos. As microscopias eletrônicas de varredura mostraram que as morfologias dos materiais também foram influenciadas de acordo com o catalisador utilizado.

Os materiais sintetizados a partir da argila natural caulinita foram preparados com os alcoxissilanos aminopropiltrietoxissilano e mercaptopropil trimetoxissilano. Os objetivos deste estudo se basearam na influência dos precursores utilizados para a

preparação destes materiais. Estes foram caracterizados através da difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análises térmicas e microscopia eletrônica de varredura.

Os difratogramas de raios x mostraram a incorporação das moléculas dos alcóxidos no espaço interplanar basal da caulinita, evidenciando, assim, as funcionalizações. Os deslocamentos das bandas características dos modos vibracionais dos grupos hidroxilas interlamelares, observados nos espectros de absorção na região do infravermelho, também confirmaram as funcionalizações da caulinita.

ABSTRACT

In this work inorganic-organic hybrid materials were developed using the sol gel route and from the natural clay kaolinite.

The materials developed using the sol gel route were prepared from the tetraethylorthosilicate, phenyltriethoxysilane, and, phenyltrichlorosilane precursors with hydrochloric or phosphoric acid (acid catalysis) and ammonium hydroxide (basic catalysis) used as catalysts. The influences of different silicon precursors, of the addition time of the precursor phenyltriethoxysilane, and of the acid and basic catalyst were investigated. Europium chloride (III) was added in Si in a molar ratio of 1% Eu^{3+} act as a structural probe. The structure of these materials was investigated by means of thermal analysis, scanning electron microscopy, ^{29}Si and ^{13}C magnetic nuclear resonance, infrared absorption spectroscopy, and photoluminescence.

The thermal analysis and ^{29}Si and ^{13}C magnetic nuclear resonance showed that the thermal stability and hydrolysis degree depend on the acid or base catalysis and precursors used for preparation of the materials. The photoluminescence of Eu^{3+} ions displayed that the surroundings can be modified depending on the different catalysis and precursors. The scanning electron microscopy showed that the type of catalyst also influenced the morphology of materials.

The materials synthesized from natural kaolinite clay were prepared with the alkoxysilanes aminopropyltriethoxysilane and mercaptopropyltrimethoxysilane. The objective of this study was investigating the influence of different silicon precursors used for the preparation of these materials. The resulting materials were characterized by X

ray diffraction, infrared absorption spectroscopy, thermal analysis, and scanning electron microscopy; which demonstrated the effectiveness of the interlamellar grafting process.

The diffraction patterns revealed incorporation of the alkoxide molecules into the interlayer space of the clays. The displacement of the stretching bands of interlayer hydroxyls in the infrared spectra of the modified kaolinites confirmed the functionalization of the kaolinite.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos e Processo Sol Gel

O desenvolvimento da ciência dos materiais trouxe importantes contribuições para o avanço tecnológico. A busca constante por novos materiais com desempenho e propriedades otimizadas para aplicações inovadoras, e o aperfeiçoamento de materiais já existentes, é um dos motivos da evolução técnica e científica atual [1].

Alguns exemplos de materiais podem ser citados: biomateriais para a substituição óssea, dentes e até órgãos, materiais para indústria farmacêutica, sensores utilizados no controle da poluição, entre tantos outros. Uma classe muito importante destes materiais são os híbridos, que associam, numa mesma matriz, componentes orgânicos e inorgânicos, resultando em novos materiais conhecidos como híbridos orgânico-inorgânicos. Estes materiais oferecerem a oportunidade de combinar, de forma sinérgica, as propriedades físico-químicas de seus constituintes, e, por sua vez, permitem obter novas propriedades, que são resultantes da combinação de seus componentes [2].

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos com boa eficiência quântica e boa foto estabilidade têm sido relatados nos últimos sete anos [3]. Além disso, alguns produtos híbridos já chegaram a ser comercializados. Podemos citar como exemplos, os televisores fabricados pela Toshiba, onde as telas são revestidas com híbridos preparados a partir de corante índigo incorporado em uma matriz de sílica/zircônio, e, também, os vidros organicamente dopados pelo processo sol gel vendidos por Spiegelau. Outra aplicação que demonstra interesse na utilização multifuncional dos híbridos consiste em revestimentos desenvolvidos por várias indústrias de embalagens de vidros, ou até mesmo decorações, no Japão e na

Europa. Estes revestimentos híbridos (Figura 1) podem não só dar acesso a uma ampla variedade de cores, como também melhorar as propriedades mecânicas das garrafas de vidros [3]. Além disso, estes vidros coloridos com corantes são fáceis de serem reciclados como os vidros incolores (estes materiais não precisam de reciclagem de acordo com a classificação da cor), porque, ao contrário das garrafas de vidros convencionais, suas colorações não são a partir de metais de transição que, por sua vez, são muito difíceis de remover após a sua fusão.

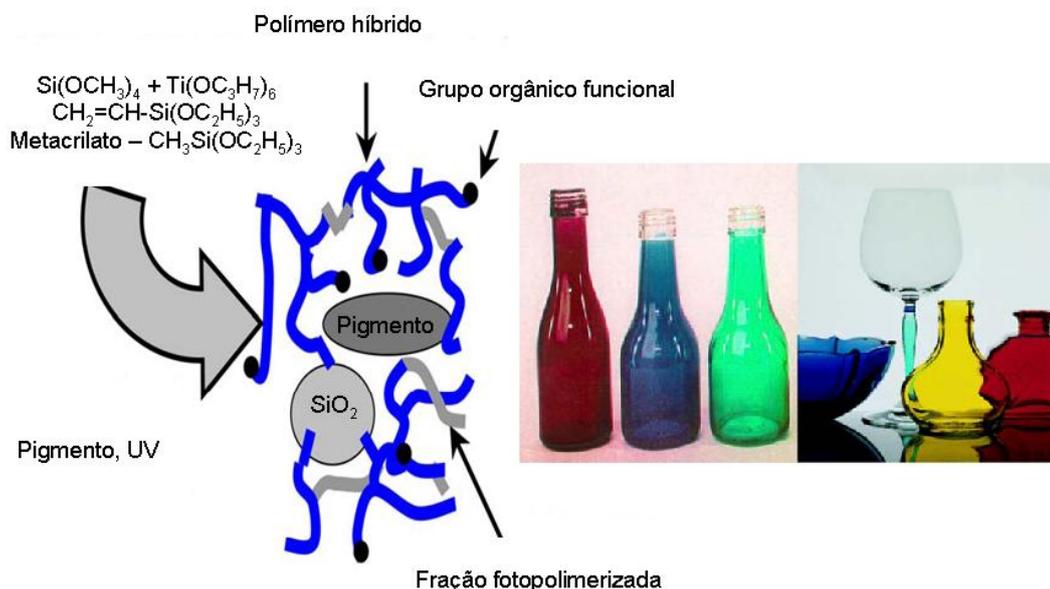


Figura 1: Alguns exemplos de vidros revestidos com materiais híbridos. Adaptado de [3].

A estrutura, o grau de organização e as propriedades que podem ser obtidas por estes materiais, certamente dependem da natureza química dos seus componentes. Como consequência, a natureza das ligações e/ou interações entre os componentes orgânicos e inorgânicos, tem sido utilizada para classificar estes híbridos em duas classes diferentes [3]. A classe I corresponde a todos os sistemas onde os componentes orgânicos e inorgânicos interagem através de ligações de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas. Pelo contrário,

nos híbridos de classe II, pelo menos uma fração dos componentes orgânicos e/ou inorgânicos, está ligada de forma covalente [1, 3].

Independentemente das aplicações, bem como, da natureza da interface entre componentes orgânicos e inorgânicos, uma segunda característica importante é o método utilizado para preparação de um material híbrido [4]. A figura 2 apresenta os estágios envolvidos na formação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, de classe II, obtidos através do processo sol gel.

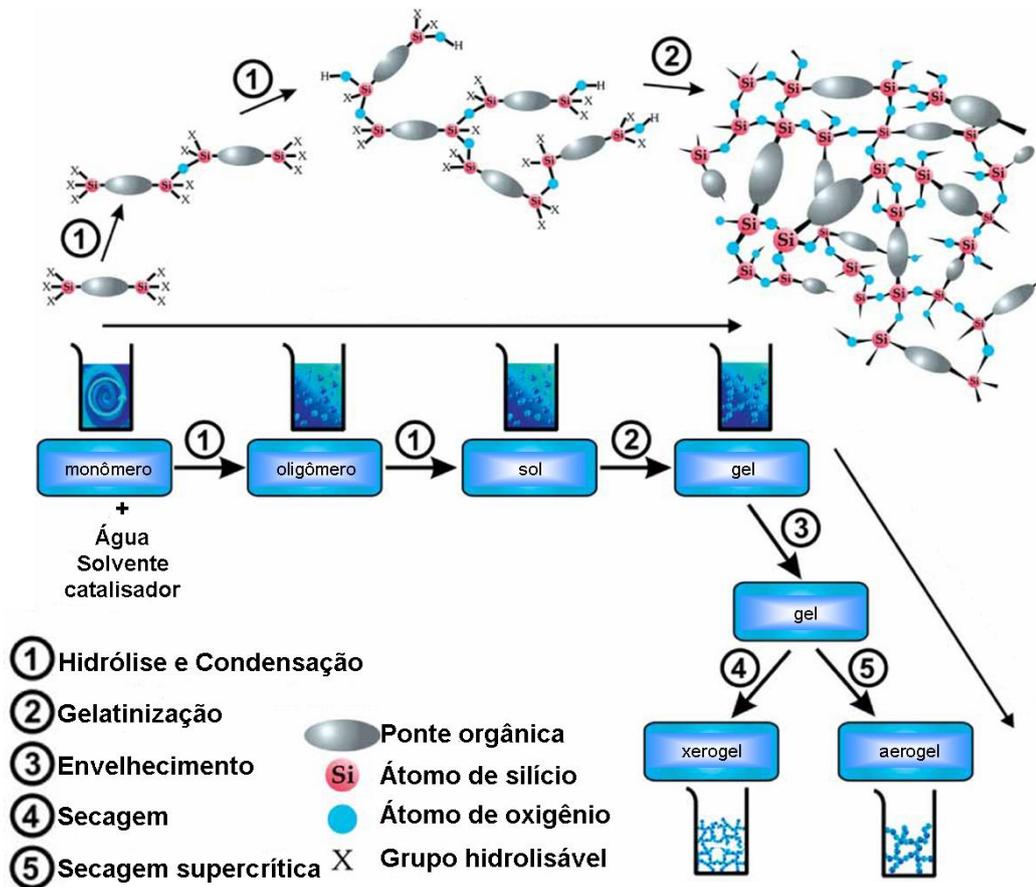


Figura 2: Estágios envolvidos na formação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, de classe II, obtidos através do processo sol gel. Adaptado de [5].

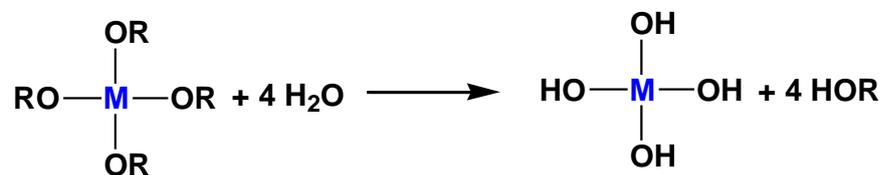
O processo sol gel envolve a formação de uma rede polimérica inorgânica por reações de gelificação a baixas temperaturas (comparados com métodos tradicionais). As reações resultam na transição da fase líquida para a fase sólida.

Em geral, os precursores alcóxidos de silício ou de metais como alumínio, titânio, zircônio, encontram-se, inicialmente, dissolvidos nesta fase líquida. No decorrer do processo, as reações de gelificação levam à formação de um estado sol, que se caracteriza por apresentar oligômeros que formarão cadeias de dimensões coloidais e partículas primárias dispersas. A evolução deste processo forma o estado gel que apresenta conectividade entre as unidades de dimensões coloidais, formando uma rede tridimensional. O gel é submetido a processos térmicos controlados de envelhecimento, para remoção de subprodutos das reações de policondensação, e, obtenção do produto final [6].

As figuras abaixo apresentam as reações de hidrólise e condensação dos precursores [7]:

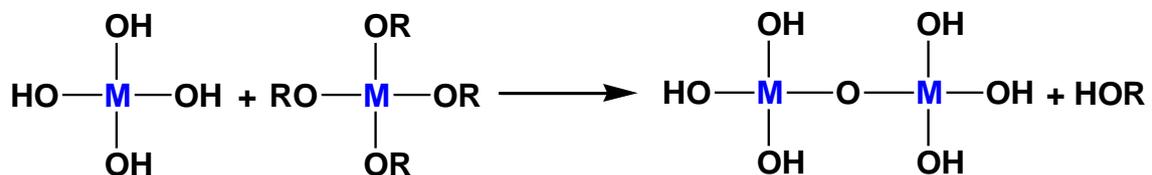
Hidrólise

(Eq. 1)



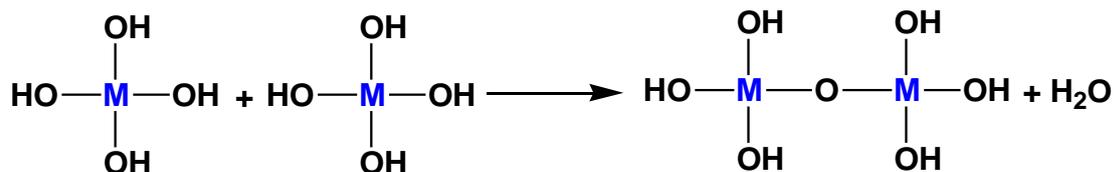
Condensação

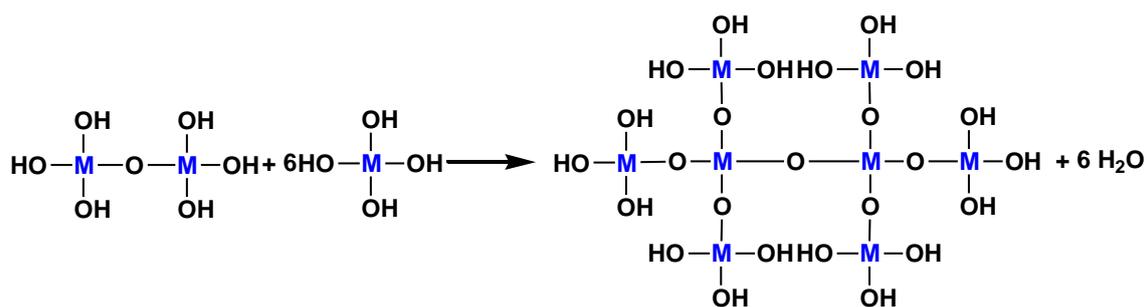
(Álcool - Eq. 2)



Condensação

(Água - Eq. 3)





Onde R é um grupo alquil e M é um metal ou semimetal. A reação de hidrólise (Eq. 1) troca grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxilas (OH). Em seguida, as reações de condensação envolvendo os grupos hidrolisados (M-OH) produzem ligações M-O-M juntamente com os produtos álcool (ROH) (Eq. 2) e/ou água (Eq. 3). Estas espécies condensadas, juntamente com espécies hidrolisadas reagem entre si através de reações de policondensação, para formar um retículo tridimensional (Eq. 4).

A água é um sub-produto da própria reação de condensação, portanto, a razão molar $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{M}]$ (r) com valor igual a 2 seria teoricamente suficiente para completar a reação de hidrólise, entretanto, mesmo com água em excesso ($r > 2$) a hidrólise pode não completar-se. Isto é devido às reações reversas de esterificação e alcoólise (reversas das Eqs. 1 e 2), que estariam restabelecendo as ligações M-OR dos alcóxidos [8].

A quantidade de água, tipo de catalisador, temperatura, forma de homogeneização, pH da solução e outros fatores são fundamentais para que a reação de hidrólise complete integralmente, isto é, até que todos os grupos OR tenham sido substituídos por OH.

Os géis de sílica são mais frequentemente sintetizados a partir da hidrólise dos tetra-alcoxisilanos ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), tetraetilortosilicato (TEOS) ou

tetrametilortosilicato (TMOS), em meio alcoólico, resultando numa rede interligada de sílica [8]. Para estes materiais tem-se um maior controle dos processos químicos envolvidos durante as reações de gelificação. Esta característica decorre do fato de que os precursores alcóxidos de silício apresentam cinética lenta nestas reações. Adicionalmente, quando comparado a outros metais como titânio, zircônio ou alumínio, o silício apresenta menor reatividade em relação aos grupos quelantes presentes no sistema e em processos de oxidação redução que poderiam levar a formação de subprodutos [1].

Nas reações dos alcóxidos de silício a hidrólise ocorre por mecanismo SN_2 e, nesta etapa, são formados os grupos silanóis (Si-OH), enquanto que na condensação são formados os grupos siloxanos (Si-O-Si) [2].

Os mecanismos envolvidos durante a transição sol gel são bastante complexos, pois muitas das reações de condensação ocorrem simultaneamente às reações de hidrólise [2].

Sendo as reações de gelificação dos alcóxidos de silício bastante lentas, comumente são adicionados catalisadores que, geralmente, são classificados em dois tipos: ácidos e básicos [1].

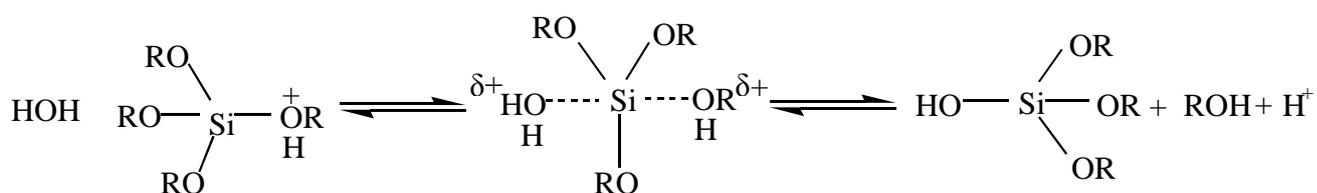
Sob condições ácidas (Figura 3a) ocorre a protonação do grupo alcóxido seguido do ataque nucleofílico da água, ocorrendo a formação de um intermediário pentacoordenado, com inversão do tetraedro de silício. A diminuição do impedimento estérico em torno do átomo de silício e a presença de substituintes doadores de elétrons, que estabilizem a carga positiva do estado de transição, são fatores que favorecem a hidrólise [2].

Já o mecanismo da hidrólise catalisada por base (Figura 3b), consiste no ataque nucleofílico ao átomo de silício pela hidroxila. Iller e Keef et al. propuseram

que os íons hidroxilas substituem grupos alcóxidos com inversão do tetraedro. Este mecanismo depende mais dos fatores estéricos que dos indutivos, já que neste mecanismo o estado de transição tem pouca carga.

Na figura abaixo são apresentados em esquema, os mecanismos da hidrólise catalisada com ácido e base, respectivamente [2].

Catálise ácida (a):



Catálise básica (b):

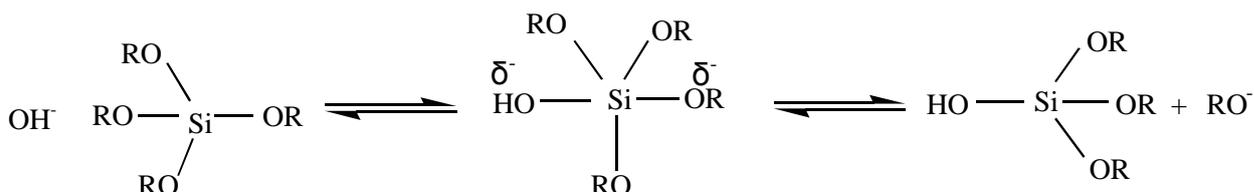


Figura 3: Mecanismos da hidrólise catalisada com (a) ácido e (b) básico [2].

O interesse pelo processo sol gel foi multiplicado, durante as últimas décadas, pela variedade de novos materiais preparados e por envolver a interdisciplinaridade entre a química e a ciência de materiais, interligando inúmeras áreas. Além disso, o processo possibilita o controle estequiométrico, a porosidade, a estrutura cristalina e o tamanho e forma das partículas, que são fatores que influenciam nas propriedades óticas, mecânicas, elétricas, magnéticas, biológicas e catalíticas do produto final [9].

Diferentes aplicações de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, preparados por várias rotas, incluindo-se o método sol gel, foram reportadas por

Sanchez e colaboradores [4], onde descreveram as mais diversas áreas em que eles podem ser aplicados, como por exemplo, membranas, filmes, células solares, catálise, sensores, etc.

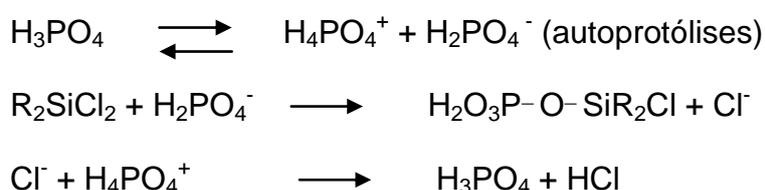
Os híbridos que apresentam como componente inorgânico a sílica, também chamados de híbridos à base de sílica, são os mais importantes, estudados e aplicados tecnologicamente. Como descrito anteriormente, para estes híbridos tem-se um maior controle dos processos químicos envolvidos durante as reações de gelificação, devido à cinética lenta das mesmas. Assim, é possível interferir no sistema de forma a arquitetar as propriedades finais dos materiais como, por exemplo, tamanho e forma de partículas e, volume e distribuição de tamanho de poros [1].

A utilização de uma grande variedade de compostos orgânicos de diferentes naturezas, juntamente com o controle das estruturas, deve-se a escolha adequada das condições de processamento do método sol gel. Isto o torna perspectivo para o desenvolvimento de novos materiais com características predeterminadas. O tipo de componente orgânico é um dos parâmetros-chave no controle dos materiais finais. Estes materiais podem ter até 60% (sessenta por cento) em massa destas moléculas orgânicas. Assim, alterando a sua natureza, é possível controlar tanto as propriedades físicas, quanto as químicas, incluindo também as características estruturais. Obviamente, a natureza do precursor orgânico não é o único fator que influencia o material final. É necessário considerar uma série de parâmetros cinéticos, tais como: o tipo de solvente, catalisador, concentração, tempo de envelhecimento e modo de secagem. O controle do material final é permitido não só pela escolha do precursor orgânico, mas também pelo conjunto adequado das condições da reação [11].

Recentemente uma série de trabalhos relacionados com vidros híbridos orgânico-inorgânicos têm sido publicados [12-18]. Estes vidros, quando modificados com agrupamentos fenilas, oferecem perspectivas no campo comercial e desempenham um papel essencial na preparação de vidros coloridos, vidros hidrofóbicos e monolitos vítreos. O organosilano feniltrietoxisilano (PTES) apresenta um grupo fenil ligado covalentemente ao átomo central de silício do alcoxisilano, que pode determinar as propriedades destes materiais. Este grupo funciona como ponto terminal da rede reduzindo as suas dimensões e, assim, podendo resultar em uma menor temperatura de fusão [12, 14].

Kuniyoshi et al. e Kamimura et al. [12, 14] relataram o uso do PTES como uma alternativa para preparação de vidros híbridos. Segundo Kaminura et al., em determinadas condições, a presença dos grupos fenilas pode produzir vidros com baixas temperaturas de fusão (90 a 140 °C) [13]. Em estudos mais recentes, Kaminura et al. [15] relataram a utilização do PTES juntamente com o tetraetilortosilicato (TEOS) para a preparação destes vidros. Eles foram preparados através do método sol gel e suas características foram relacionadas com a razão molar TEOS:PTES.

Estudo de híbridos orgânico-inorgânicos de polisilicofosfato modificado com fenil também foi reportado por Mizuno et al. [16], onde estes materiais foram preparados através de reações ácido-base entre ácido fosfórico (H_3PO_4) e precursores clorosilanos modificados com o fenil. Para isto, utilizaram o difenildiclorosilano (Ph_2SiCl_2). As reações envolvidas nestes sistemas são:



O H_3PO_4 dissocia-se para produzir o íon fosfato em uma primeira etapa rápida. A constante da autoprotólise, pK_{ap} , do H_3PO_4 , dá origem a um número suficiente de íons fosfatos no sistema. Então, os íons fosfatos atuam como reagentes nucleofílicos que atacam o silício do clorosilano resultando, assim, na formação das ligações do tipo P-O-Si. O uso de clorosilanos modificados com o grupo fenil como, por exemplo, o feniltriclorosilano (PCIS), é devido ao grupo fenil, que pode ajudar a estabilizar a carga negativa do silício no estado de transição fazendo com que as reações de condensação do $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-Ph}_2\text{SiCl}_2$ aumentem [16]. Além disso, estes sistemas podem ser usados para a preparação de vidros híbridos com baixas temperaturas de fusão.

Rao et al. [19] utilizaram o TEOS na presença de diferentes organosilanos, inclusive o PTES, para a preparação de aerogéis monolíticos. Eles concluíram que os aerogéis preparados com o PTES mostraram-se opacos, quando comparados com os aerogéis preparados com os organosilanos metiltrimetoxisilano (MTMS) e metiltrietoxisilano (MTES). Além disso, Rao et al. também relataram resultados sobre a hidrofobicidade de materiais a partir do uso do PTES [20, 21]. De acordo com Rao et al. o uso de organosilanos é devido ao fato de que, os aerogéis que são preparados somente com o TEOS podem apresentar em sua superfície grupos hidrofílicos, como Si-OH, que, por sua vez, absorvem umidade do ambiente. Portanto, estes grupos devem ser substituídos por grupos orgânicos, hidroliticamente estáveis, que estão presentes nos organosilanos e, assim, podendo gerar a hidrofobicidade na superfície do material [19].

Outra aplicação de materiais hidrofóbicos, a partir de organosilanos, é a sua utilização na resistência à corrosão de metais ou ligas. Li et al. [22] relataram, em uma de suas investigações, que revestimentos hidrofóbicos obtidos através do

método sol gel são promissores para impedir corrosões de metais. A eficácia dos filmes para prevenção da corrosão vai depender dos precursores utilizados. O alcóxido PTES já vem sendo estudado para o desenvolvimento de materiais hidrofóbicos [20-22].

Uma aplicação interessante, utilizando-se o PTES, é a obtenção de partículas esféricas. Normalmente as partículas esféricas são preparadas pelo método descrito por Stöber et al. [23], onde o precursor TEOS reage em presença de hidróxido de amônio (NH_4OH). Também é possível prepará-las a partir do TEOS juntamente com organosilanos. Entretanto, de acordo com Wu et al. [24], quando se utilizam somente organosilanos, há uma dificuldade na obtenção destas partículas. Porém, Shibata et al. [25] reportaram o uso somente do PTES para preparação de partículas esféricas, na ordem de micrômetros. De acordo com Shibata et al., estas partículas micrométricas, podem ser aplicadas em ótica, pois, as partículas interagem com o laser provocando uma ressonância ótica em seu interior devido às suas formas esféricas que, portanto, podem atuar como um espelho.

Wu et al. [24, 26], também estudaram a preparação de partículas esféricas utilizando o PTES juntamente com o TEOS, porém, com dificuldade no controle do tamanho das mesmas. Segundo Wu et al., partículas esféricas com diferentes propriedades na superfície (grupos orgânicos) são importantes para várias aplicações incluindo: materiais compósitos, adsorventes, pigmentos, detergentes, cosméticos e farmacêuticos.

Deng et al., [27] relataram a preparação de esferas híbridas orgânico-inorgânicas monodispersas, com tamanhos controlados, a partir dos organosilanos viniltriétoxissilano (VTES), mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS), e PTES. De

acordo com Deng et al., o tamanho das partículas pode ser controlado com a concentração do organosilano e do catalisador. O aumento da concentração do organosilano aumenta o tamanho das mesmas, enquanto o catalisador tem um efeito inverso no tamanho das partículas. As partículas preparadas com o PTES foram da ordem de 830 nm, porém, Deng et al. concluíram que as suas monodispersões não são tão boas quando comparadas com as partículas preparadas com o VTES/MPTS.

Outro exemplo de obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, que merece destaque, são os materiais obtidos a partir de silicatos da classe dos filossilicatos. Inseridos nesta classe se encontram os argilominerais, que são os mais extensivamente investigados [28].

1.2 Híbridos Baseados em Argilominerais - Caulinita

A ciência de argilominerais evoluiu muito no século XX em consequência das pesquisas e, também, de seus potenciais para novas aplicações nos meios acadêmicos e industriais. O foco destas pesquisas não está somente relacionado às suas estruturas químicas e geológicas, pois, além destes estudos, inúmeros artigos têm sido publicados em razão das mais distintas aplicações de diversos argilominerais [29].

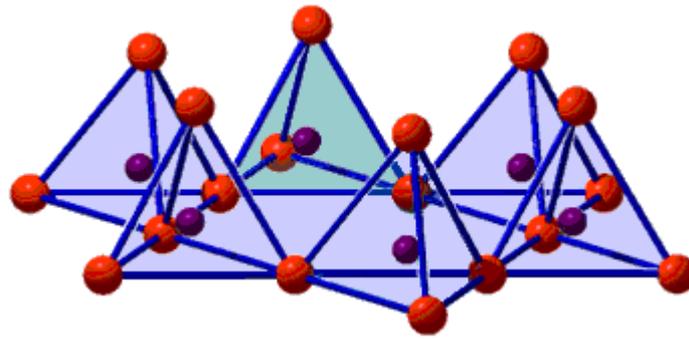
Tendo em vista os inúmeros empregos diferentes do termo argilominerais, este passa a ser um conceito bastante amplo utilizado, algumas vezes, para descrever uma faixa de dimensões de partículas, independente da composição. Porém, de acordo com a Associação Internacional Para Estudos de Argilas (AIPEA) e a Sociedade dos Argilominerais (*Clay Mineral Society*, CMS/USA), o termo argilas é definido como [30]:

Material natural de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água. A maior parte dos minerais que estão contidos nas argilas são filossilicatos, minerais que apresentam estruturas em forma de folhas ou lâminas.

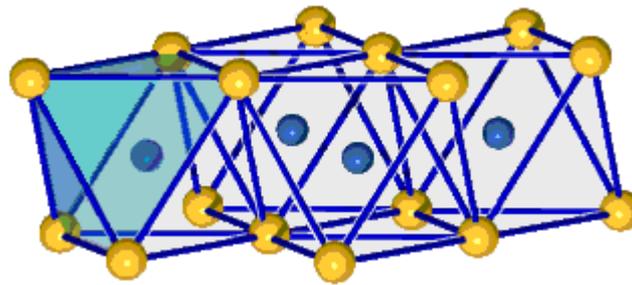
Do ponto de vista químico, estes minerais são silicatos que contêm basicamente alumínio e magnésio (podendo conter outros elementos, como: ferro, cálcio, sódio e outros) sendo que na composição geral, invariavelmente acompanham moléculas de água e se apresentam em uma estrutura lamelar ou fibrosa. A estrutura é composta de grupos TO_4 , sendo que T representa um elemento em coordenação tetraédrica, normalmente Si^{4+} , que estão unidos entre si formando uma camada tetraédrica (folhas tetraédricas). Cada uma destas camadas poderá unir-se a outra, como por exemplo, unidades octaédricas, normalmente de hidróxidos de alumínio ou magnésio (folhas octaédricas), que apresentam valências livres apontando em sentido oposto em relação à camada tetraédrica, formando uma estrutura do tipo 1:1 ou TO (tetraédrica-octaédrica). Um outro arranjo estrutural observado é a união de duas camadas tetraédricas em “sanduíche” com uma octaédrica originando as estruturas denominadas 2:1 ou TOT (tetraédrica-octaédrica-tetraédrica) [28].

A figura 4 representa esquematicamente as folhas tetraédricas e octaédricas da estrutura das argilas e a estrutura do tipo 1:1 da argila natural caulinita.

Folha tetraédrica (a):



Folha octaédrica (a):



Estrutura 1:1 da caulinita (b):

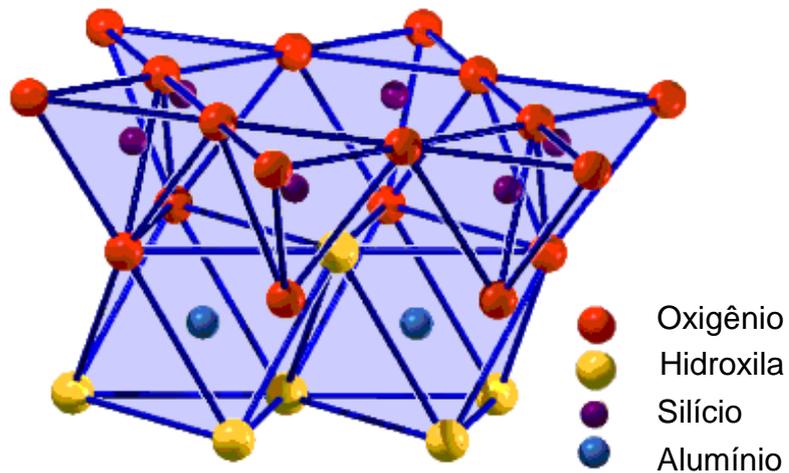


Figura 4: (a) representação esquemática das unidades estruturais das argilas: folhas tetraédricas e octaédricas; (b) representação esquemática da estrutura da caulinita (argilomineral 1:1). Adaptado de 1998, Enciclopédia Britânica, Inc.

Nas argilas, dois conceitos são de fundamental importância: a distância interplanar basal (d), definida como a distância entre os centros de duas lamelas consecutivas e a distância (ou espaçamento) interlamelar (l), que é o espaçamento existente entre as superfícies de duas lamelas adjacentes [29]. A figura 5 representa a distância interplanar basal (d) e a distância interlamelar (l), numa estrutura do tipo 2:1 (TOT).

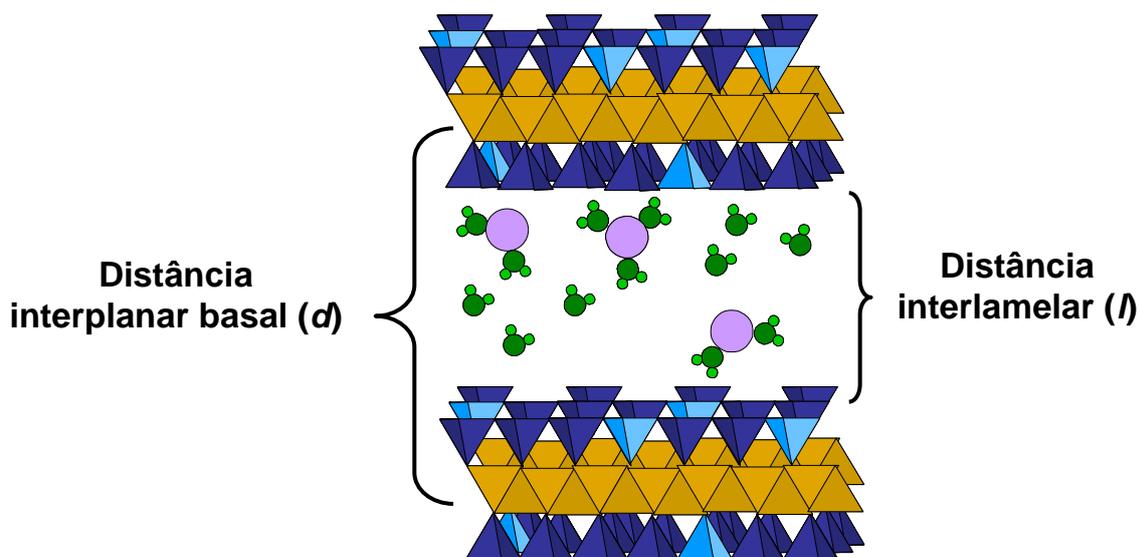


Figura 5: Representação da distância interplanar basal (d) e da distância interlamelar (l), numa estrutura do tipo 2:1 (TOT).

As modificações químicas das argilas possibilitam, no geral, o desenvolvimento de reações que ocorrem na superfície ou, também, no espaço interlamelar dependendo do tipo de filossilicato. Estas possibilidades de modificações químicas nas estruturas dão origem aos materiais híbridos orgânico-inorgânicos.

1.3 Intercalação e Funcionalização da Caulinita

As modificações de matrizes lamelares vêm sendo estudadas há alguns anos, a partir de reações de intercalação e/ou funcionalização [29, 31-38].

A caulinita, ao contrário de muitas outras matrizes lamelares, apresenta um ambiente químico assimétrico, o que pode gerar quiralidade em uma molécula intercalada. Este fato se deve às características estruturais da caulinita, na qual um lado da lamela é constituído por uma estrutura do tipo gibbsita (variedade polimórfica do $\text{Al}(\text{OH})_3$), com átomos de alumínio coordenados octaedricamente a oxigênio e grupamentos hidroxila. O outro lado da lamela é constituído por uma estrutura do tipo sílica onde átomos de silício estão coordenados tetraedricamente por átomos de oxigênio. Desta forma um lado da lamela contendo alumínio é recoberta com grupamentos hidroxila e, o outro, é recoberto com átomos de oxigênio. Devido à forma com que os tetraedros são coordenados uns com os outros, cria-se um “buraco” na lamela que expõe a hidroxila interna para eventuais reações [39, 40].

Como as lamelas são ligadas umas as outras através de ligações de hidrogênio, envolvendo os grupamentos Al-OH e Si-O, existe uma dificuldade em promover os processos de intercalação da caulinita. Normalmente, substâncias polares são intercaladas estabilizando-se através de interações dipolares, ligações de hidrogênio e forças de van der waals [39, 40].

Os primeiros trabalhos, que relataram a intercalação de substâncias entre as estruturas lamelares da caulinita, datam de 1960 e 1961, por Wada e Jackson et al. e tratavam da intercalação de acetato de potássio por moagem a seco, uma reação tipicamente do estado sólido. Praticamente, na mesma época, Weiss et al. publicaram artigos que tratavam da intercalação de uréia e hidrato de hidrazina e

Miller e Keller et al. relataram a intercalação de etilenoglicol. Em 1968, Olejnik et al. publicaram artigos relacionados à intercalação com dimetilsulfóxido (DMSO). Finalmente, em 1969, Cruz e White et al. realizaram trabalhos envolvendo formamida, metil-formamida e dimetil-formamida, totalizando cerca de oito compostos diferentes derivados da caulinita em apenas uma década, todos envolvendo substâncias orgânicas fortemente polares ou sais de ácidos carboxílicos com grandes cátions de metais alcalinos e amônio [29].

O derivado obtido através da intercalação da caulinita com DMSO é o mais importante composto obtido através de reações de intercalação. Sua grande utilização é explicada pela possibilidade de remoção e deslocamento das moléculas de DMSO intercaladas permitindo, desta forma, a inserção de moléculas maiores que não seriam diretamente intercaláveis, promovendo assim, a obtenção de novos compostos intercalados e/ou funcionalizados [35-38, 41, 42].

Para que ocorra a inserção de moléculas orgânicas faz-se necessária energia suficiente para diminuir a força de coesão existente entre as lamelas. O processo de intercalação é resultado da tendência dipolar das camadas de caulinita tornarem-se solvatadas por substâncias intercalantes como o DMSO, n-metilformamida, acetato de potássio entre outros [30]. Dentre compostos funcionalizados a partir da caulinita, já foram reportadas as funcionalizações com etilenoglicol, glicerol, propanodiol, butanodiol, metanol, ácido fenilfosfônico, etanolamina entre outros [29].

Os processos de intercalação, tanto de moléculas orgânicas como inorgânicas nos espaços interlamelares da caulinita, são conhecidos há várias décadas. Porém, os processos de funcionalização lamelar são, por outro lado, mais recentes. Alguns autores descrevem o termo funcionalização como enxertia, pois,

ainda é um termo novo, que vem substituir o termo grampeamento de uma molécula na matriz lamelar. Desta maneira, faz-se mais correta a utilização do termo funcionalização, ou seja, a utilização de moléculas que reagem quimicamente com a superfície da lamela, ligando-se covalentemente a elas e, portanto, permanecendo nos espaços interlamelares da matriz [29].

A modificação controlada das superfícies da caulinita oferece possibilidades promissoras para diversas aplicações como, por exemplo, na obtenção de nanocompósitos [43].

A área dos nanocompósitos poliméricos tem recebido ampla atenção. Entre a vasta gama de materiais nanoestruturados, muitos esforços têm se concentrado na elaboração destes materiais a partir da funcionalização das argilas. Os nanocompósitos do tipo polímero-argila são materiais promissores, que oferecem a possibilidade de desenvolver novos materiais híbridos. As propriedades dos nanocompósitos polímero-argila são, geralmente, determinadas por sua morfologia, por exemplo, o tamanho das partículas da argila e o grau de dispersão no polímero [44].

O termo “*nanoclay*” começou a ser usado com o desenvolvimento dos nanocompósitos polímero-montmorilonita. A definição de “*nanoclay*” é: uma argila constituída por lamelas com dimensões nanométricas que podem ser modificadas usando-se diferentes substâncias químicas para obter compostos do tipo argila-composto orgânico, compatíveis com monômeros e polímeros orgânicos. Montmorilonita, hectorita e laponita têm sido as escolhas para “*nanoclays*” até o momento. No entanto, a caulinita também existe em teores significativos com dimensões nanométricas em caulins e estas frações também têm sido usadas como “*nanoclays*”. Recentemente, a haloisita foi mencionada na literatura como

sendo interessante na produção de nanocompósitos com aplicação em embalagens e nas áreas médica e farmacêutica. A vermiculita é mencionada na literatura como sendo promissora, também, para a produção de nanocompósitos. A utilização de nanocompósitos de argilominerais em matriz polimérica é extremamente promissora, mas ainda encontra-se em início [43].

Um exemplo de aplicação industrial de nanocompósito do tipo polímero-argila é o Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Toyota (em Nagakute, Aichi, Japão), que demonstraram pela primeira vez, em 1970, que as camadas 2:1 de uma esmectita organofílica podem ser dispersas (esfoliadas, buscando individualizar as camadas 2:1, com cerca de 1,0 nm de espessura) em um polímero de engenharia gerando materiais do tipo “nanocompósitos polímero-argila”. Estes materiais apresentam valores de propriedades mecânicas boas, tais como, rigidez, resistência ao impacto e à flexão mais elevada que os dos compósitos com as cargas tradicionais, micrométricas. A Toyota patenteou o processo de fabricação do nanocompósito que passou a ser utilizado nas partes internas de veículos automotivos, em todo o mundo [43].

Alguns trabalhos relacionados com nanocompósitos do tipo polímero-argila, obtidos a partir de organossilanos, têm sido publicados [44, 45, 48].

Shanmugaraj et al. [44] estudaram a preparação de nanocompósitos a partir da funcionalização da argila montmorilonita, juntamente com o organossilano aminopropiltriétoxissilano (APTS). O estudo baseou-se na escolha de diferentes solventes para a dispersão do APTS. De acordo com os resultados obtidos, Shanmugaraj et al. concluíram que a interação do APTS com a argila depende do meio em que o mesmo encontra-se disperso. Este meio de dispersão também influenciou na estrutura do material obtido.

He et al. [45], em seu trabalho, funcionalizaram argilas com APTS para obtenção de nanocompósitos polímero-argila e, concluíram que a estrutura dos compósitos formados e o ambiente molecular do organosilano, após a funcionalização, dependem fortemente do tipo de argila utilizada.

Podemos citar também, como exemplos, a funcionalização da caulinita com o organosilano APTS, relatado por Tonlé et al. [46], e a funcionalização da caulinita com o organosilano 3-(2-aminoetilamino) propildimetoximetilsilano - $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ relatado por Guerra et al. [47] que, posteriormente, estudaram o uso destes materiais para a adsorção dos metais cobre e zinco.

Say et al. [48], também desenvolveram materiais do tipo polímero-argila, para a remoção de metais pesados (chumbo, cádmio e cromo) em meio aquoso, com diferentes quantidades destes íons (50 a 750 ppm) e em diferentes valores de pH (2.0 a 8.0). De acordo com os resultados, Say et al. concluíram que os materiais obtidos são altamente seletivos para a adsorção de metais pesados.

Stathi et al. [49] modificaram a montmorilonita com grupos orgânicos quelantes ($-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$) e as propriedades destes materiais também foram avaliadas como adsorvente para a remoção dos metais pesados chumbo e cádmio, a partir de soluções aquosas em função do pH.

Neste contexto, nota-se que os processos de intercalação e/ou funcionalização de argilominerais têm sido extensivamente estudados há alguns anos para a obtenção de novos materiais. Estes estudos são interdisciplinares e envolvem muita ciência fundamental e diferentes tecnologias. As estruturas cristalinas dos argilominerais, as interações entre moléculas orgânicas com os argilominerais, as propriedades dos diversos sistemas argilomineral-composto formados e as suas propriedades catalíticas continuam sendo ativamente

estudadas, mesmo que alguns estudos pareçam muito “acadêmicos” para aplicações imediatas. As tendências atuais de aplicação são de empregar-se microcristais (“*nanoclay*”), materiais de áreas específicas maiores, com maior pureza e com modificação superficial dos microcristais, de forma a permitir maior especialização nas aplicações industriais e resistir à competição de outros minerais naturais e de compostos sintéticos [43].

2. JUSTIFICATIVAS

2.1 Híbridos obtidos a partir do TEOS, PTES e PCIS

Recentemente, a literatura tem abordado este assunto, principalmente no que se refere às metodologias de preparação, pois se procura otimizar cada vez mais as condições de síntese. O processo sol gel vem sendo considerado o método mais prático para combinação a nível molecular e tornou-se uma das melhores técnicas para a preparação de matrizes híbridas orgânico-inorgânicas. Além disso, o processo possibilita o controle estequiométrico, a porosidade, a estrutura cristalina e o tamanho e forma das partículas, que são fatores que influenciam nas propriedades óticas, mecânicas, elétricas, magnéticas, biológicas e catalíticas do produto final. Esta metodologia é bastante promissora devido à baixa temperatura utilizada no processo e à alta pureza nos materiais obtidos.

A preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, a partir da utilização do alcóxido PTES e do precursor PCIS, têm sido reportados na literatura, onde estes estudos são investigados quanto à influência da quantidade e do tempo de adição do PTES nas reações de hidrólise e policondensação do TEOS. Estes materiais podem ser aplicados nas mais diversas áreas, como por exemplo, na preparação de vidros coloridos, vidros hidrofóbicos, monolitos vítreos, no controle da hidrofobicidade de materiais, na resistência à corrosão de metais ou ligas, na obtenção de partículas esféricas, ou até mesmo, na obtenção de nanocompósitos.

Estes materiais híbridos vêm se tornando uma atrativa área de estudos, devido a sua grande versatilidade e potencialidade, associada ao seu caráter multidisciplinar, que requer a associação de cientistas de diferentes domínios. A expectativa de expansão desta área de conhecimento é ilimitada, devido às

infinitas possibilidades de combinações dos componentes e aplicações novas e sofisticadas que poderão surgir destes estudos.

2.2 Híbridos obtidos a partir da caulinita

A contaminação de águas por metais pesados é sempre um motivo de preocupação, devido ao potencial tóxico apresentado por estes metais, associado aos altos níveis dos mesmos no meio ambiente. Metais pesados como crômio, chumbo e cádmio podem ser encontrados em efluentes de indústrias de tintas, galvanoplastias e curtumes. Estes metais além de apresentarem efeitos tóxicos e letais pelo fato de não serem biodegradáveis, podem acumular-se nos organismos vivos, causando várias doenças.

O cádmio e o chumbo são alguns dos contaminantes mais tóxicos encontrados no ambiente, liberado nos sistemas aquáticos pelo uso de pilhas, baterias, pigmentos, entre outros, sendo o sistema nervoso dos seres vivos, o alvo mais sensível aos seus efeitos.

O crômio, bastante utilizado pelas indústrias de curtimento de couro, representa outra importante fonte de contaminação, pois, se os devidos cuidados não forem tomados, ele pode facilmente atingir os lençóis freáticos e rios, causando sérios problemas ambientais. Embora nos dejetos de curtumes predomine a forma Cr^{3+} , menos tóxica, pode-se, dependendo da condição, ocorrer a sua oxidação para a forma Cr^{6+} , potencialmente cancerígeno. A cidade de Franca (SP), conta com 79 curtumes (legalizados) que geram mensalmente cerca de 2.173 m^3 de resíduos contendo os íons crômio. Por este motivo, materiais que apresentem a capacidade de remoção destes metais, têm sido cada vez mais necessários nesta região.

Adsorventes sintéticos (resinas poliméricas, sílicas organofuncionalizadas, tecidos modificados com grupamentos orgânicos) têm sido utilizados para este fim, porém, apresentam alto custo, fator este que, impossibilita suas aplicações em larga escala no tratamento de efluentes.

Deste modo, têm-se utilizado argilas naturais funcionalizadas com diferentes organosilanos na remoção destes metais pesados, devido ao baixo custo, fácil obtenção, e possibilidade de reutilização destes materiais, como por exemplo, em catálise.

As argilas naturais já apresentam um alto potencial de aplicação em catálise. Este fator motivou em investir na intercalação e/ou funcionalização das mesmas, sendo que, nestas condições o controle de alguns parâmetros pode gerar catalisadores mais eficientes e seletivos, evidenciando ser uma área interessante para pesquisa.

Neste trabalho, o uso dos organosilanos APTS e MPTS deve-se ao fato de que, os mesmos apresentam grupos orgânicos quelantes ($-NH_2$, $-SH$), que por sua vez, podem ser aplicados para a adsorção de metais pesados em efluentes industriais.

3. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi preparar e estudar matrizes híbridas orgânico-inorgânicas, obtidas através do processo sol gel, que podem ser aplicados desde a preparação de materiais vítreos, na obtenção de partículas esféricas, na resistência à corrosão de metais ou ligas ou, até mesmo, na obtenção de nanocompósitos do tipo polímero-argila, abrindo, assim, novas perspectivas tecnológicas para o desenvolvimento de uma nova área na ciência dos materiais.

Os híbridos foram desenvolvidos a partir seguintes precursores: caulinita, tetraetilortosilicato (TEOS), feniltrietoxisilano (PTES), feniltriclorosilano (PCIS), aminopropiltrietoxisilano (APTS) e mercaptopropiltrietoxisilano (MPTS).

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- ✚ Para os híbridos obtidos a partir do TEOS, PTES e PCIS, estudar a influência:
 - Do tipo de catalisador para a preparação dos materiais.
 - Do tempo de adição do precursor PTES.
 - Da presença e ausência do TEOS nos materiais preparados com o PCIS.

- ✚ Para os híbridos obtidos a partir da caulinita, estudar a influência:
 - Do tipo de precursor (APTS ou MPTS) para preparação dos mesmos.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparação das soluções

4.1.1 Cloreto de Európio (III) – (EuCl₃)

O óxido de európio (Eu₂O₃) (Aldrich), previamente calcinado à 900°C por 2 h, foi dissolvido em ácido clorídrico (HCl) (Merck) 6,0 molL⁻¹, sob leve aquecimento. Eliminou-se o excesso de ácido com sucessivas adições de etanol e posterior evaporação, não deixando ocorrer secagem do solvente. A concentração final da solução estoque de EuCl₃ foi de 0,1 molL⁻¹.

4.1.2 Arsenazo (III)

Pesou-se 0,1215 g de arsenazo (III) (Aldrich) e dissolveu-se em 1,0 L de água destilada. A concentração final da solução estoque de arsenazo (III) foi de 1,56x10⁻⁴ molL⁻¹.

A figura 6 apresenta a estrutura química do arsenazo III.

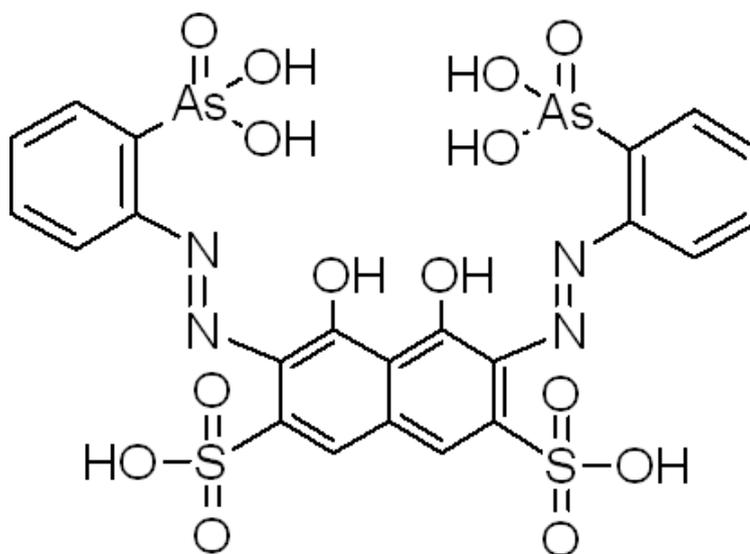


Figura 6: Formula estrutural do arsenazo (III).

4.1.3 Solução Saturada de Ácido Sulfossalicílico

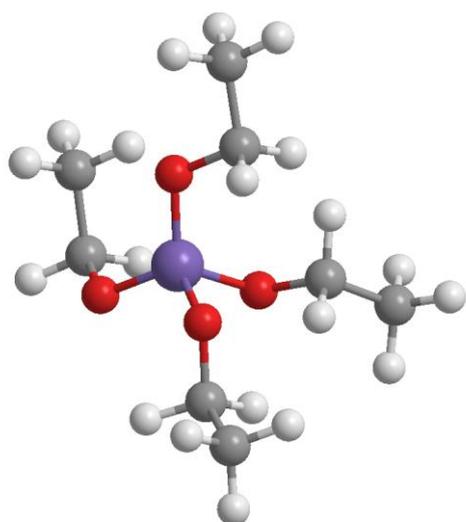
A solução de ácido sulfossalicílico foi preparada pela adição de ácido 5-sulfossalicílico (Reagentes Analíticos Dinâmica) em água destilada sob agitação magnética até saturação.

4.1.4 Solução Saturada de Acetato de Sódio

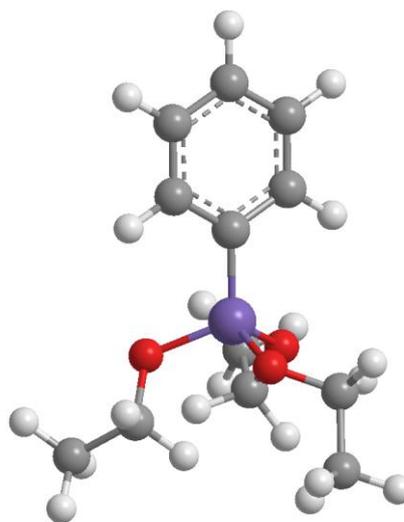
A solução de acetato de sódio foi preparada pela adição de acetato de sódio (Synth) em água destilada sob agitação magnética até saturação.

Preparações dos Híbridos Orgânico-Inorgânicos

A figura 7 apresenta a estruturas químicas dos precursores utilizados para as preparações das matrizes híbridas.

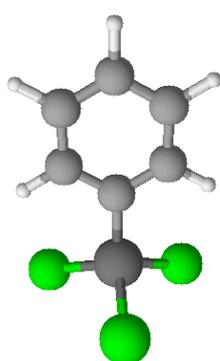


TEOS

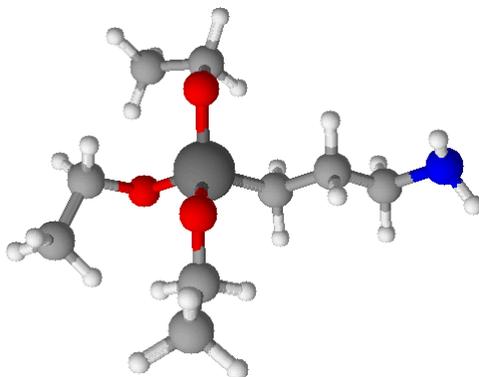


PTES

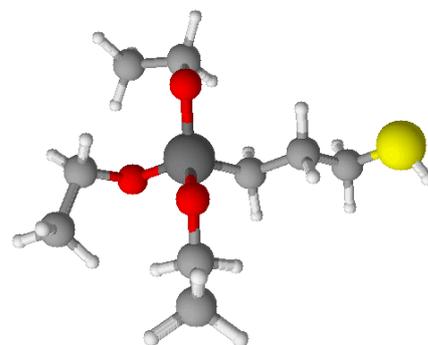
● = Si; ● = O; ● = C; ● = H.



PCIS



APTS



MPTS

● = Si; ● = C; ● = H; ● = N;
● = O; ● = Cl; ● = SH.

Figura 7: Estruturas químicas dos precursores utilizados para a preparação das matrizes híbridas.

4.2 Híbridos obtidos a partir do TEOS e PTES

Catálise Básica (Condição b)

Os materiais foram preparados através do processo sol gel utilizando-se o alcóxido organofuncionalizado PTES e o TEOS, (Aldrich). Adicionou-se NH_4OH concentrado (Merck) como catalisador, na razão molar 1:1:1 (PTES:TEOS: NH_4OH).

Os materiais foram obtidos através de uma mistura de álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) (0,14 mol), NH_4OH (0,02 mol) e EuCl_3 , sob agitação magnética na temperatura de 20°C . Os íons Eu^{3+} foram adicionados aos materiais (1% em mol em relação ao TEOS) na forma de EuCl_3 para se obter informações estruturais. Cinco amostras foram obtidas. A primeira amostra foi preparada adicionando-se o PTES logo após a adição do TEOS. As outras amostras foram preparadas esperando-se 15, 30, 45 e 60 min para a adição do PTES. As amostras foram centrifugadas, lavadas com etanol e secas a temperatura de 50°C . Denominaram-se estes materiais como: 0, 15, 30, 45 e 60 min. O esquema 1 representa a obtenção destes materiais.

Catálise Ácida (Condição a)

Estes materiais foram sintetizados da mesma maneira e na mesma razão molar que as amostras TEOS+PTES, preparadas com catálise básica (condição b), (figura 8), porém, utilizou-se o H_3PO_4 concentrado (Merck) como catalisador.

Estes materiais também foram denominados como: 0, 15, 30, 45 e 60 min.

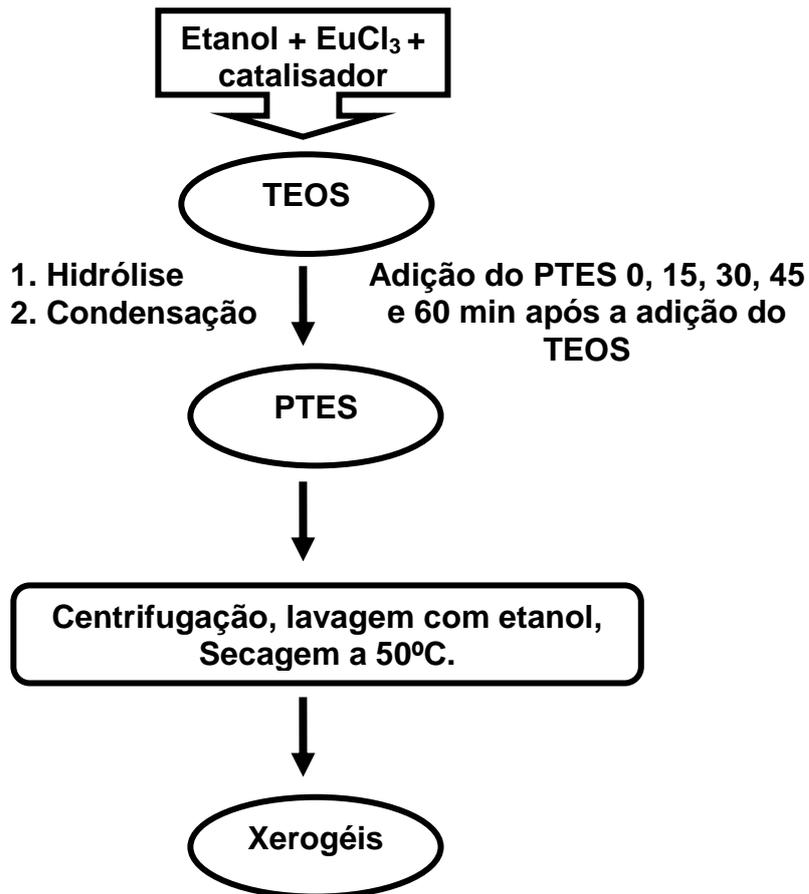


Figura 8: Representação esquemática para obtenção dos materiais através do processo sol gel.

✚ A amostra preparada esperando-se 45 min para a adição do PTES, catálise ácida, não foi obtida na forma de pó permanecendo viscosa.

4.3 Híbridos obtidos a partir do TEOS e PCIS

Catálise Básica (Condição b)

b-1 TEOS + PCIS

Os materiais foram preparados através do processo sol gel utilizando-se o precursor PCIS, o alcóxido TEOS, (Aldrich), o NH_4OH concentrado (Merck) como catalisador, o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Merck) e a água destilada, na razão molar 1:1:1:4:4 (PCIS:TEOS: NH_4OH : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: H_2O).

Os materiais foram obtidos através de uma mistura de água destilada (0,04 mol), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (0,04 mol), NH_4OH (0,01 mol), PCIS (0,01 mol) e TEOS (0,01 mol), sob agitação magnética na temperatura de 25°C. Os materiais formados foram colocados na estufa à 50°C por 24 h para obtenção dos xerogéis.

Os íons Eu^{3+} foram adicionados aos materiais (1% em mol em relação ao PCIS) na forma de EuCl_3 em solução etanólica, para estudo das informações estruturais.

b-2 PCIS

Os materiais foram preparados através do processo sol gel utilizando-se o precursor PCIS, (Aldrich), o NH_4OH concentrado (Merck) como catalisador, o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Merck) e a água destilada, na razão molar 1:1:4:4 (PCIS: NH_4OH : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: H_2O).

Os materiais foram obtidos através de uma mistura de água destilada (0,04 mol), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (0,04 mol), NH_4OH (0,01 mol) e PCIS (0,01 mol), sob agitação magnética na temperatura de 25°C. Os materiais formados foram colocados na estufa à 50°C por 24 h para obtenção dos xerogéis.

Os íons Eu^{3+} foram adicionados aos materiais (1% em mol em relação ao PCIS) na forma de EuCl_3 em solução etanólica, para estudo das informações estruturais.

Catálise Ácida (Condição a)

a-1 TEOS + PCIS

Estes materiais foram sintetizados da mesma maneira e na mesma razão molar que as amostras TEOS+PCIS, preparadas com catálise básica, porém, utilizou-se o HCl concentrado (Merck) como catalisador.

a-2 PCIS

Estes materiais foram sintetizados da mesma maneira e na mesma razão molar que as amostras PCIS, preparadas com catálise básica, porém, utilizou-se o HCl concentrado (Merck) como catalisador.

4.4 Híbridos obtidos a partir da caulinita

✚ Estes materiais foram obtidos na Universidad de Salamanca - Espanha, na realização do doutorado sanduíche, sob a orientação do Prof. Dr. Miguel Ángel Vicente Rodríguez, por meio de convênio de colaboração bi-lateral Brasil-Espanha, CAPES-Ministerio de Educación, 110/06.

4.4.1 Purificação da caulinita

A argila utilizada foi fornecida pela mineradora Darcy R. O. Silva e Cia, proveniente de jazida situada na cidade de São Simão-SP e purificada pelo método dispersão-decantação.

Inicialmente, a argila foi macerada em um almofariz de porcelana. Em seguida foram adicionados 25 g de argila, em frascos de 500 mL, e o volume foi completado com água destilada (Figura 9 a). Esta suspensão foi mantida sob agitação por 8 h, em um equipamento apropriado (Figura 9 b). Após este período, a suspensão foi deixada em repouso por 7h45, quando ocorreu a decantação (Figura 9 c).

Na fração inferior da suspensão são encontradas as partículas de tamanhos superiores que 2,0 μm , pois estas partículas apresentam velocidade de queda maior que as partículas de diâmetros menores. Como as impurezas presentes (quartzo e mica) apresentam partículas com tamanhos superiores 2,0 μm , estas estão presentes na parte inferior da suspensão. Devido a isto, na fração superior encontram-se apenas partículas de caulinita.

Após o tempo necessário de decantação (7h45) extraiu-se uma fração de 10 cm na parte superior da suspensão com auxílio de um sifão (Figura 9 d). A fração de caulinita purificada (Ka) foi retirada (Figura 9 e) e, em seguida, centrifugou-se (Figura 9 f) e secou-se em estufa a 100 °C, por 3 dias. Este fato é explicado pela lei de Stokes, conforme foi relatado por Faria et al. e Belver et al. [32, 50].



Figura 9: (a) Preparo das suspensões; (b) Agitação; (c) Decantação; (d) Sifonação; (e) Amostras para centrifugação; (f) Centrifugação. [Fonte: cedida pelo prof. Dr. Paulo Sérgio Calefi].

4.4.2 Intercalação da caulinita com dimetilsulfóxido (DMSO)

Para a obtenção do precursor de caulinita intercalado com DMSO, 20 g de caulinita purificada (Ka) foram suspensas em 180 mL de DMSO e 20 mL de água. A suspensão resultante foi agitada a 60°C, por um período de 10 dias. O material foi centrifugado a 2000 rpm, por um período de 15 min. Após centrifugação, o material foi lavado por três vezes em etanol anidro e seco por três dias em estufa a 60°C. Este precursor foi denominado Ka-DMSO.

4.4.3 Funcionalização da caulinita com os precursores APTS e MPTS

A caulinita intercalada com DMSO (Ka-DMSO) foi utilizada como precursor para a preparação destes materiais.

Primeiramente, 5,0g de Ka-DMSO foi seco na estufa à 90 °C por 2,5 h. Em seguida, esta massa foi colocada em um balão de duas bocas, onde adicionou-se 25 mL do precursor (APTS ou MPTS). Esta suspensão foi aquecida a 200 °C, por 48h, em um banho termostático, sob atmosfera de nitrogênio e agitação magnética.

Após o resfriamento, o produto foi filtrado e lavado várias vezes com tolueno, a fim de remover o excesso dos precursores [46]. Os materiais obtidos foram secos em estufa sob vácuo a 110 °C, por 14h, e as amostras resultantes foram denominadas como Ka-APTS e Ka-MPTS.

4.5 Determinação analítica de Eu^{3+} pelo método do arsenazo (III)

4.5.1 Preparação da curva padrão

Preparou-se uma solução padrão estoque de EuCl_3 ($7,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$) em água. Desta solução pipetaram-se volumes conhecidos (concentrações conhecidas) e, adicionou-se 2,0 mL da solução de ácido sulfossilicílico. Acertou-se o pH em 3,5 com a solução de acetato de sódio. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL, onde adicionou-se 2,0 mL da solução de arsenazo (III) ($1,56 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$). Em seguida, completou-se o volume com água e realizou-se a leitura no espectrofotômetro. Os volumes da solução de EuCl_3 ($7,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$) utilizados foram: 0,15; 0,30; 0,45; 0,60; 0,75 e 0,90 mL.

As absorvâncias foram plotadas em um gráfico em função da concentração de Eu^{3+} (molL^{-1}) e, em seguida traçou-se a regressão linear para obter a equação da reta.

4.5.2 Destruição das amostras para determinação analítica de Eu^{3+}

Para a determinação analítica de íons Eu^{3+} presentes nas amostras, foram efetuadas as suas destruições. Pesou-se aproximadamente 0,020 g de cada amostra, adicionou-se 5,0 mL de HCl concentrado (Synth) e 10,0 mL de água

destilada. Esta mistura foi mantida sob aquecimento à 80°C por 30 min. O sobrenadante desta mistura foi retirado através de filtração.

Em seguida, 10,0 mL deste filtrado foi transferido para um béquer de 25 mL, adicionou-se 2,0 mL de ácido sulfossalicílico e acertou-se o pH em 3,5 com acetato de sódio. A solução final foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL, onde adicionou-se o arsenazo (III) completando-se o volume com água destilada.

Foi feito o branco com uma solução contendo todos os reagentes exceto o íon a ser analisado (Eu^{3+}).

4.6 Caracterizações

Análises Térmicas (TG/DTA):

As termogravimetrias foram obtidas em um equipamento SDT Q600 com análises simultâneas (TG/DTA/DSC), utilizando uma taxa de aquecimento de 20°C/min., da temperatura ambiente (~25°C) até 1000 °C ou 1200 °C, em atmosfera de nitrogênio (N_2) ou oxigênio (O_2) com uma vazão 100 mL/ min.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

As micrografias dos materiais obtidos a partir do TEOS, PTES e PCIS foram obtidos no Instituto de Química de Araraquara - UNESP, em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM T330A. As amostras foram previamente revestidas com um filme de ouro.

As micrografias dos materiais obtidos a partir da caulinita foram obtidas na Universidad de Salamanca, Salamanca-Espanha, em um microscópio eletrônico de varredura digital DSM 960 Zeiss. As amostras também foram previamente

revestidas com um filme de ouro usando um sistema de revestimento Bio-Rad ES100 SEM.

Espectroscopia de Excitação e Emissão - Fotoluminescência (FL):

Os espectros de excitação e emissão foram obtidos no Laboratório de Terras Raras do Depto de Química da USP de Ribeirão Preto, em um espectrofluorímetro SPEX fluorolog F212I com lâmpada de xenônio contínua de 450 W como fonte de radiação, monocromador duplo SPEX modelo 1680 e fotomultiplicadora R 928 Hamamatsu. As medidas foram coletadas a 90° em relação ao feixe incidente. As fendas de excitação (f_{exc}) e de emissão (f_{em}) foram 2,0 e 1,0 mm.

Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{13}C (RMN de ^{29}Si e ^{13}C):

Os espectros de RMN de ^{29}Si e ^{13}C RMN foram obtidos no Instituto de Química de Araraquara (UNESP), pela Dra. Silvia H. Santagneli, em um aparelho Espectrômetro Varian - INOVA 300 (59,5MHz), usando como referência o rotor de nitrito de silício.

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV):

As medidas de IV dos materiais obtidos a partir do TEOS, PTES e PCIS, foram obtidas no Depto de Química da USP de Ribeirão Preto, pelo Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira em um aparelho Infravermelho Bomem MB 100 com Transformada de Fourier (FT-IR). As amostras foram dispersas em pastilhas de KBr (2% m/m) com faixa espectral de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

As medidas de IV dos materiais obtidos a partir da caulinita foram obtidas na Universidad de Salamanca, Salamanca-Espanha em um espectrofo t metro Perkin-Elmer 1730 com transformada de Fourier, utilizando a técnica de pastilhas de KBr.

Espectroscopia de Absor o na Região do Ultravioleta-V sivel (UV-Vis):

Os espectros eletr nicos (UV-Vis) foram obtidos em um espectrofotômetro Hewlett-Packard 8453, Diode Array, acoplado a um microcomputador HP KAYAK-XA e respectivo software. Os espectros foram obtidos em uma cela de quartzo, com 1 cm de caminho óptico.

Difrac o de Raios X (DRX):

Os difratogramas de raios X foram obtidos na Universidad de Salamanca, Salamanca-Espanha, em forma de p , em um equipamento Siemens D-500, em 40kV e 30mA (1200W), empregando radia o filtrada Cu K α , variando o ângulo de obten o entre 2-65 . Todas as amostras foram processadas com uma velocidade de varredura de 2 /min.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Híbridos obtidos a partir do TEOS e PTES

Estes materiais foram preparados a partir do PTES, juntamente com o alcóxido TEOS. A síntese foi realizada utilizando a metodologia sol gel hidrolítica e o NH_4OH (catálise básica) e H_3PO_4 (catálise ácida) foram utilizados como catalisadores, conforme descrito no procedimento experimental. O EuCl_3 foi adicionado aos materiais como sonda estrutural, na razão molar de 1% em relação ao silício. Denominaram-se estes materiais como 0, 15, 30, 45 e 60 min, e os mesmos foram caracterizados através da análise térmica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fotoluminescência (FL), ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C (RMN de ^{29}Si e ^{13}C), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e determinação analítica da porcentagem de Eu^{3+} incorporado ao material, através do método do arsenazo (III).

5.1 Híbridos obtidos a partir do TEOS + PTES - Catálise Básica (Condição b)

b) 5.1.1 Análises Térmicas (TG/DTG)

A figura 10 apresenta as curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) para as amostras obtidas a partir do TEOS e PTES na razão molar de 1:1 preparadas esperando-se 0, 15, 30, 45 e 60 min para adição do PTES.

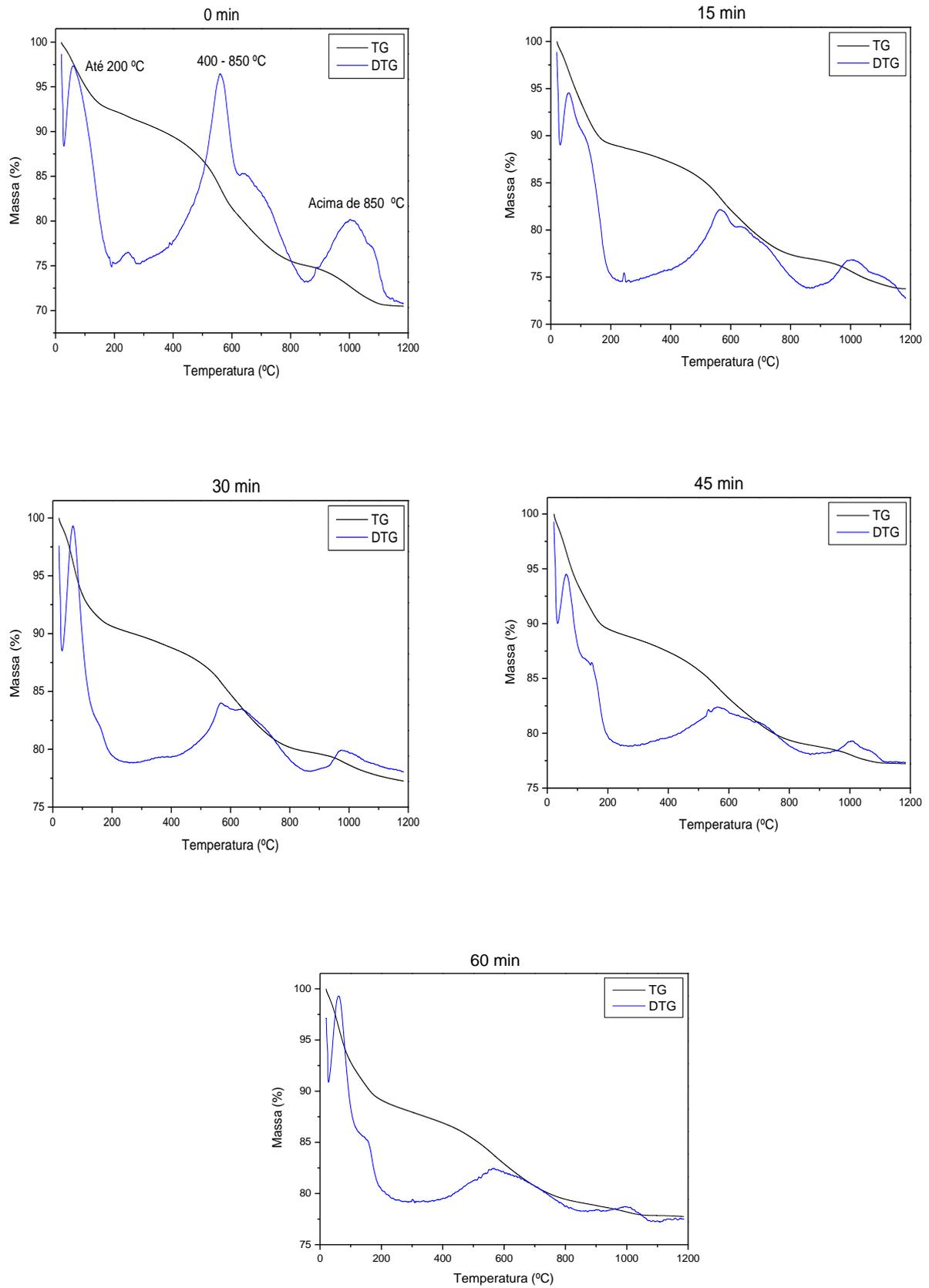


Figura 10: Curvas TG/DTG para as amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30, 45 e 60 min para adição do PTES.

As curvas TG para todas as amostras apresentam três distintas perdas de massas. A primeira perda ocorrida até a temperatura de 200°C pode ser atribuída à água e/ou solvente.

A segunda fase de decomposição entre 400 e 850°C é atribuída ao grupo fenil presente no organossilano PTES, e acima de 850 °C observa-se uma perda de massa que pode estar relacionada aos resíduos da decomposição orgânica.

Comparando a estabilidade térmica destes materiais com a literatura [51], observa-se que híbridos orgânico-inorgânicos preparados com TEOS e PTES também apresentam boa estabilidade até 400°C. Rao et al., [20] sintetizaram materiais com PTES, apresentando características hidrofóbicas, porém, estes materiais apresentaram uma melhor estabilidade, aproximadamente até 550°C.

Nas curvas DTG observam-se as derivadas das curvas TG, onde elas apresentam uma melhor visualização das perdas de massas das amostras. A tabela 1 mostra as porcentagens de perdas de massas para as amostras.

Tabela 1: Porcentagem de perdas de massas em função da temperatura e tempo de adição do PTES

Amostras	Perdas de massas (%)		
	Até 200°C	400 a 850°C	Acima de 850°C
0 min	7,70	15,90	4,55
15 min	10,87	11,25	3,25
30 min	9,40	9,93	2,56
45 min	10,46	9,53	1,79
60 min	10,83	8,85	1,35

Segundo Rao et al. [19], em materiais hidrofílicos a base de sílica, há uma significativa perda de massa entre 50 e 200°C, consequência esta da evaporação de água entrapada e/ou grupos alcoólicos, que são produzidos a partir das reações de condensação entre os grupos Si-OH e Si(OC₂H₅). Já em materiais hidrofóbicos, a perda de massa nesta faixa de temperatura é insignificante.

Rao et al. [19], também relataram que materiais preparados somente com o TEOS podem apresentar em sua superfície grupos hidrofílicos, como Si-OH, que podem absorver umidade do ambiente.

Portanto, estes grupos devem ser substituídos por grupos orgânicos, que estão presentes nos organosilanos, como por exemplo, o fenil do PTES podendo gerar assim, a hidrofobicidade na superfície destes materiais.

De acordo com os resultados obtidos observa-se uma significativa perda de massa até 200 °C e, também, uma diminuição da perda de massa entre 400 e 850°C, com o aumento do tempo de adição do PTES.

Provavelmente, a partícula de sílica está sendo formada antes da adição do PTES, e quando se adiciona o mesmo nestes materiais, ele não se liga a estas partículas, ocasionando assim, as suas hidrofílicidades.

Este fato está de acordo com os resultados obtidos a partir da espectroscopia de absorção no IV, que será discutido, posteriormente, (p. 56), onde se nota a banda característica de grupos hidrofílicos, como Si-OH em 950 cm⁻¹.

Já a diminuição da perda de massa, entre 400 e 850°C, nas amostras preparadas com maiores tempos de adição, possivelmente, ocorre em consequência da eliminação da matéria orgânica durante o processo de lavagem

destes materiais, pois, como discutimos anteriormente, o PTES provavelmente não se liga totalmente a estas partículas, que por sua vez, já estão formadas.

b) 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

O MEV é uma técnica utilizada para caracterização morfológica do material determinando, assim, a morfologia das partículas. Nas figuras 11, 12, 13, 14 e 15 são apresentadas as micrografias para as amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30, 45 e 60 min para adição do PTES, ampliadas (a) 200 e (b) 5000 vezes.

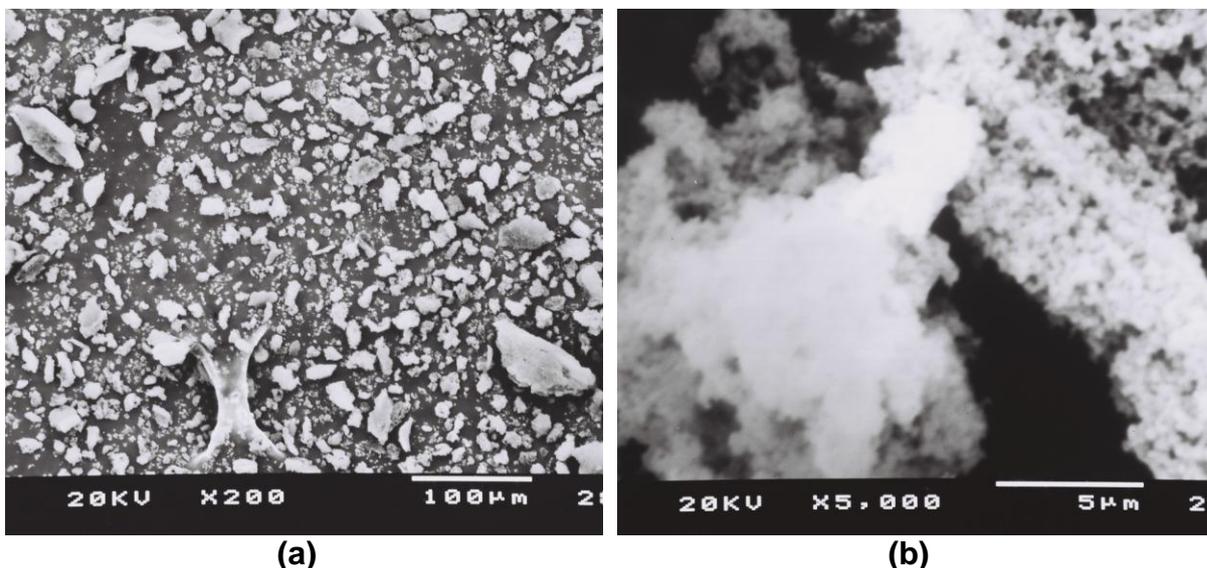
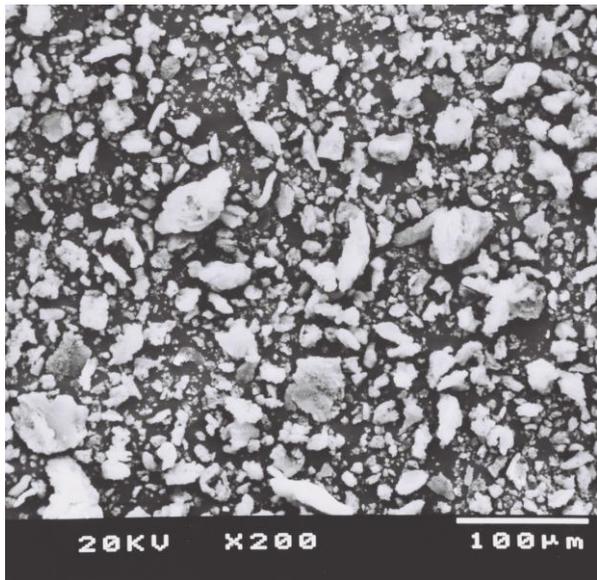
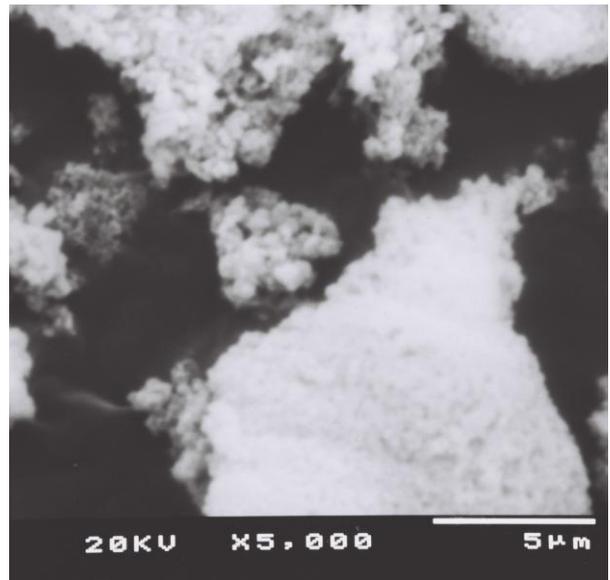


Figura 11: Micrografias da amostra preparada adicionando-se o PTES logo após a adição do TEOS (0 min): a) 200 e b) 5000 vezes ampliadas.

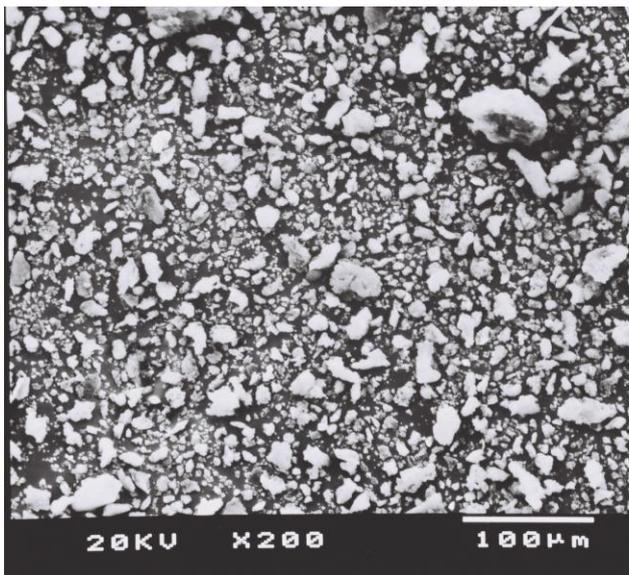


(a)

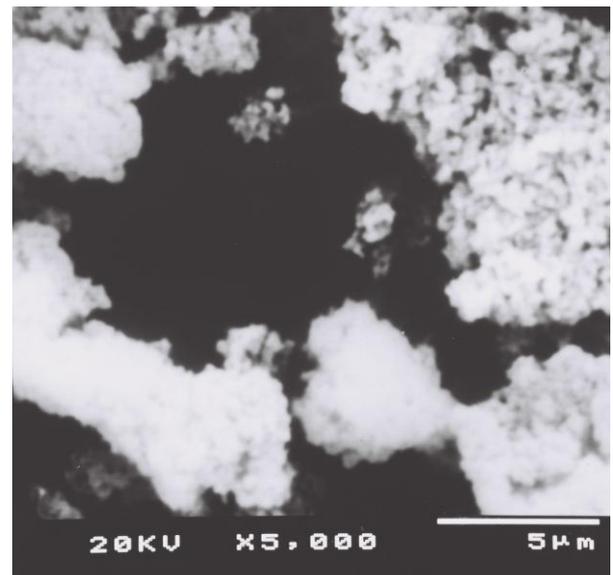


(b)

Figura 12: Micrografias da amostra preparada esperando-se 15 min para adição do PTES: a) 200 e b) 5000 vezes ampliadas.



(a)



(b)

Figura 13: Micrografias da amostra preparada esperando-se 30 min para adição do PTES: a) 200 e b) 5000 vezes ampliadas.

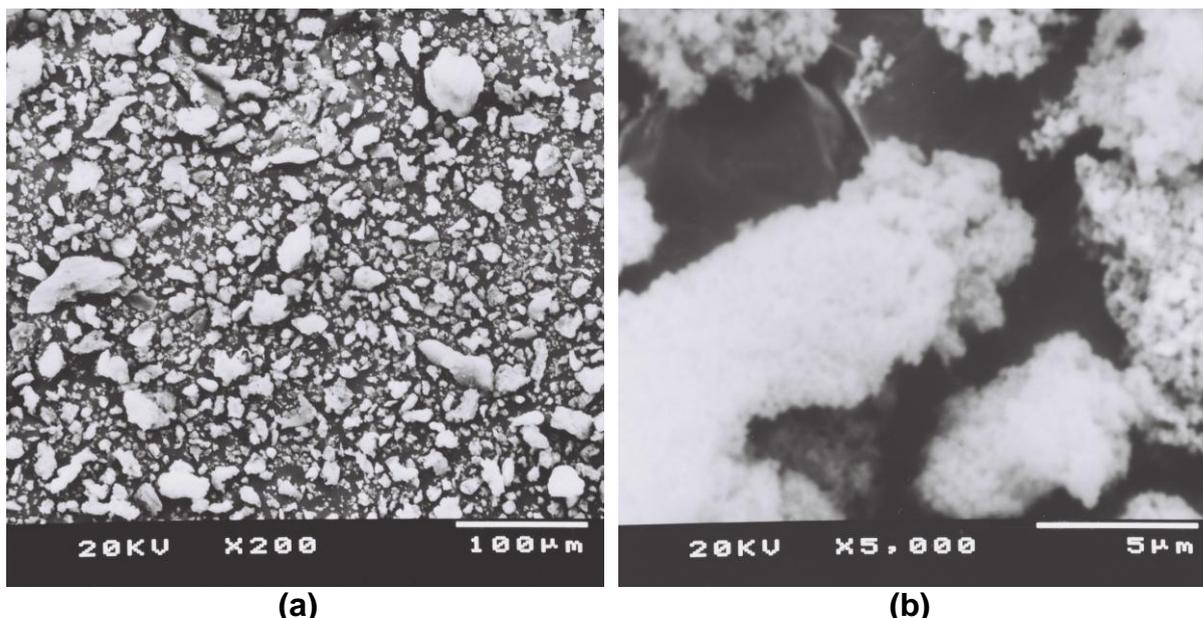


Figura 14: Micrografias da amostra preparada esperando-se 45 min para adição do PTES: a) 200 e b) 5000 vezes ampliadas.

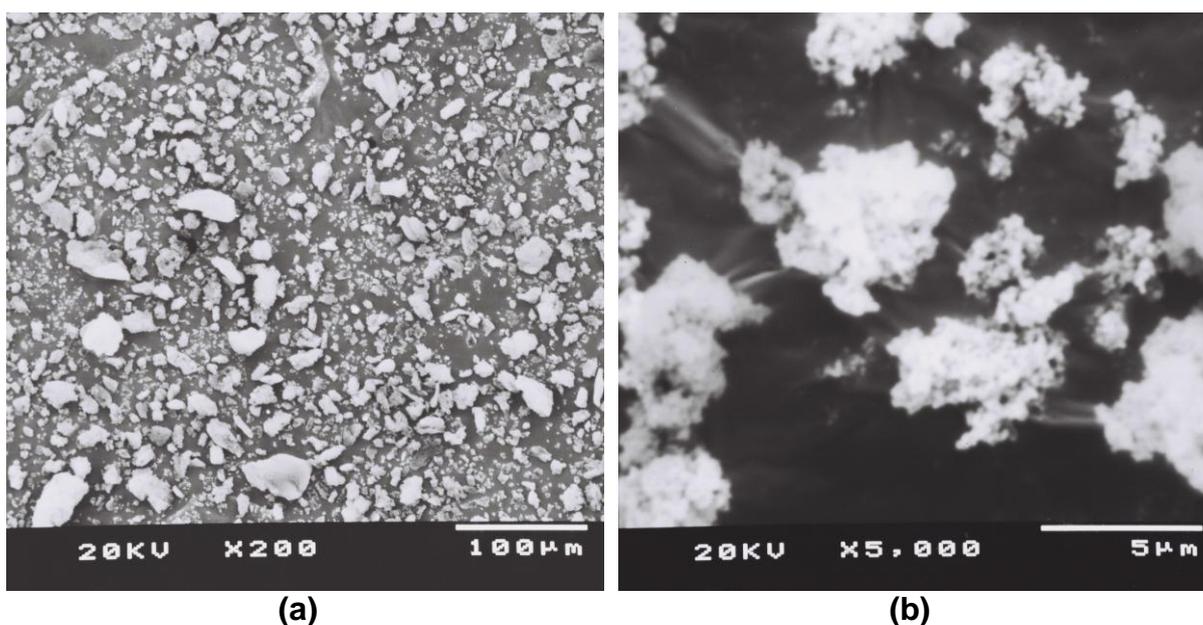


Figura 15: Micrografias da amostra preparada esperando-se 60 min para adição do PTES: a) 200 e b) 5000 vezes ampliadas.

Todas as amostras evidenciaram a formação de partículas aglomeradas, apresentando característica esponjosa e com algumas partículas mais densas. Provavelmente, estas partículas apresentam-se aglomeradas devido ao uso do PTES. De acordo com alguns pesquisadores que estudaram materiais híbridos, o uso do PTES, resulta em partículas agregadas. Porém, com um controle das

variáveis envolvidas nas reações é possível a preparação de partículas monodispersas, a partir do mesmo [24-27].

Liu et al. [52] relataram a síntese de materiais com o alcóxido PTES, e de acordo com os resultados obtidos, também evidenciaram a formação de partículas ligeiramente agregadas.

Nota-se, também, uma não uniformidade no tamanho das partículas. Rao et al. [19], também observaram o mesmo quando preparou materiais com o PTES. Porém, quando sintetizaram materiais com os organosilanos MTMS e MTES observaram a formação de partículas uniformes.

Alguns pesquisadores [24-26] estudaram a preparação de partículas esféricas a partir do PTES, porém, também tiveram dificuldade no controle de seus tamanhos. Já Deng et al. [27] relataram a preparação de esferas monodispersas, com tamanhos controlados, a partir PTES. De acordo com Deng et al., o tamanho das partículas pode ser controlado com a concentração do organosilano e do catalisador. Porém, Deng et al. [27] concluíram que a monodispersão das partículas preparadas com PTES, não é tão boa quando comparado com as partículas preparadas com outros organosilanos.

b) 5.1.3 Fotoluminescência (FL)

A figura 16 apresenta os espectros de excitação das amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30, 45 e 60 min para adição do PTES, monitorado em 613 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$).

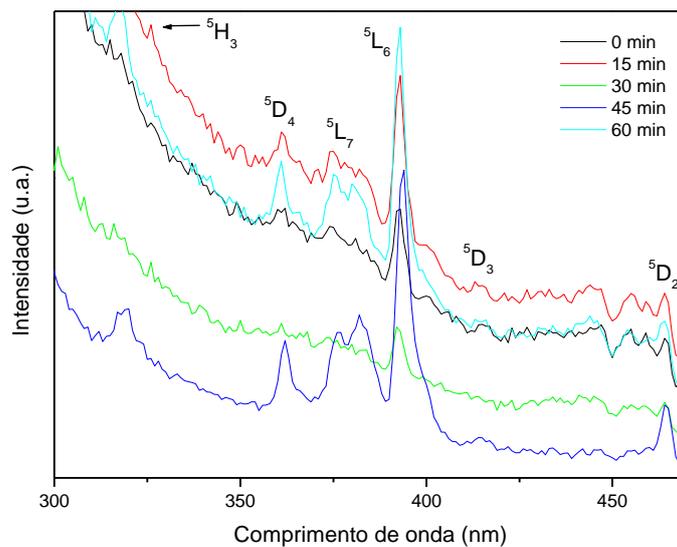


Figura 16: Espectros de excitação do íon Eu^{3+} nas amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30, 45 e 60 min para adição do PTES.

Todas as amostras apresentam em seu espectro a banda de excitação com máximo em 394 nm correspondente a transição entre o nível ${}^7\text{F}_0$ (fundamental) e o nível ${}^5\text{L}_6$ (excitado) do íon Eu^{3+} .

Na figura 17 são apresentados os espectros de emissão para as amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30, 45 e 60 min para adição do PTES excitadas em 394 nm (nível ${}^5\text{L}_6$).

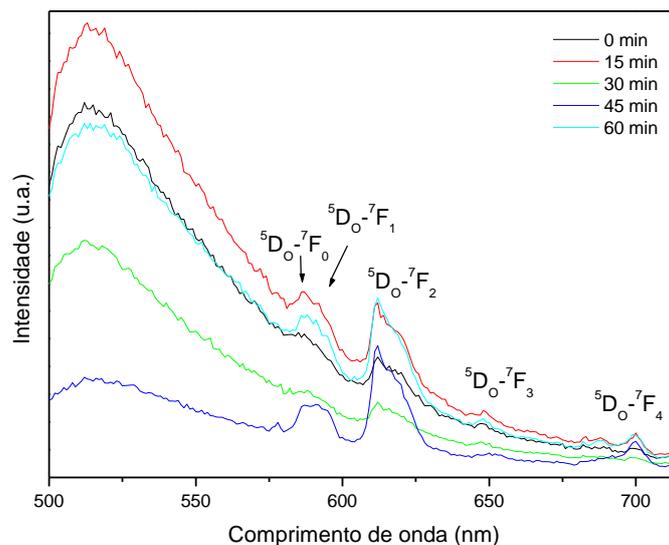


Figura 17: Espectros de emissão do íon Eu^{3+} nas amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30, 45 e 60 min para adição do PTES.

Os espectros apresentam as bandas características do estado excitado ${}^5\text{D}_0$ para o estado fundamental ${}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4). A presença da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ indica a existência de sítios sem centro de inversão ocupado pelo íon. A presença destes sítios é confirmada pelas bandas relativas à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, que deveriam desaparecer em ambientes com centro de inversão. Observam-se largas bandas de emissão, as quais são características de sítios não homogêneos que normalmente acontecem em sistemas amorfos.

As emissões do íon Eu^{3+} apresentam-se com baixa intensidade provavelmente devido às perdas de energia por modos vibracionais dos grupos – OH. Como discutido, anteriormente, nas análises térmicas (p. 39), os materiais sintetizados apresentam características hidrofílicas confirmadas pela espectroscopia de absorção no IV (discutidos posteriormente na p. 56), onde se nota a banda características de grupos hidrofílicos, como Si-OH em 950 cm^{-1} .

Este fato também pode ser confirmado pelo RMN de ^{29}Si , que também será discutido posteriormente (p. 50), onde estes materiais apresentam picos Q_1 e Q_3 , que indicam uma condensação incompleta dos alcóxidos.

A banda correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é de natureza dipolo-magnético e a sua intensidade é muito pouco afetada pelo ambiente do campo cristalino ao qual está submetido o íon Eu^{3+} . Assim, ela pode ser tomada como um padrão para se medir as intensidades relativas das outras bandas do espectro [53, 54].

As intensidades relativas são medidas em termos das áreas relativas sob as bandas correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação à área da banda correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. A tabela 2 apresenta as áreas relativas.

Tabela 2: Áreas relativas das bandas correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação à área da banda correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

Amostras	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
0 min	0,32	0,94
15 min	0,29	0,93
30 min	0,32	0,94
45 min	0,22	1,61
60 min	0,29	1,10

A tabela 2 indica pequenas variações entre as áreas. Isto pode ser um indicativo que o íon Eu^{3+} está ocupando ambientes semelhantes nos híbridos.

Como discutido anteriormente, estas amostras apresentam pouca

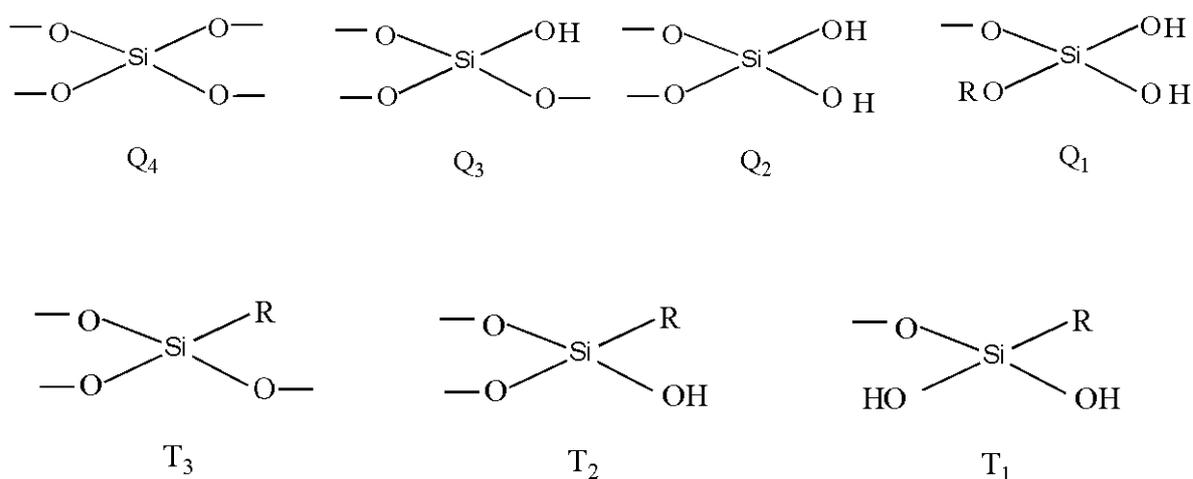
intensidade de emissão, provavelmente pelas perdas de energia por modos vibracionais dos grupos –OH. Este fato pode ser relacionado com os espectros de IV, onde apresentam bandas características dos grupos –OH. O RMN de ^{29}Si também pode ser relacionado com a emissão destes materiais. Os mesmos apresentam picos característicos de uma polimerização incompleta. Portanto, a devido estes efeitos específicos do próprio sistema (grupos –OH), a emissão destes materiais, apresentam-se com baixa intensidade.

b) 5.1.4 Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{13}C (RMN de ^{29}Si e ^{13}C)

RMN de ^{29}Si :

A técnica de RMN de ^{29}Si é uma poderosa ferramenta e tem sido utilizada para elucidar a cinética e o grau de hidrólise e condensação de várias espécies de silício presentes no material condensado, para posteriores correlações com as estruturas finais dos materiais obtidos [8]. O número de grupos alcóxidos que reagem para formar as ligações Si-O-Si podem ser determinados através da notação Q_n . De acordo com a notação Q_n , os deslocamentos químicos no espectro de RMN, refletem-se a mono, di, tri e tetrasubstituição do Si, como mostrado na figura 18. A observação dos sinais relativos ao átomo de silício Q_1 , Q_2 , Q_3 e Q_4 é possível devido a deslocamentos químicos da ordem de 10 ppm (Q_4 -112 ppm, Q_3 - 102 ppm, Q_2 - 92 ppm, Q_1 - 82 ppm). Os deslocamentos químicos dos grupos Q_n são determinados por suas respectivas posições e comparados com os valores determinados na literatura [55].

Uma notação modificada da Q_n é a notação T_n , que determina as ligações do tipo Si-C. Através desta, também representada na figura 18, pode-se determinar se o silício do silano precursor modificado organicamente permanece ligado covalentemente a carbonos.



R = $-\text{CH}_3$; $-(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$; $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$; fenil

Figura 18: Espécies de silício.

Para trialkoxisilanos, grupos siloxanos funcionalizados são classificados em três espécies: T_1 (-49 ppm), T_2 (-58 ppm) e T_3 (-66 ppm). Os sinais de T_2 e T_3 são os componentes principais [56].

O espectro de RMN de ^{29}Si fornece informações sobre estruturas dos silsesquioxanos (RSiO), tais como os vários ambientes locais dos átomos envolvidos nas ligações dos silsesquioxanos e os grupos pertencentes [52].

A figura 19 apresenta os espectros de RMN de ^{29}Si das amostras obtidas com TEOS e PTES na razão molar de 1:1, preparadas esperando-se 0, 15 e 45 min para adição do PTES.

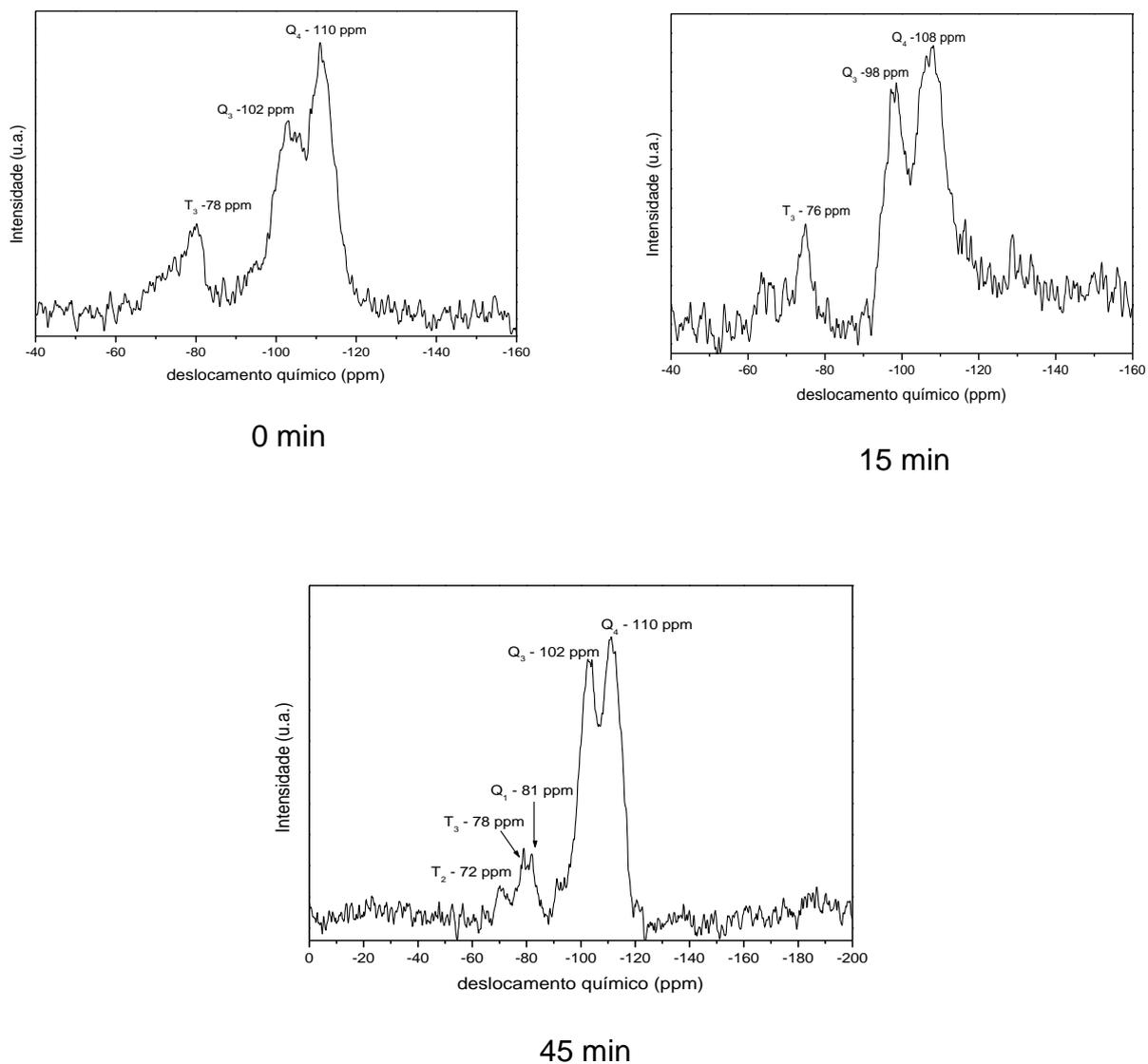


Figura 19: Espectros de RMN de ^{29}Si para as amostras preparadas esperando-se 0, 15 e 45 min para a adição do PTES.

O grau de hidrólise e condensação dos materiais não sofre mudanças significativas em relação ao tempo de adição do PTES. Todas as amostras apresentam picos em aproximadamente -110 e -100 ppm referentes a sítios Q_4 e Q_3 respectivamente, sendo que a amostra preparada esperando-se 45 min. para a adição do PTES (45 min) apresenta um sinal de baixa intensidade em -81 ppm,

que pode ser referente unidades estruturais Q_1 . A presença dos picos Q_1 e Q_3 indica uma incompleta condensação na estrutura dos materiais. De acordo com Olejniczak et al. [51], em RMN de ^{29}Si de híbridos preparados com organosilanos, como o PTES, a intensidade dos picos referente a uma incompleta condensação (Q_1 , Q_2 e Q_3) é alta. Esta ocorrência é pela sua influência nas reações de policondensação do TEOS. Além disso, Mendez-Vivar et al. [57] prepararam materiais com TEOS e PTES e relataram que o impedimento estérico do grupo fenil influencia fortemente nos processos de hidrólise e condensação.

Esta incompleta polimerização na estrutura dos materiais pode ser relacionada com os espectros de emissão do íon Eu^{3+} , como foi discutido, anteriormente, (p. 46). Estas emissões se apresentam com baixa intensidade, provavelmente, pelas perdas de energia por modos vibracionais dos grupos $-\text{OH}$, que são resultantes da condensação incompleta dos alcóxidos. Este fato, também, pode ser confirmado através dos espectros de absorção na região IV, que apresenta as vibrações características destes grupos $-\text{OH}$ e de grupos C-H do CH_2 e CH_3 , que pode atribuir ao radical etil ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) do alcóxido, como será discutido posteriormente (p. 56).

O sítio T_3 aparece em -78 ppm para todas as amostras e é característico de sítios do tipo $-\text{RSiO}_3$, onde R é um grupo orgânico. A mudança de -66 ppm para -78 ppm do sítio T_3 é devido ao grupo funcional (fenil) que irá afetar parcialmente o ambiente químico do silício da rede polimérica. Estas mudanças são maiores para híbridos obtidos a partir de precursores com três grupos OC_nH_m (MTMS, PTES), quando se compara com híbridos obtidos a partir de precursores com dois grupos OC_nH_m (dietildimetoxisilano - DEDMS) [51]. Pode-se dizer que durante a formação dos géis, os grupos OC_nH_m dos precursores modificados com moléculas orgânicas,

participam das reações de hidrólise e condensação causando mudanças ao redor do silício e deslocamentos dos sinais nos espectros de RMN de ^{29}Si [51].

Os espectros de RMN de ^{29}Si da sílica modificada com PTES mostram campos altos de T_2 (-72 ppm) e T_3 (-78 ppm). Isto é, principalmente, devido à influência do anel aromático ligado ao silício. Além disso, o deslocamento químico do silício T_3 pode variar entre -79 e -77 ppm. Este deslocamento ocorre devido às mudanças do ângulo da ligação Si-O-Si quando se utiliza uma maior quantidade de PTES [52].

Nota-se, também, que a amostra preparada esperando-se 45 min. para a adição do PTES (45 min.) apresenta deslocamento em aproximadamente -72 ppm, correspondente ao sítio T_2 . Neste caso, a hidrólise total do precursor não ocorreu, como é possível confirmar através do aparecimento do deslocamento Q_1 . O aparecimento dos picos T_2 (-72 ppm) e T_3 (-78 ppm) mostra que o silício se encontra ligado ao carbono do grupo fenil, comprovando-se, desta maneira, que a parte orgânica foi preservada durante os processos de hidrólise e condensação e, portanto, confirmando a formação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos.

RMN de ^{13}C :

A integridade da estrutura de grupos orgânicos ligados a matrizes inorgânicas pode ser obtida a partir do espectro de RMN de ^{13}C dos materiais sólidos.

Os espectros de RMN de ^{13}C para as amostras obtidas com TEOS e PTES na razão molar de 1:1, preparadas esperando-se 0, 15 e 45 min para adição do PTES são apresentados na figura 20.

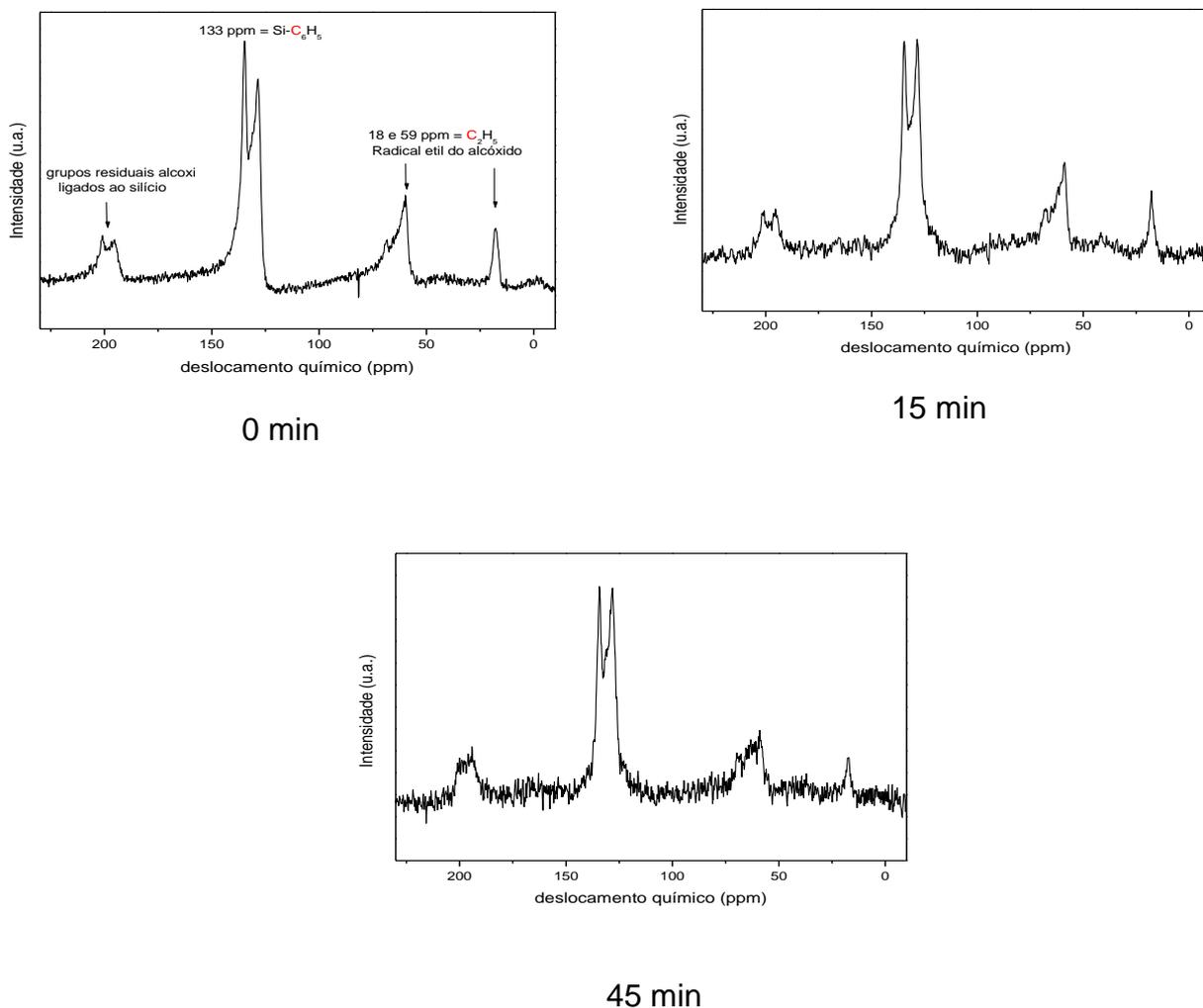


Figura 20: Espectros de RMN de ^{13}C para as amostras preparadas esperando -se 0, 15 e 45 min para a adição do PTES.

Observa-se que as amostras apresentam dois picos em aproximadamente 133 ppm atribuídos aos carbonos do anel benzênico com origem do precursor PTES [58] e sinais em 59 e 18 ppm, o qual atribuiu-se ao radical etil ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$). Este grupo confirma que a hidrólise ocorreu, como já foi discutido nos espectros de RMN de ^{29}Si , através da presença dos deslocamentos químicos correspondentes a Q_n . Observa-se, também, picos pequenos correspondentes aos grupos residuais alcoxi ligados ao silício [58]. Como foi discutido anteriormente no RMN de ^{29}Si , o

aparecimento de sítios T_2 e T_3 confirma que o silício se encontra ligado ao carbono do grupo fenil, e, por sua vez, o RMN de ^{13}C confirma que o PTES está presente nos materiais obtidos.

b) 5.1.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

A figura 21 apresenta os espectros de IV das amostras preparadas com TEOS e PTES na razão molar de 1:1, obtidas esperando-se 0, 15, 30, 45 e 60 min para adição do PTES.

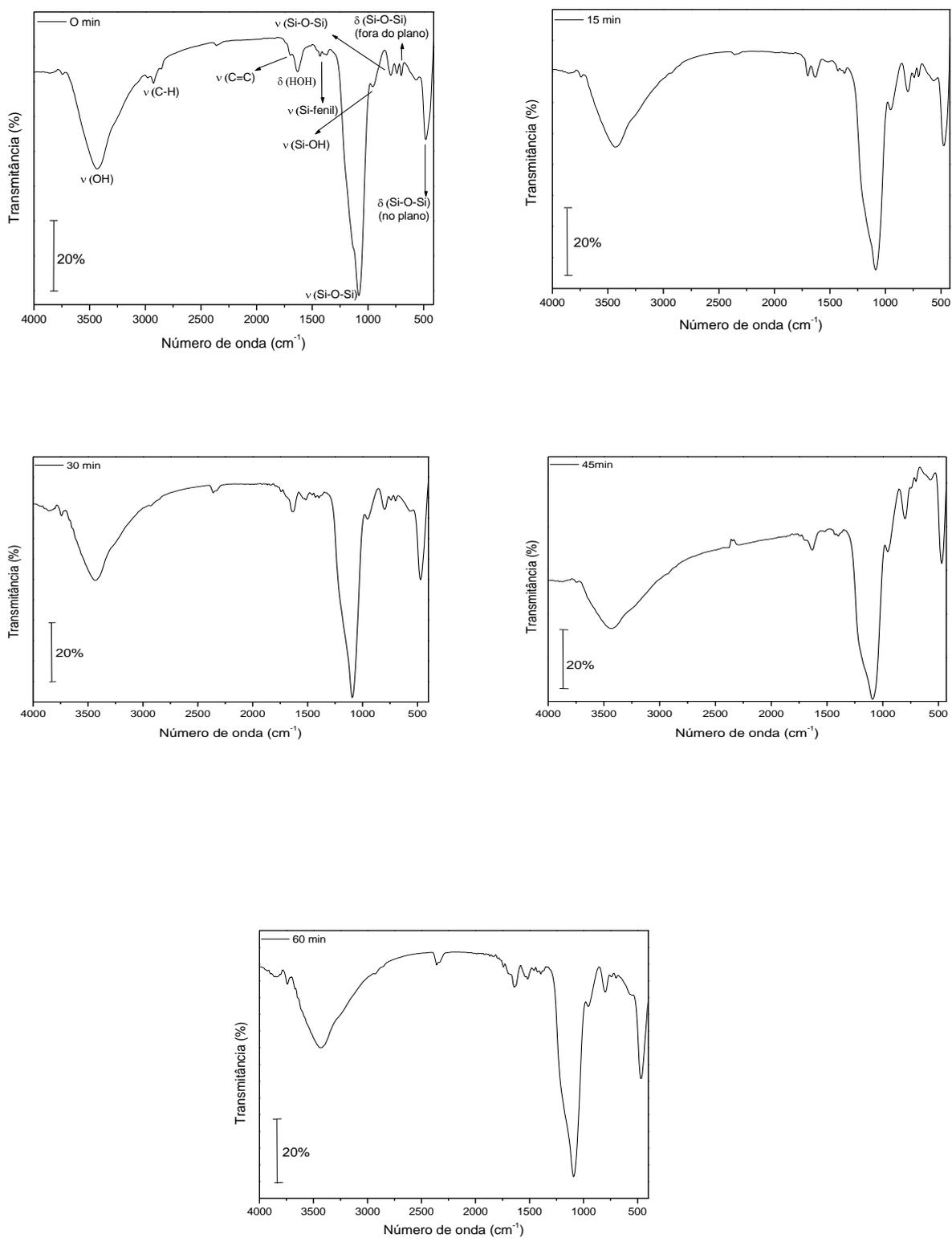


Figura 21: Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30, 45 e 60 min para a adição do PTES.

Os espectros de todas as amostras apresentam picos característicos dos modos vibracionais da sílica, tais como:

- Uma banda intensa relacionada ao estiramento assimétrico dos grupos siloxanos $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ em aproximadamente 1080 cm^{-1} .
- Uma banda em aproximadamente 797 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico dos grupos siloxanos $\nu_s(\text{Si-O-Si})$.
- Duas bandas relacionadas às vibrações $\delta(\text{Si-O-Si})$ fora do plano e no plano, em 693 e 470 cm^{-1} , respectivamente.

De acordo com Nocún et al. [59], a banda em 950 cm^{-1} é usualmente atribuída às vibrações Si-OH, mas pode ser sobreposta ou até mesmo coincidir com os estiramentos Si-O⁻ e CH₃. Esta banda também pode ser atribuída às moléculas de TEOS que não reagiram ($940\text{-}970 \text{ cm}^{-1}$).

A região de $3000\text{-}3750 \text{ cm}^{-1}$ é característica de diferentes vibrações de estiramentos -OH. As mais importantes são [59]:

- Grupos OH derivados de álcool: $3300\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$.
- Grupos OH derivados de água adsorvida: $3300\text{-}3650 \text{ cm}^{-1}$.
- Grupos silanóis terminais ou isolados Si-O(H): pico fino em torno de 3700 cm^{-1} .

Estas vibrações observadas na região de $3500\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas aos grupos O-H adsorvidos na superfície da sílica, provenientes de moléculas de água e/ou solvente e, também, aos grupos Si-OH devido à característica hidrofílica dos materiais. Isto está de acordo com os resultados obtidos a partir do RMN de ²⁹Si, o qual se observa o aparecimento do pico referente a sítios Q₁ e Q₃, confirmando, portanto, uma hidrólise e condensação incompleta.

Outra evidencia da formação de materiais com características hidrofílicas é o aparecimento da banda em 1632 cm^{-1} , que é atribuída à água adsorvida [20].

Em aproximadamente 734 , 1430 e 1700 cm^{-1} aparecem às vibrações correspondentes às ligações Si-fenil e C=C confirmando, assim, a presença do grupo fenil nos materiais, [60, 61] como foi comprovado no RMN de ^{13}C , com o aparecimento de dois picos em aproximadamente 133 ppm , que são atribuídos aos carbonos do anel benzênico.

As bandas observadas em 2924 e 2843 cm^{-1} são devido às vibrações de grupos C-H em CH_2 e CH_3 , respectivamente. Estas bandas aparecem apenas como um pequeno ombro nas amostras com maiores tempos de adição do PTES. Pode-se relacionar este fato com os resultados obtidos a partir das análises térmicas, onde eles apresentam uma diminuição da perda de massa relacionada com as moléculas orgânicas nas amostras com maior tempo de adição do PTES.

A tabela 3 apresenta as vibrações obtidas nos espectros de absorção na região do infravermelho para todos os materiais preparados com catalisador básico.

Tabela 3: Atribuições de bandas de absorção na região do infravermelho para as amostras preparadas com TEOS e PTES na razão molar de 1:1, obtidas esperando-se 0, 15, 30, 45 e 60 min para adição do PTES (catálise básica).

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹)				
	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min
$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$	1076	1084	1087	1092	1089
$\nu_s(\text{Si-O-Si})$	795	792	800	792	795
$\delta(\text{Si-O-Si})$ fora do plano	683	690	694	697	696
$\delta(\text{Si-O-Si})$ no plano	477	473	470	468	470
ν Si-OH	953	949	952	955	955
ν (OH)	3423	3424	3431	3434	3425
ν Si-fenil	1434	1428	1410	1411	1400
ν C=C	1694	1700	1696	1710	1702
ν C-H	2924	*	*	*	*
δ H-O-H	1629	1625	1629	1630	1641

* Não observado.

5.2 Híbridos obtidos a partir do TEOS + PTES - Catálise Ácida (Condição a)

Como descrito anteriormente, no procedimento experimental, a amostra preparada esperando-se 45 min. para a adição do PTES (catálise ácida), não foi obtida na forma de pó, permanecendo viscosa.

a) 5.2.1 Análises Térmicas (TG/DTG)

A figura 22 apresenta as curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) para as amostras TEOS e PTES na razão molar de 1:1, preparadas esperando-se 0, 15, 30 e 60 min. para adição do PTES.

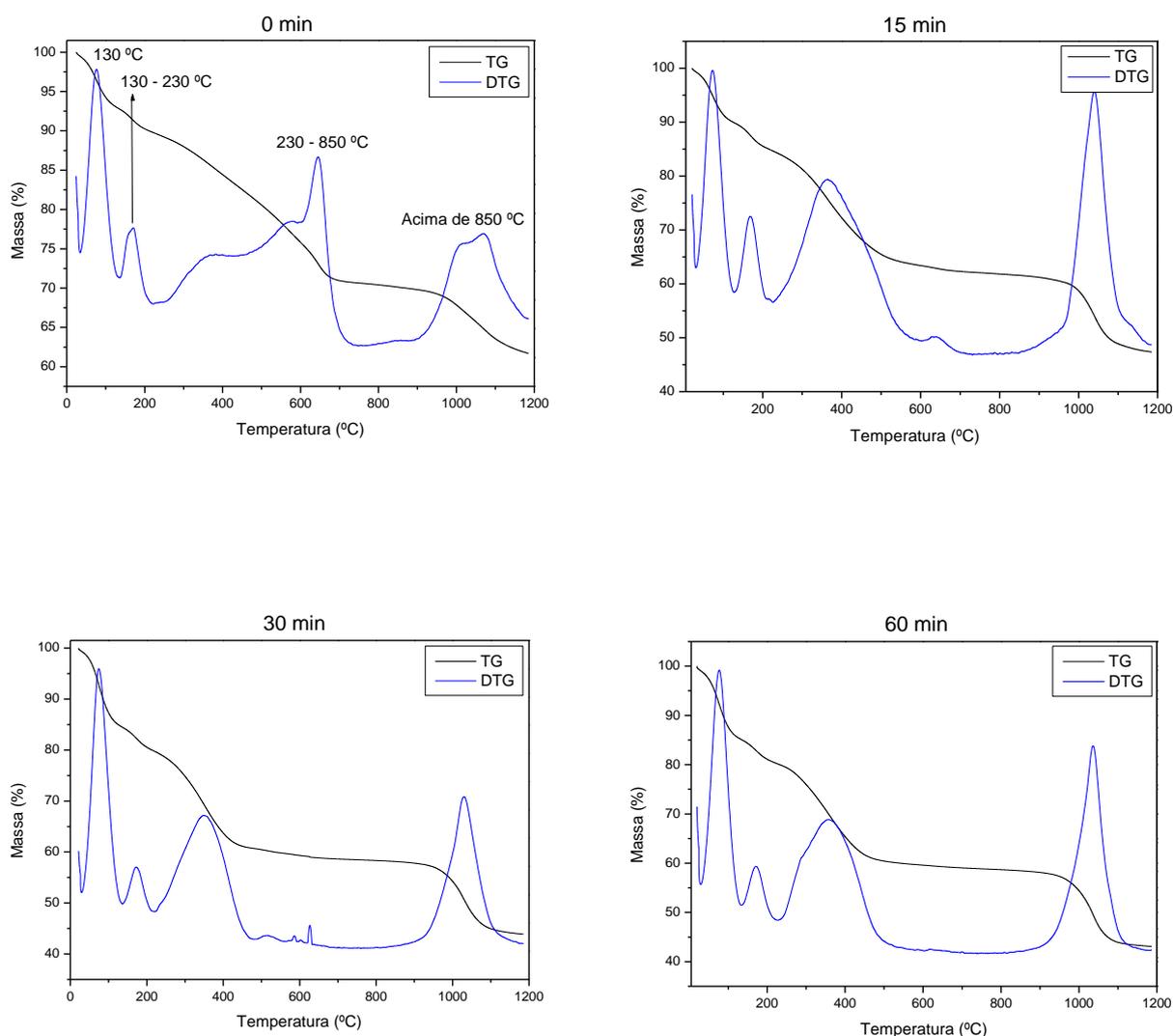


Figura 22: Curvas TG /DTG para as amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30 e 60 min para a adição do PTES.

Observa-se que as curvas termogravimétricas das amostras preparadas utilizando ácido como catalisador (figura 22) apresentam um comportamento térmico diferente das amostras preparadas com base (figura 10). Nestas análises são notados quatro estágios de decomposição, enquanto que nas amostras preparadas com catalisador básico, observam-se três estágios de decomposição. Portanto, o tipo de catalisador utilizado pode estar influenciando a hidrólise e condensação dos precursores.

As duas primeiras perdas de massas são atribuídas à evaporação de água e/ou solventes adsorvidos na superfície do material. A partir de 230 °C ocorre uma perda de massa constante, correspondente a pirólise do substituinte orgânico do precursor PTES (grupo fenil). Acima de 850 °C é observada uma perda de massa que pode estar relacionada aos resíduos da decomposição orgânica. Nas curvas DTG observam-se as derivadas das curvas TG, onde elas apresentam uma melhor visualização das perdas de massas das amostras.

A tabela 4 mostra as porcentagens de perdas de massas para as amostras.

Tabela 4: Porcentagem de perdas de massas em função da temperatura e tempo de adição do PTES.

Amostras	Perdas de massas (%)			
	Até 130°C	130 a 230 °C	230 a 850°C	Acima de 850°C
0 min	7,07	3,31	19,49	8,43
15 min	10,20	5,30	22,93	14,21
30 min	15,17	5,56	21,24	14,26
60 min	14,69	5,20	21,60	15,37

As perdas totais de massa das amostras são bem próximas, em torno de 36%, considerando-se somente as duas últimas perdas, pois atribuem se a elas a perda da matéria orgânica, isto é, ao grupo fenil do alcóxido PTES. Cálculos teóricos demonstram que na preparação da sílica modificada com TEOS e PTES, na proporção de 1:1 em mol, apresenta aproximadamente 38% de matéria orgânica.

A obtenção de 36% é um indicativo da presença do grupo orgânico na sílica, que apresenta uma boa estabilidade térmica até a temperatura de 230 °C.

Pode-se dizer que a decomposição do anel aromático ligado à sílica ocorre em um único estágio, atribuído a perda de massa entre 230 a 850°C e, a última perda de massa também atribuída à matéria orgânica pode ser definida como os resíduos de decomposição do anel, já que nesta temperatura é muito improvável a existência de compostos orgânicos.

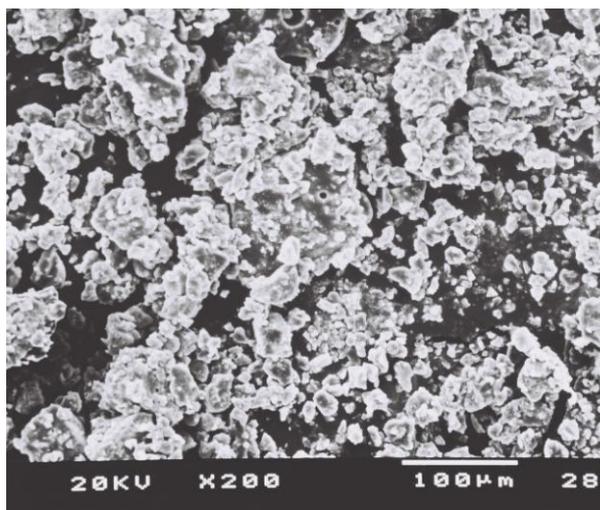
Observa-se, também, assim como nas amostras preparadas através da catalise básica, um aumento da quantidade de água adsorvida com o aumento do tempo de adição do PTES.

Comparando-se as perdas de massa das amostras preparadas com a base (tabela 1) com as amostras preparadas com ácido (tabela 4), observa-se um aumento da quantidade de água adsorvida para as amostras preparadas com catalisador ácido. Isso pode ter sido ocasionado pelo aumento do grau de hidrólise do alcóxido TEOS. Nota-se também, que estes materiais apresentam características hidrofílicas, como os materiais preparados com catalisador básico, pois eles apresentam uma significativa perda de massa até 230 °C.

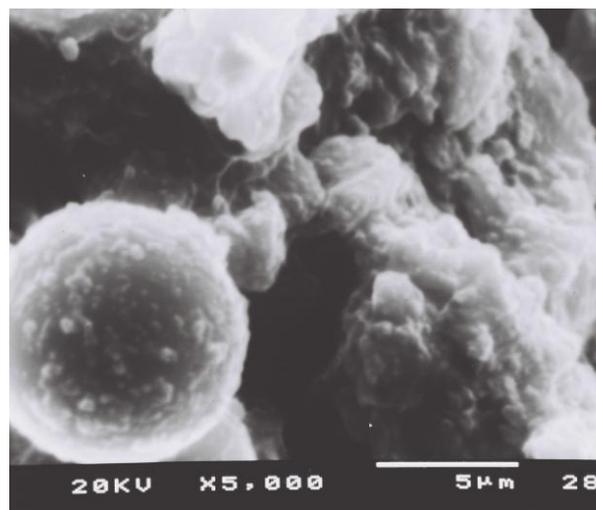
O tipo de catalisador utilizado para a preparação dos materiais também influenciou a estabilidade térmica do grupo orgânico, pois, os materiais preparados com H_3PO_4 apresentam estabilidade até 230°C, porém, os que foram preparados com NH_4OH apresentam uma estabilidade superior, aproximadamente até 400°C.

a) 5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

As Figuras 23, 24, 25 e 26 apresentam as micrografias para as amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30 e 60 min para adição do PTES, ampliadas (a) 200 e (b) 5000 vezes.

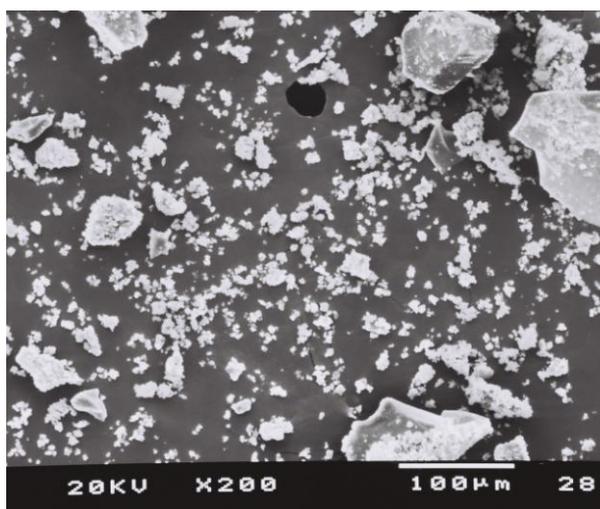


(a)

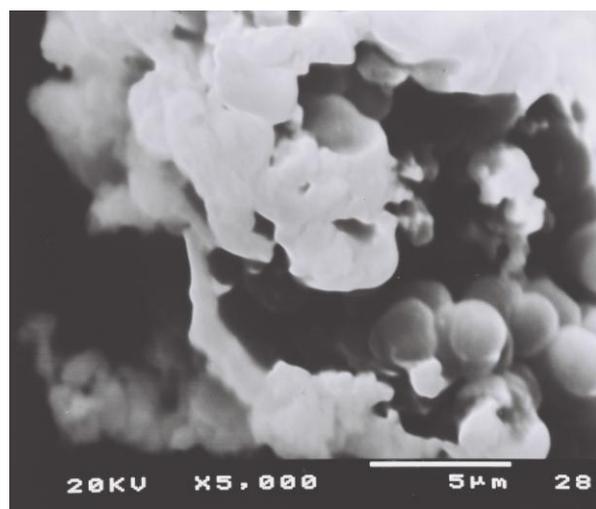


(b)

Figura 23: Micrografias da amostra preparada adicionando-se o PTES logo após a adição do TEOS (0 min): a) 200 e b) 5000 vezes ampliadas.

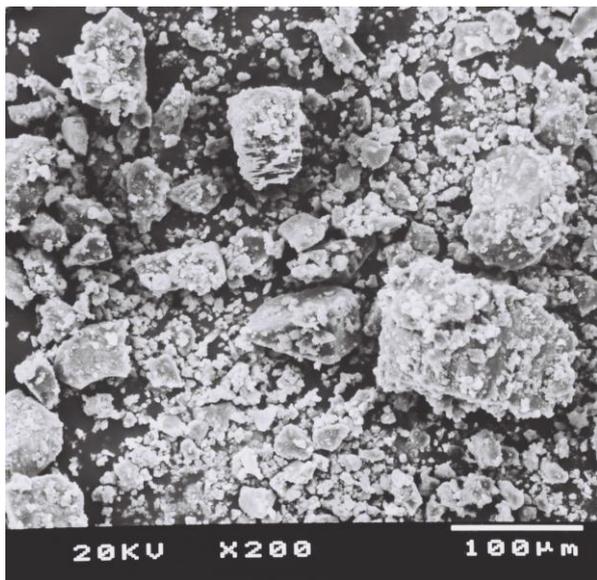


(a)

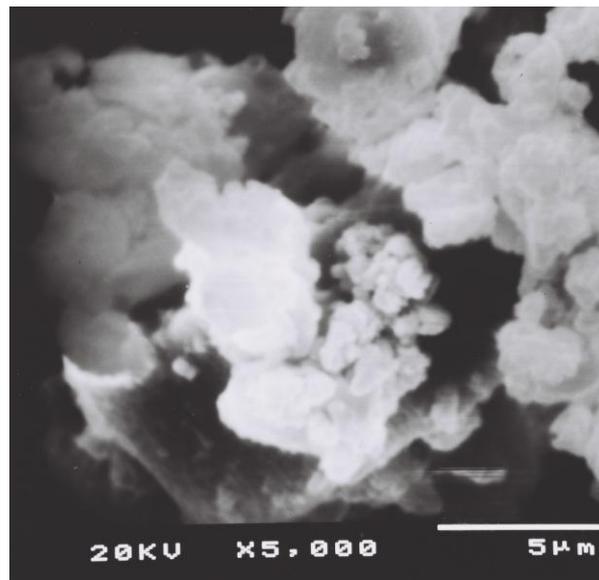


(b)

Figura 24: Micrografias da amostra preparada esperando-se 15 min para adição do PTES: a) 200 e b) 5000 vezes ampliadas.

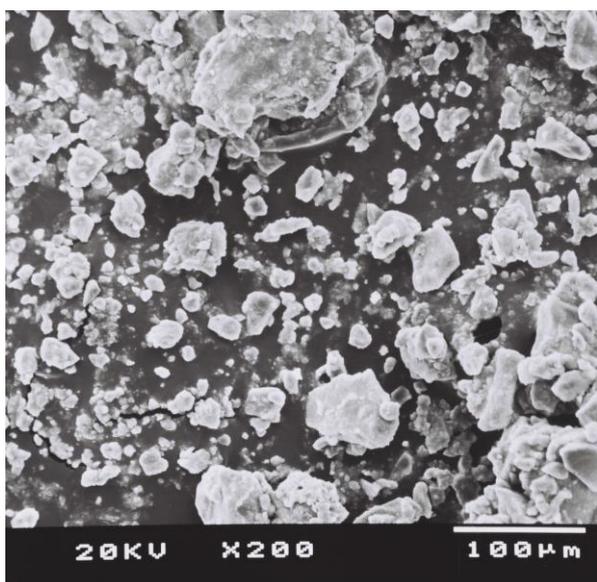


(a)

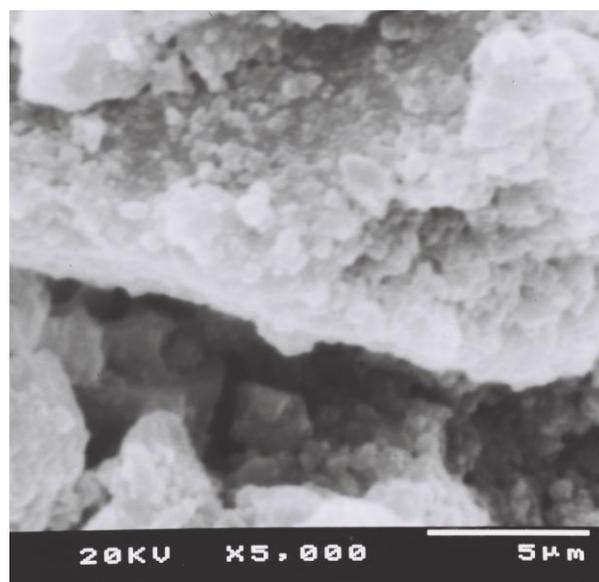


(b)

Figura 25: Micrografias da amostra preparada esperando-se 30 min para adição do PTES: a) 200 e b) 5000 vezes ampliadas.



(a)



(b)

Figura 26: Micrografias da amostra preparada esperando-se 60 min para adição do PTES: a) 200 e b) 5000 vezes ampliadas.

Observa-se assim, como nas amostras preparadas através da catálise básica, uma não uniformidade no tamanho das partículas, onde as mesmas

apresentam-se aglomeradas, com característica esponjosa e com algumas partículas mais densas que outras.

Nota-se também, que nas amostras preparadas esperando-se 0 e 15 min. para a adição do PTES, houve a formação de algumas partículas esféricas, porém agregadas. Este fato pode ser relacionado com a presença do PTES nestes materiais, pois de acordo com alguns pesquisadores [24-27], o PTES tem sido utilizado para a preparação de partículas esféricas.

Comparando-se a morfologia dos materiais obtidos, é possível relacioná-la com os catalisadores (H_3PO_4 ou NH_4OH). As amostras preparadas com H_3PO_4 mostram uma estrutura mais compacta e densa, em relação às amostras onde se utilizou NH_4OH (figuras 11, 12, 13, 14 e 15).

a) 5.2.3 Fotoluminescência (FL)

A figura 27 apresenta os espectros de excitação das amostras monitorado em 613 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$).

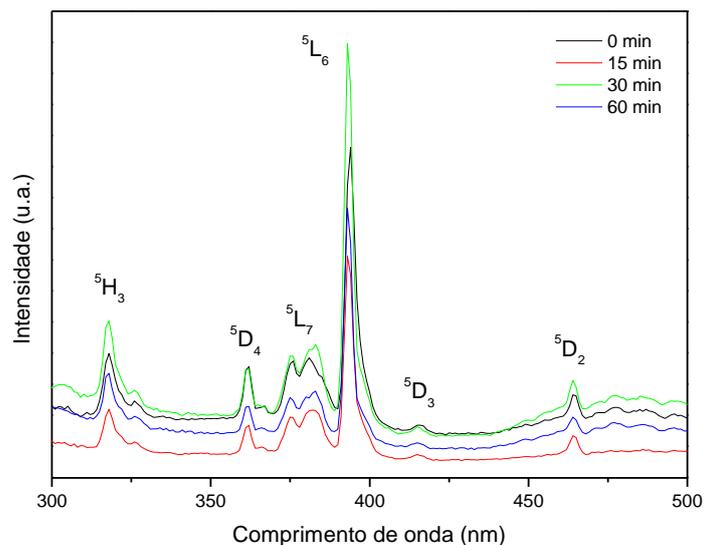


Figura 27: Espectros de excitação do íon Eu^{3+} nas amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30 e 60 min para adição do PTES.

Observam-se bandas de excitação em 317, 361, 374, 394, 415 e 463 nm, correspondentes às transições entre o nível 7F_0 (fundamental) e os níveis 5H_3 , 5D_4 , 5L_7 , 5L_6 , 5D_3 , 5D_2 , (excitados) do íon Eu^{3+} .

Na figura 28 são apresentados os espectros de emissão para as amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30 e 60 min para adição do PTES, excitadas em 394 nm (nível 5L_6).

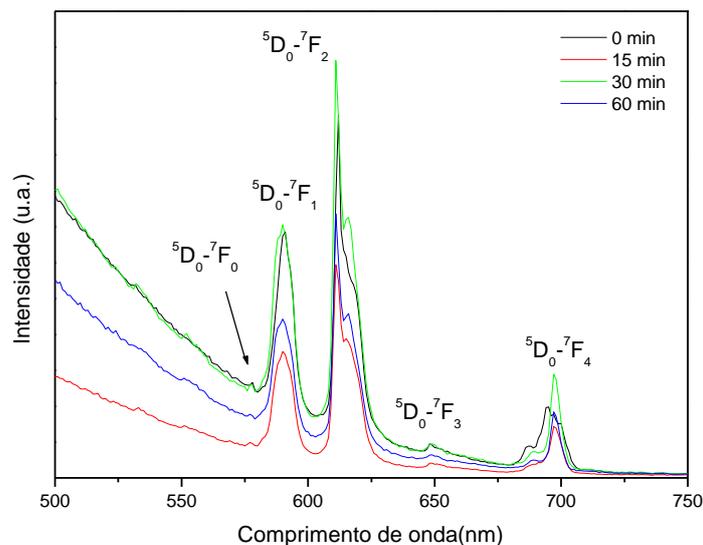


Figura 28: Espectros de emissão do íon Eu^{3+} nas amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30 e 60 min para adição do PTES.

Os espectros apresentam as bandas correspondentes às transições do estado excitado ${}^5\text{D}_0$ para o estado fundamental ${}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4). Observa-se o aparecimento da banda ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ indicando, portanto, um ambiente sem centro de inversão para o íon na matriz de sílica.

A tabela 5 apresenta as áreas relativas correspondentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em relação à banda correspondente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$.

Tabela 5: Áreas relativas das bandas correspondentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em relação à banda correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

Amostras	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
0 min	0,18	1,06
15 min	0,13	1,32
30 min	0,16	1,17
60 min	0,18	1,12

A relação entre as áreas das bandas relativas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em relação à ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ permite obter informações a respeito de mudanças ocorridas no ambiente do íon, pois as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ são de caráter dipolo-elétrico. Suas intensidades são fortemente dependentes da simetria e da ligação química do íon [62], enquanto que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida pelo mecanismo de dipolo magnético, sendo muito pouco influenciada pelo ambiente de coordenação, podendo ser tomada como um padrão para medir as intensidades relativas das outras bandas do espectro de emissão [53, 54]. Como os resultados obtidos das relações 0-0/0-1 e 0-0/0-2 mantiveram-se praticamente constantes, pode-se sugerir que o ambiente manteve-se semelhante para os íons Eu^{3+} nos materiais.

Geralmente verifica-se nos compostos de Eu^{3+} que quanto maior a relação 0-2/0-1, menor é a simetria do íon. Comparando o tipo de catalisador utilizado para preparação dos materiais, nota-se uma simetria menor para o íon nas amostras preparadas com catalisador ácido, com exceção da amostra preparada com tempo de espera para adicionar o PTES de 45 min.

Observa-se que as amostras preparadas utilizando-se H_3PO_4 como catalisador (figura 28) apresentam intensidade de emissão do íon Eu^{3+} relativamente maior. Pode-se relacionar este fato com os espectros de IV, onde estes materiais apresentam bandas características dos grupos $-\text{OH}$ menos intensas, e, portanto, ocorrendo uma menor perda de energia por mecanismos vibracionais. Já para as amostras preparadas com NH_4OH (figura 17) nota-se um comportamento inverso, menor intensidade relativa de emissão e com bandas características dos grupos $-\text{OH}$ mais intensas nos espectros de infravermelho. Portanto, o catalisador empregado na preparação das amostras tem influenciado na hidrólise e condensação dos materiais obtidos e conseqüentemente o ambiente químico do Eu^{3+} .

a) 5.2.4 Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{13}C (RMN de ^{29}Si e ^{13}C):

Não foi possível realizar as medidas das amostras preparadas com catalisador ácido, pois estas amostras não fizeram a sintonia com o equipamento.

a) 5.2.5 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IV):

A figura 29 apresenta os espectros de IV das amostras preparadas com TEOS e PTES na razão molar de 1:1, obtidas esperando-se 0, 15, 30, e 60 min. para adição do PTES.

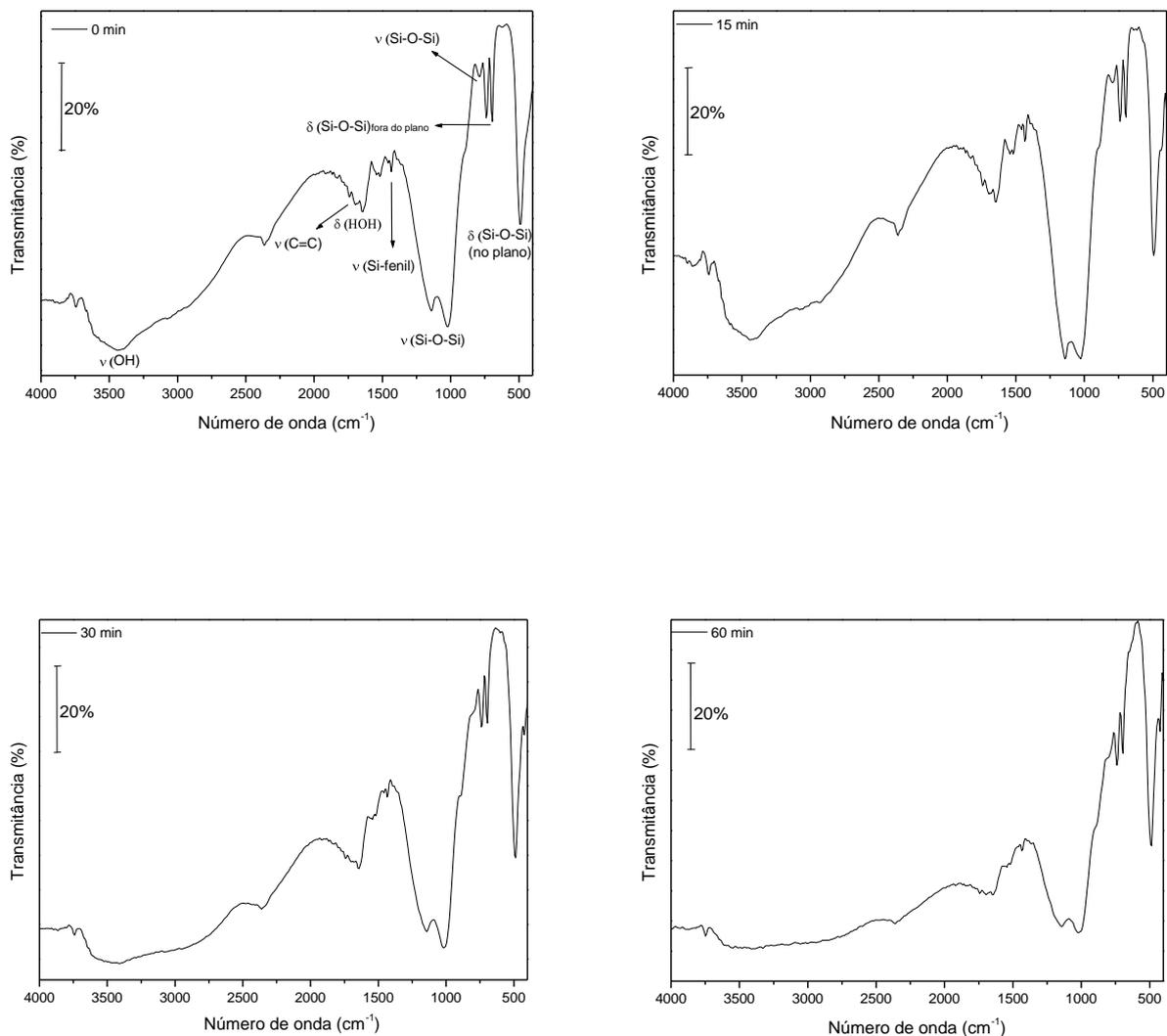


Figura 29: Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras preparadas esperando-se 0, 15, 30 e 60 min para a adição do PTES.

Observa-se que os espectros de absorção na região de IV das amostras preparadas utilizando catalisador ácido (figura 29) não apresentam um comportamento semelhante das amostras preparadas com catalisador básico (figura 21). Notam-se diferenças em relação ao número de bandas relacionadas aos modos vibracionais da sílica. Nestas análises são vistas duas bandas na região atribuída ao estiramento assimétrico dos grupos siloxanos $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$; uma

em 1021 e outra em 1150 cm^{-1} . De acordo com Nocún et al. [59], esta banda em 1150 cm^{-1} é característica de vibrações de espécies cíclicas.

As outras bandas características dos modos vibracionais da sílica, tais como a banda em 790 cm^{-1} , atribuída ao estiramento simétrico dos grupos siloxanos $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ e as duas bandas relacionadas às vibrações $\delta(\text{Si-O-Si})$ fora do plano e no plano, em 699 e 488 cm^{-1} , respectivamente, não sofrem mudanças.

Vibrações em 735, 1435 e 1700 cm^{-1} , características das ligações Si-fenil e C=C, sugerem a formação do material híbrido e a presença da matéria orgânica na estrutura, independente do catalisador utilizado [60, 61].

As vibrações atribuídas ao estiramento -OH na região de 3500-3700 cm^{-1} também são observadas. Estas vibrações aparecem com menor intensidade relativa nestas amostras, comparando-se com as amostras preparadas com catalisador básico. Relacionando este fato com a fotoluminescência do íon Eu^{3+} , como foi discutido anteriormente (p. 66), nota-se uma maior intensidade de emissão do íon Eu^{3+} nestes materiais. Isto pode ser devido a esta menor quantidade de grupos -OH nos mesmos, o qual pode ser relacionado a intensidade desta banda com a intensidade da banda observada em 1632 cm^{-1} , que é atribuída à água adsorvida nestes materiais. Provavelmente, também se formam materiais com características hidrofílicas. Porém, possivelmente, estes materiais apresentam menor hidrofílicidade que os materiais preparados com catalisador básico, pois eles apresentam menor intensidade nas vibrações características de grupos -OH adsorvidos.

A tabela a seguir apresenta as vibrações obtidas nos espectros de absorção na região do infravermelho para todos os materiais obtidos com catalisador ácido.

Tabela 6: Atribuições de bandas de absorção na região do infravermelho para as amostras preparadas com TEOS e PTES na razão molar de 1:1, obtidas esperando-se 0, 15, 30, 45 e 60 min para adição do PTES (catálise ácida).

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹)			
	0 min	15 min	30 min	60 min
$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$	1021;1141	1021;1119	1018;1138	1009;1150
$\nu_s(\text{Si-O-Si})$	783	795	776	789
$\delta(\text{Si-O-Si})$ fora do plano	694	693	694	696
$\delta(\text{Si-O-Si})$ no plano	488	491	491	488
ν Si-OH	-	-	-	-
ν (OH)	3432	3425	3431	3363
ν Si-fenil	1435	1432	1425	1425
ν C=C	1738	1732	1750	1720
ν C-H	*	*	*	*
δ H-O-H	1647	1647	1644	1644

* Não observado.

5.3 Determinação analítica da porcentagem de Eu³⁺ pelo método do arsenazo (III)

Catálise básica (NH₄OH) e ácida (H₃PO₄):

A determinação analítica dos íons Eu³⁺ incorporados nos materiais foi realizada utilizando-se o método do arsenazo (III), Marczenko (1986) [63]. O método do arsenazo (III) é um método espectrofotométrico sensível para a determinação quantitativa de íons de Terras Raras (TR). Os íons de TR (III) reagem em meio fracamente ácido com o arsenazo (III), levando a formação de complexos coloridos com altas absorvidades molares da ordem de 10⁴ Lmol⁻¹cm⁻¹. Este método baseia-se nos diferentes máximos de absorção para o complexo (656 nm) e para o íon arsenazo (III) livre (540 nm), como mostra a Figura 30 [63, 64].

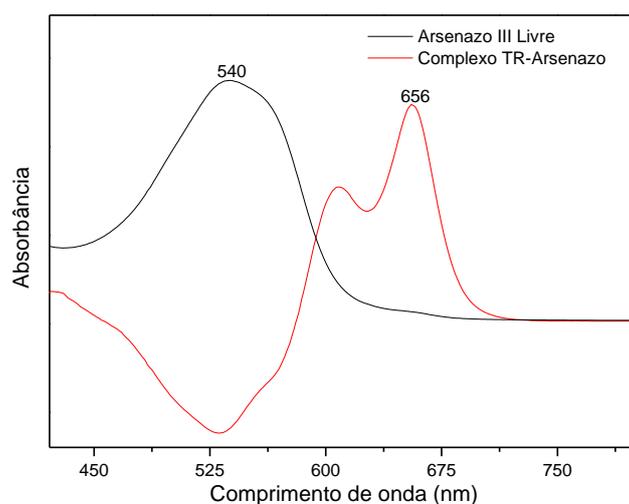


Figura 30: Espectros de absorção na região do UV/Vis do arsenazo (III) livre e do seu complexo com Eu^{3+} .

A quantidade de Eu^{3+} nas amostras é determinada por meio de uma curva padrão de absorbância em função das concentrações em molL^{-1} de íons Eu^{3+} . Para isto são realizadas diluições conforme apresentado na tabela 7.

Tabela 7: Concentrações utilizadas para obtenção da curva padrão, utilizada na determinação de Eu^{3+} nas amostras.

Concentração (molL^{-1}) Solução de Eu^{3+}	Absorbância $\lambda = 656 \text{ nm}$
$4,2 \times 10^{-6}$	0,47
$8,4 \times 10^{-6}$	0,59
$1,3 \times 10^{-5}$	0,71
$1,7 \times 10^{-5}$	0,88
$2,1 \times 10^{-5}$	0,99
$2,5 \times 10^{-5}$	1,09

As figuras 31 e 32 apresentam os espectros de absorção na região do UV-Vis dos complexos de arsenazo (III) das amostras preparadas utilizando-se catálise básica (NH_4OH) e ácida (H_3PO_4), respectivamente.

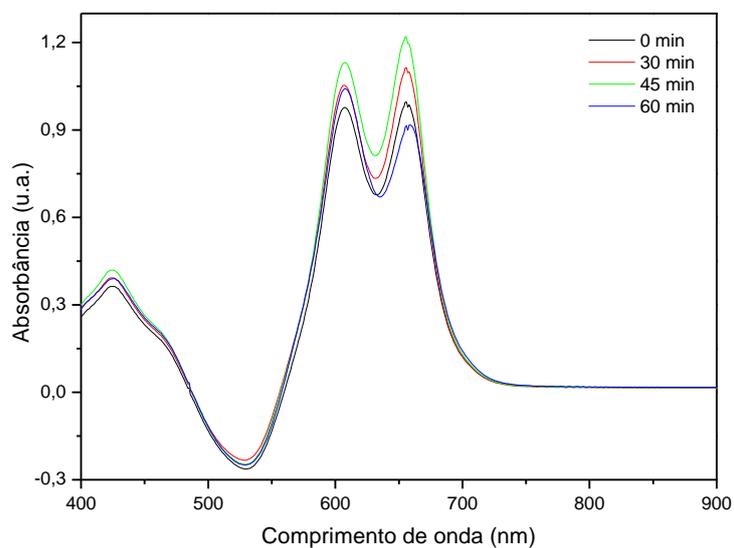


Figura 31: Espectros de absorção na região do UV-Vis dos complexos Eu^{3+} com arsenazo das amostras preparadas com catálise básica (NH_4OH).

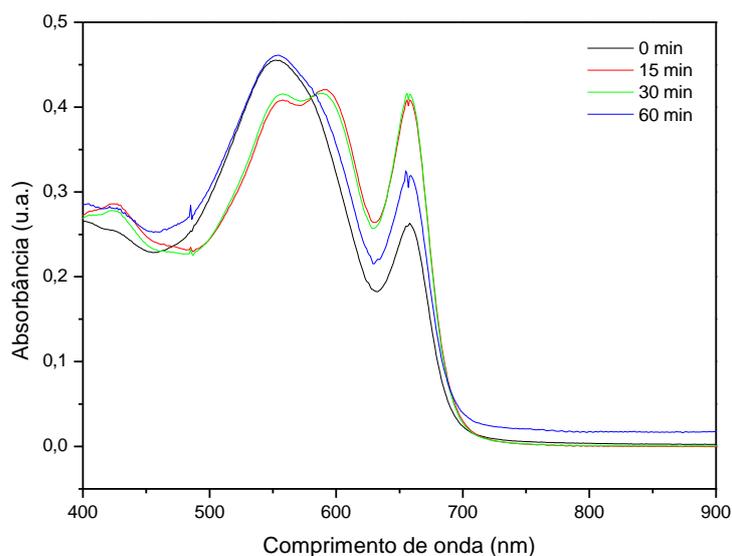


Figura 32: Espectros de absorção na região do UV-Vis dos complexos Eu^{3+} com arsenazo das amostras preparadas com catálise ácida (H_3PO_4).

Os espectros de emissão mostram que o íon Eu^{3+} foi incorporado a estes materiais. Este fato é confirmado através da determinação analítica dos íons de Eu^{3+} , como é observado nas Figuras 31 e 32.

A incorporação dos mesmos ocorre em todas as amostras, conforme discutido nos espectros de excitação e emissão do íon.

As quantidades em molL^{-1} dos íons Eu^{3+} , nas amostras preparadas com a catálise básica e ácida são apresentadas na tabela 8.

Tabela 8: Concentração em molL⁻¹ de íons Eu³⁺ nas amostras preparadas com catalisador básico e ácido.

Amostras (NH₄OH)	Eu³⁺ (molL⁻¹)	Amostras (H₃PO₄)	Eu³⁺ (molL⁻¹)
0 min	10,3x10 ⁻⁵	0 min.	2,7x10 ⁻⁵
30 min	11,6x10 ⁻⁵	15 min.	4,2x10 ⁻⁵
45 min	12,7x10 ⁻⁵	30 min.	4,3x10 ⁻⁵
60 min	9,5x10 ⁻⁵	60 min.	3,4x10 ⁻⁵

Nota-se que as amostras preparadas com catalisador básico, apresentam uma maior quantidade dos íons lantanídeos incorporada, porém, as emissões destes materiais apresentam-se com baixa intensidade. Este fato, provavelmente ocorre devido às perdas de energia por modos vibracionais dos grupos O-H, que são resultantes da hidrólise e condensação incompleta dos alcóxidos, como discutido anteriormente no RMN de ²⁹Si (p. 50). Este fato, também pode ser relacionado com a hidrofiliçidade destes materiais, pois como discutimos no IV, estes materiais apresentam uma banda em 1632 cm⁻¹, que é atribuída à água adsorvida.

Já nas amostras preparadas com catalisador ácido, ocorre um comportamento inverso ao observado quando se utiliza o catalisador básico. Uma menor quantidade dos íons Eu³⁺ é incorporada, porém a intensidade de emissão do íon é relativamente maior. Pode-se relacionar este fato aos espectros de IV, onde apresentam bandas características de grupos –OH adsorvidos com menor intensidade que nos materiais preparados com catalisador básico.

No caso da amostra preparada com catalisador básico, esperando-se 15 min para a adição do PTES, não foi possível determinar analiticamente a quantidade de Eu^{3+} , pois a quantidade de amostra não foi suficiente.

5.4 Híbridos obtidos a partir do TEOS e PCIS

Estes materiais foram preparados a partir do precursor PCIS, juntamente com o alcóxido TEOS. A síntese foi realizada utilizando a metodologia sol gel hidrolítica; o NH_4OH (catálise básica) ou HCl (catálise ácida) foram utilizados como catalisadores, conforme descrito no procedimento experimental. As amostras resultantes foram denominadas como PCIS(básica), PCIS(ácida), TEOS+PCIS (básica) e TEOS+PCIS (ácida).

O estudo foi baseado na verificação da influência do tipo de catalisador utilizado para preparação dos materiais e, também, da presença e ausência do TEOS nos mesmos. O EuCl_3 foi adicionado aos materiais como sonda estrutural, na razão molar de 1% em relação ao Si. Estes materiais foram caracterizados através da fotoluminescência (FL) do íon Eu^{3+} .

5.4.1 Fotoluminescência (FL)

As figuras 33 e 34 apresentam os espectros de excitação do íon Eu^{3+} nas amostras preparadas com o PCIS e TEOS+PCIS (catálise básica e ácida). Estes espectros foram monitorados nas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (590 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (611 nm) para as amostras preparadas com PCIS catalisadas com base (NH_4OH) e ácido (HCl) e monitorado em $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (611 nm) para as amostras preparadas com TEOS+PCIS, catalisadas com base e ácido.

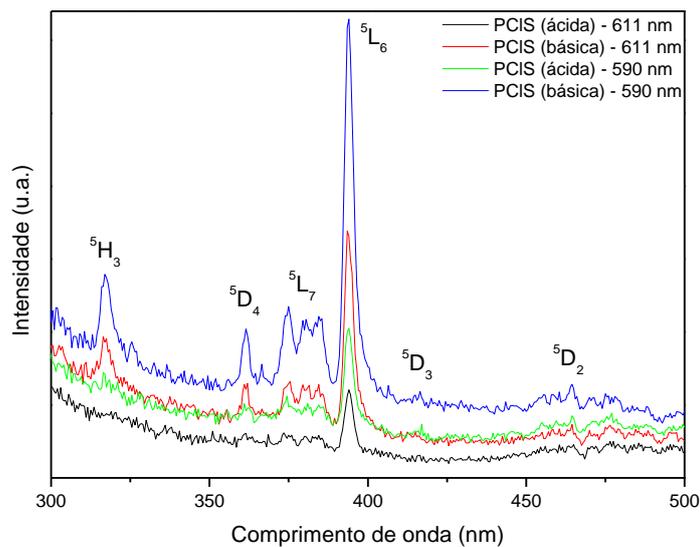


Figura 33: Espectros de excitação do íon Eu^{3+} nas amostras preparadas com PCIS, catalisadas com base (NH_4OH) e ácido (HCl), monitorado em ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (590 nm) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (611 nm).

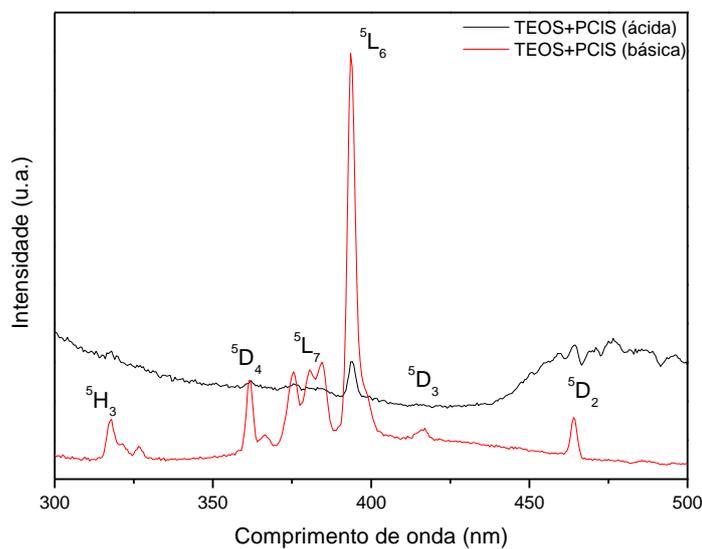


Figura 34: Espectros de excitação do íon Eu^{3+} nas amostras preparadas com TEOS+PCIS, catalisadas com base (NH_4OH) e ácido (HCl), monitorado em ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (611 nm).

Observam-se as bandas de excitação correspondentes as transições entre o nível 7F_0 (fundamental) e os níveis 5H_3 , 5D_4 , 5L_7 , 5L_6 , 5D_3 , 5D_2 , (excitados) do íon Eu^{3+} , somente para as amostras preparadas com catalisador básico. Não são observadas bandas de transferência de carga oxigênio-európio ($\text{O}^{2-}\text{-Eu}^{3+}$), a qual ocorre entre 250 a 300 nm [65].

Nos espectros das amostras preparadas com catalisador ácido, nota-se apenas banda de excitação com máximo em 394 nm correspondente a transição entre o nível 7F_0 (fundamental) e o nível 5L_6 (excitado) do íon Eu^{3+} .

Nas figuras 35 e 36 são apresentados os espectros de emissão do íon Eu^{3+} nas amostras preparadas com PCIS e com TEOS+PCIS, respectivamente, catalisadas com base e ácido, excitadas em 394 nm (nível 5L_6).

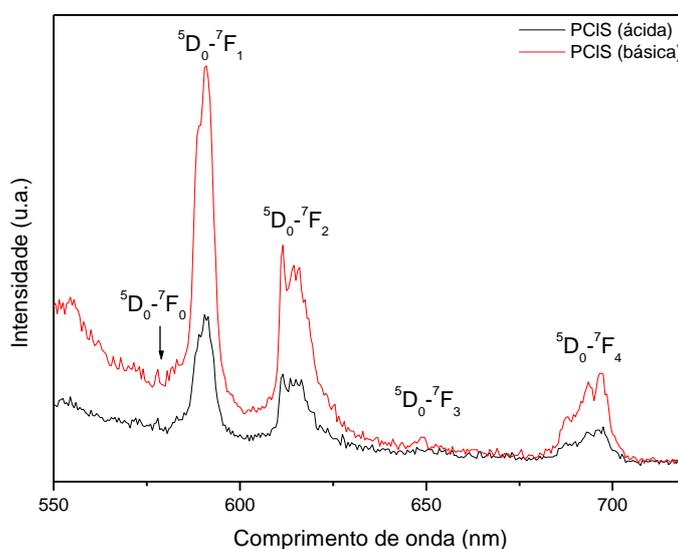


Figura 35: Espectros de emissão do íon Eu^{3+} nas amostras preparadas com PCIS, catalisadas com base (NH_4OH) e ácido (HCl).

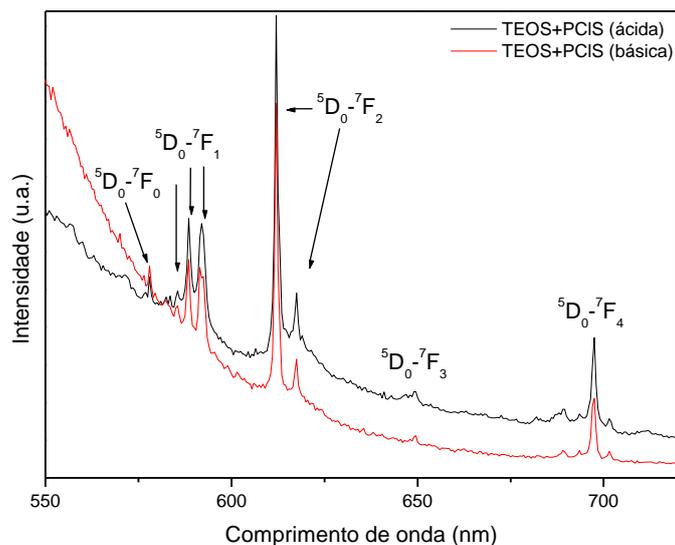


Figura 36: Espectros de emissão do íon Eu^{3+} nas amostras preparadas com TEOS+PCIS, catalisadas com base (NH_4OH) e ácido (HCl).

As propriedades espectrais dos íons lantanídeos mudam, quando estes estão em sistemas amorfos e/ou cristalinos, onde pequenas mudanças na simetria do íon afetam a intensidade e posição das bandas de emissão. Os espectros de emissão para o íon Eu^{3+} podem fornecer informações sobre o seu ambiente químico. O desdobramento dos níveis provocado pelo campo cristalino não pode exceder $(2J+1)$, portanto, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ($J = 0$) apresenta-se como uma simples linha, e qualquer assimetria da banda ou o aparecimento de mais de uma banda de emissão indica a existência de mais de um sítio emissor do íon [66]. Para a transição $J = 1$ podemos ter no máximo 3 linhas e para $J = 2$ no máximo 5 linhas. A presença da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ indica a existência de sítios sem centro de inversão e quando a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ apresenta-se relativamente mais intensa que ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ sugere-se um ambiente mais simétrico para o íon Eu^{3+} [67].

Nas figuras 35 e 36 observa-se que todas as amostras apresentaram as bandas características do estado excitado 5D_0 para o estado fundamental 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4). Nota-se que estas transições são dependentes do tipo de catalisador utilizado para preparação das amostras e também da presença ou ausência do alcóxido TEOS. Estas amostras apresentam apenas uma banda na região de 579 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) indicando a presença de possíveis sítios sem centro de inversão, o que podemos confirmar pela presença das bandas relativas à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. As amostras preparadas com TEOS+PCIS (figura 36) apresentam três bandas na região de 590 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), indicando, portanto, a presença de um único sítio de emissão para o íon Eu^{3+} , pois esta transição pode ter no máximo três linhas.

Comparando os espectros de emissão observa-se que as transições podem ser preferencialmente favorecidas, dependendo da presença ou ausência do TEOS. Para as amostras preparadas sem TEOS, a emissão em 590 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) é favorecida. Já nas amostras com TEOS, a emissão em 614 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) é favorecida, como observado nas figuras 34 e 35. Isso pode estar indicando a existência de ambientes mais simétricos para o íon Eu^{3+} nas amostras preparadas sem TEOS, pois como discutido anteriormente, quando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ apresenta-se com intensidade relativamente maior que as outras transições, este fato sugere a existência destes ambientes.

Observa-se também, uma larga banda na região azul do espectro eletromagnético, atribuída à emissão da própria matriz (sílica) [68].

As intensidades de emissão do íon Eu^{3+} sofrem mudanças significativas em relação ao tipo de catalisador utilizado para preparação dos materiais e também em relação à presença e ausência do TEOS nos mesmos. Estas emissões apresentam-se como largas bandas para as amostras sem TEOS. Isto pode ser

devido a perdas de energia do íon no estado excitado, provavelmente por mecanismos vibracionais de grupos –OH, influenciando o ambiente químico do íon Eu^{3+} , e interferindo diretamente na sua emissão.

Já as amostras preparadas com TEOS, notam-se uma maior intensidade de emissão nos espectros, com bandas finas e bem definidas, mostrando que a presença do TEOS influencia o ambiente químico do íon Eu^{3+} .

As áreas relativas correspondentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em relação à banda correspondente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ foram calculadas e estão apresentadas na tabela 9.

Tabela 9: Áreas relativas das bandas correspondentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em relação à banda correspondente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$.

Amostras	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$
PCIS(básica)	0,10	0,87
TEOS+PCIS(básica)	0,24	0,83
PCIS(ácida)	0,13	1,01
TEOS+PCIS(ácida)	0,20	1,05

Como discutido anteriormente, nos compostos de európio, quanto maior a relação 0-2/0-1 menor é a simetria do íon. Comparando-se o tipo de catalisador utilizado para preparação dos materiais, observa-se uma simetria maior para o íon nas amostras preparadas utilizando a catálise base.

Nota-se que as amostras preparadas com TEOS apresentam uma intensidade de emissão do íon Eu^{3+} relativamente maior. Já as amostras preparadas sem TEOS, notam-se uma menor intensidade de emissão (figura 35), portanto, o TEOS influencia o ambiente químico do íon Eu^{3+} .

5.5 Híbridos obtidos a partir da caulinita

Estes materiais foram preparados a partir da argila natural caulinita previamente intercalada com DMSO, (Ka-DMSO). Posteriormente, a Ka-DMSO foi colocada para reagir juntamente com os organossilanos APTS ou MPTS.

Esta mistura foi aquecida a 200 °C em um banho termostático, sob atmosfera de nitrogênio e agitação magnética, conforme descrito no procedimento experimental.

As amostras resultantes foram denominadas como Ka-APTS e Ka-MPTS.

O estudo baseou-se na influência do organossilano (APTS ou MPTS) para preparação dos materiais, onde estes foram caracterizados através da difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), análises térmicas (TG/DTA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.5.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 37 apresenta os difratogramas de raios X da caulinita purificada (Ka) e seus derivados Ka-DMSO, Ka-APTS e Ka-MPTS.

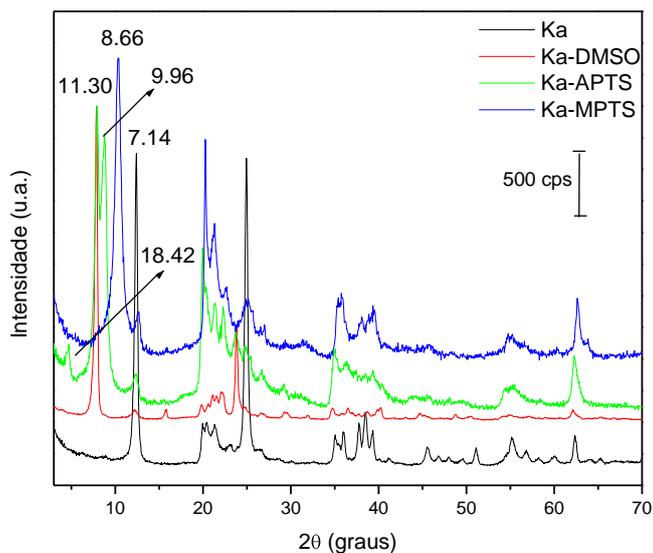


Figura 37: Difratomogramas de raios x das amostras Ka, Ka-DMSO, Ka-APTS e Ka-MPTS.

Observa-se que tanto a caulinita purificada (Ka), quanto os materiais intercalados (Ka-DMSO) e funcionalizados (Ka-APTS e Ka-MPTS), apresentam picos referentes à caulinita.

Utilizando-se a Lei de Bragg ($n \cdot \lambda = 2 d \cdot \text{sen}\theta$), mediante aos dados obtidos nos difratogramas de raios X, foi calculado o espaço interplanar basal (d_{001}), tanto da caulinita purificada, quanto das amostras intercaladas e/ou funcionalizadas.

A tabela 10 apresenta as distâncias interplanares calculadas para a caulinita e de seus derivados obtidos após a intercalação com DMSO e funcionalização com o APTS e MPTS.

Tabela 10: Distâncias interplanares basais (d_{001}) da caulinita purificada e seus derivados Ka-DMSO, Ka-APTS e Ka-MPTS.

Amostras	Distância interplanar basal d_{001} (Å)
Ka	7,14
Ka-DMSO	11,30
Ka-APTS	9,96; 11,30; 18,42
Ka-MPTS	8,66

Através destes cálculos é possível observar uma variação (aumento) no espaço interplanar basal em relação a caulinita purificada sugerindo, portanto, a presença de substâncias neste espaço.

O pico relativo à d_{001} da caulinita purificada aparece em 7,14 Å, após a intercalação com DMSO, observa-se um pico em 11,30 Å, que pode ser atribuído à inserção desta substância entre as camadas da caulinita, pois, de acordo com os dados relatados na literatura, a variação no espaço interplanar basal, após a intercalação com DMSO ocorre em aproximadamente 11,30 Å [69, 70].

Após a funcionalização com os organosilanos APTS e MPTS, os difratogramas de raios X dos materiais resultantes, mostram que a estrutura da caulinita é preservada. Observa-se que estes materiais apresentaram variação na distância interplanar, que aparecem em 18,42, 9,96 e 11,30 Å, para a amostra Ka-APTS e 8,66 Å para a amostra Ka-MPTS.

Comparando os difratogramas da amostra Ka-APTS, com Ka-DMSO, pode-se observar que o pico de 11,30 Å ainda permanece relativamente intenso. Sugere-se, portanto, que o DMSO não foi totalmente substituído durante a síntese. Isto também é confirmado pela análise térmica, que será discutido posteriormente, o qual nos mostra uma perda de massa entre 180-290 °C atribuída à presença de

moléculas de DMSO residual. Além disso, dois novos picos aparecem em 18,42 e 9,96 Å mostrando a expansão das camadas da caulinita pelas moléculas do APTS. Pode-se propor que estes dois espaçamentos basais indicam que às moléculas do organosilano estão intercaladas de diferentes maneiras na estrutura da caulinita. No caso do sólido funcionalizado com MPTS, o espaçamento basal de 8,66 Å é claramente superior à da caulinita purificada (7,14 Å), mas inferior ao da caulinita intercalada com DMSO (11,30 Å). A ausência do pico de 11,30 Å para esta amostra sugere a remoção completa das moléculas de DMSO e a sua substituição pelo organosilano [69].

Embora com baixa intensidade, o pico característico da caulinita purificada (Ka) continua aparecendo em 7,14 Å para todas as amostras. Isto indica a indisponibilidade da síntese direta, ou seja, as camadas que não tinham sido previamente intercaladas por DMSO não apresentam espaço suficiente para a intercalação direta dos organosilanos. Este é um dos motivos, o qual se utiliza o DMSO para expandir os espaços interlamelares da caulinita.

Alguns trabalhos têm relatado que a eficiência da intercalação e/ou funcionalização da caulinita podem ser estimadas a partir da intensidade relativa entre o pico característico da distância interplanar basal da caulinita purificada (pico em 7,14 Å) e o pico relativo a caulinita intercalada e/ou funcionalizada [38, 71]. De acordo com os nossos resultados, mais de 97% das camadas são intercaladas por DMSO, enquanto 95% são expandidos por MPTS. Já a amostra Ka-APTS, sugere-se que 10% das camadas não estão intercaladas, 37% estão intercaladas com DMSO, 38% estão funcionalizados com APTS em 9,96 Å e 15% estão funcionalizados com APTS a 18,42 Å.

5.5.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

A Figura 38 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho da Ka, e os derivados Ka-DMSO, Ka-APTS e Ka-MPTS no intervalo de 3800-3400 cm^{-1} .

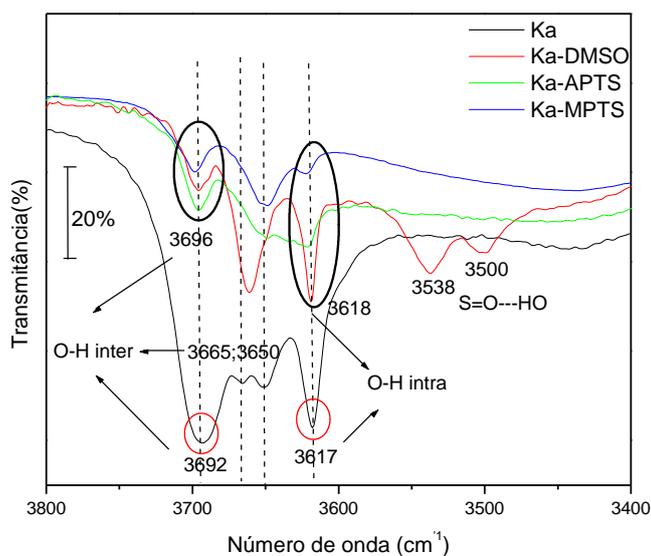


Figure 38: Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras Ka, Ka-DMSO, Ka-APTS e Ka-MPTS.

Frost et al. [38] relataram que a caulinita apresenta quatro modos de vibrações na região do infravermelho: 3693 (ν_1), 3667 (ν_2), 3651 (ν_3), e 3619 (ν_4) cm^{-1} . As três vibrações em frequências maiores (ν_1 , ν_2 , ν_3) são atribuídas às hidroxilas interlamelares (Al-OH inter), ou seja, hidroxilas que podem ser influenciadas por moléculas intercaladas nestes espaços. Já a vibração a 3619 cm^{-1} (ν_4) é atribuída ao grupo hidroxila intralamelar (Al-OH intra). Observa-se que a caulinita utilizada neste trabalho apresenta estas bandas em 3692, 3665, 3650 e 3617 cm^{-1} , de acordo com a literatura.

As mudanças na estrutura da caulinita após intercalação e/ou funcionalização, podem ser estudadas através dos deslocamentos característicos dos modos vibracionais destes grupos hidroxilas. Na intercalação com DMSO, nota-se que as bandas características dos grupos hidroxilas aparecerem em 3696, 3661 e 3618 cm^{-1} . Esta mudança nos modos vibracionais pode ser atribuída à intercalação das moléculas de DMSO, através de ligações de hidrogênio com as hidroxilas interlamelares da caulinita (S=O---HO). As vibrações características desta interação (S=O---HO) aparecem em 3500 e 3538 cm^{-1} . Nota-se também, bandas na região de 2937 e 3022 cm^{-1} , que são características às vibrações de grupos C-H do DMSO [37, 72].

Uma diminuição na intensidade relativa da banda ν_1 nas amostras Ka-APTS e Ka-MPTS indica mudanças ocorridas na estrutura da matriz inorgânica como resultado da funcionalização [73, 74]. Esta diminuição é atribuída à interação entre grupos Al-OH inter com os organosilanos (APTS ou MPTS).

Observa-se também, que a banda atribuída aos grupos Al-OH intra, a 3619 cm^{-1} é significativamente menor nos sólidos funcionalizados. Isto pode ser devido ao processo de funcionalização, que alterou o ambiente destes grupos [33].

Outras evidências da funcionalização são as bandas de absorção entre 3050 e 2700 cm^{-1} , características das vibrações de grupos C-H provenientes dos organosilanos.

A Figura 39 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras Ka, Ka-DMSO, Ka-APTS, e Ka-MPTS na região de 1000-450 cm^{-1} .

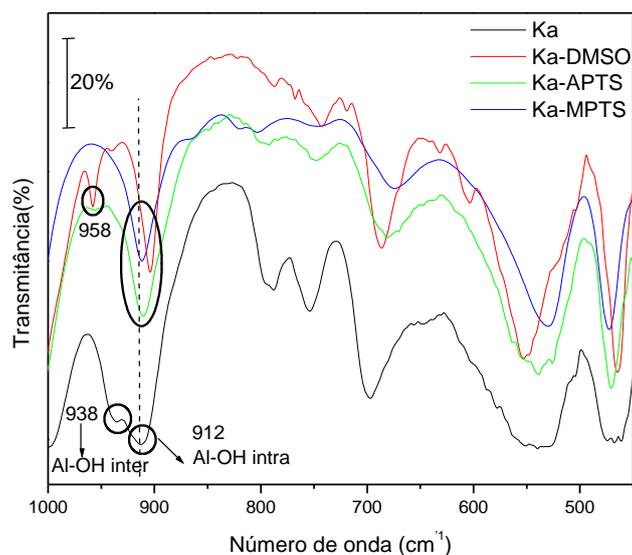


Figure 39: Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras Ka, Ka-DMSO, Ka-APTS e Ka-MPTS.

A banda situada em 912 cm^{-1} é relacionada com as vibrações de grupos Al-OH intralamelares, enquanto que outra pequena banda situada em 938 cm^{-1} é característica de vibrações Al-OH interlamelares. Estas vibrações (912 e 938 cm^{-1}) são influenciadas quando moléculas são intercaladas e/ou funcionalizadas na estrutura do argilomineral, caracterizando desta forma, a formação de ligações químicas ou interações entre a estrutura do argilomineral e molécula intercalada e/ou funcionalizada.

A banda típica dos grupos Al-OH interlamelares pode ser observada na caulinita purificada (Ka) à 938 cm^{-1} . A interação das moléculas de DMSO com a Ka é confirmada pelo deslocamento desta banda, que aparece como um pico intenso em 958 cm^{-1} no espectro de Ka-DMSO, evidenciando, assim, a forte interação existente entre os grupos Al-OH da argila e os grupos S=O das moléculas do

intercalante (DMSO). Esta banda é mantida, com baixa intensidade e localizada a 955 cm^{-1} , na amostra Ka-APTS, sugerindo, portanto, que mesmo após a funcionalização, ainda existe uma pequena quantidade de camadas intercaladas por DMSO. Este fato é confirmado pela técnica de DRX, onde nos mostra a permanência relativamente intensa do pico em $11,30\text{ \AA}$, atribuído à inserção das moléculas de DMSO entre as camadas da caulinita. Outra evidência deste fato é a perda de massa entre 180 e $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ observada na análise térmica, que também é atribuída à presença de moléculas de DMSO residual.

A banda atribuída aos grupos Al-OH intralamelares aparece nos espectros de todos os sólidos em 912 cm^{-1} , exceto no caso do Ka-DMSO, onde ela aparece em 900 cm^{-1} .

A tabela 11 apresenta as vibrações obtidas nos espectros de absorção na região do infravermelho para todos os materiais sintetizados.

Tabela 11: Atribuições das bandas de absorção do Infravermelho para a caulinita purificada (Ka), intercalada com DMSO (Ka-DMSO), e funcionalizada com APTS (Ka-APTS) e MPTMS (Ka-MPTS).

Atribuições	Número de onda(cm^{-1})			
	Ka	Ka-DMSO	Ka-APTS	Ka-MPTS
ν (O-H) _{inter}	3650; 3665; 3692	3661; 3696	3649; 3694	3650; 3697
ν (O-H) _{intra}	3617	3618	3621	3621
S=O - -HO	-	3500; 3538	-	-
ν C-H	-	2937; 3022	2700; 3050	2700; 3050
ν Al-OH _{inter.}	938	958	938	-
ν Al-OH _{intra}	912	900	912	912
δ H-O-H	1629	1633	1637	1637

5.5.3 Análises Térmicas (TG/DTG/DTA)

As análises térmicas da caulinita purificada (Figura 40) concordam perfeitamente com os dados bibliográficos para esta argila: a primeira e pequena perda de massa (~ 0,2%) a 65°C, correspondente à remoção de pequenas quantidades de água e outros possíveis compostos voláteis adsorvidos na superfície; a segunda perda de massa centrada em 516°C (~13,8%), correspondente a desidroxilação da estrutura, com conseqüente formação da metacaulinita; e ao final, um pico exotérmico localizado em aproximadamente 998°C, devido ao processo de nucleação da mulita [32].

Nas análises termogravimétricas da caulinita intercalada com DMSO (Figura 41) observam-se dois estágios significativos de perda de massa. Uma perda de massa centrada em 183°C, correspondente à eliminação de DMSO que estava intercalado na caulinita, e um segundo pico centrado em 516°C que é resultado do processo de desidroxilação da caulinita.

Ao final, observa-se um pico exotérmico localizado em aproximadamente 998°C, devido ao processo de nucleação da mulita.

Estas perdas de massas estão de acordo com os resultados relatados na literatura para a caulinita intercalada com DMSO [32].

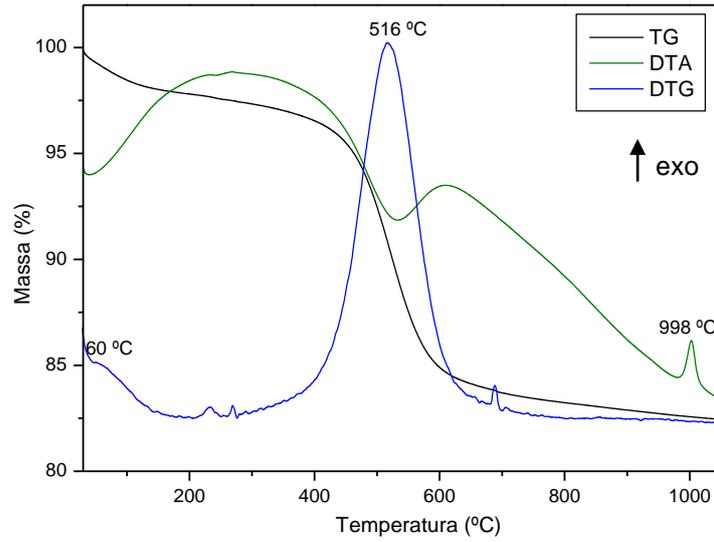


Figura 40: Análises térmicas (TG/DTG/DTA) da Ka.

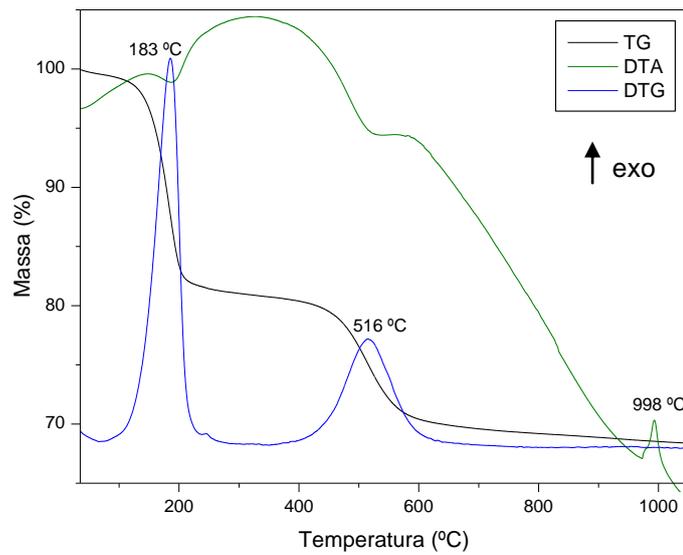


Figura 41: Análises térmicas (TG/DTG/DTA) da Ka-DMSO.

As análises térmicas da amostra Ka-MPTS são mostradas na Figura 42.

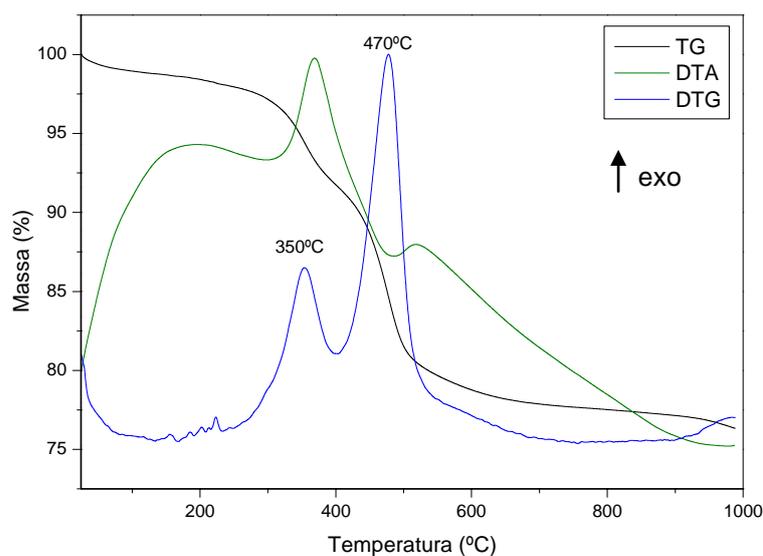


Figura 42: Análises térmicas (TG/DTG/DTA) da amostra Ka-MPTS.

Observa-se através da análise térmica da amostra Ka-MPTS, uma perda de massa grande e contínua entre 200 e 650°C, apresentando uma concavidade próximo de 400°C. Esta perda de massa total corresponde a 19%. Analisando esta perda por meio da curva derivada (DTG), a primeira perda de massa está centrada em 350°C, a segunda em 470°C e uma separação entre as duas em aproximadamente 400°C. A curva DTA mostra que o primeiro pico é exotérmico e o segundo endotérmico, portanto, podemos propor que o primeiro processo é devido à remoção das moléculas do organosilano, ou de uma determinada parte destas moléculas, com a sua combustão, e o segundo pico é devido a desidroxilação da caulinita. Nota-se que este pico está localizado, nesta amostra em uma temperatura inferior (470°C), à da caulinita purificada (516°C). A partir deste resultado podemos sugerir que a presença do organosilano está influenciando a mudança de fase da caulinita para a metacaulinita [75-77]. Também se observa no

TG e no DTA que não existe nenhum pico em aproximadamente 185°C, confirmando, portanto, que provavelmente todas as moléculas de DMSO foram substituídas pelas moléculas do alcóxido MPTS. A perda de massa entre 200 e 400°C é cerca de 6%, isso pode estar indicando, que a quantidade de MPTS funcionalizado na argila é baixa. Este fato está de acordo com os dados obtidos através do DRX, onde esta amostra apresenta um pequeno espaço interplanar após a reação com o mesmo (8,66 Å).

A figura 43 mostram as análises térmicas da amostra Ka-APTS.

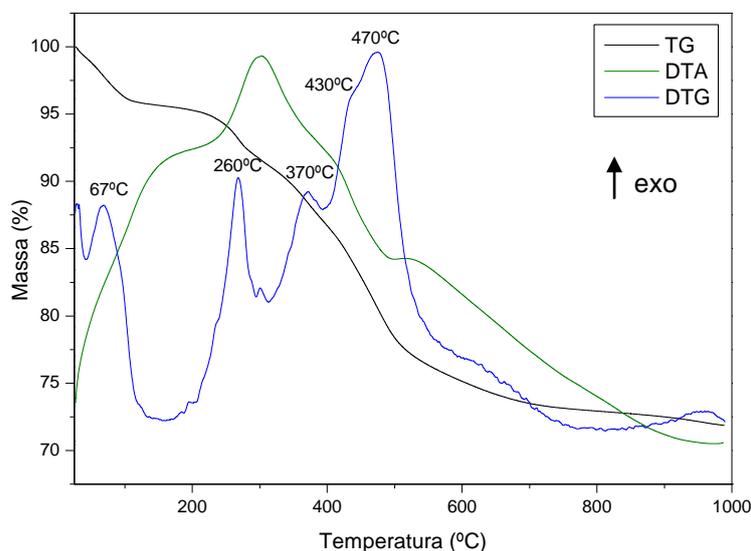


Figura 43: Análises térmicas (TG/DTG/DTA) da amostra Ka-APTS.

No caso da amostra Ka-APTS observa-se uma perda de massa entre 180 e 700°C. A curva DTG mostra três perdas de massa, centradas em 260, 370 e 470°C, respectivamente. Nota-se que estas perdas estão sobrepostas, como é observado também na amostra Ka-MPTS. Na última perda de massa, nota-se uma “pré-perda” em aproximadamente 430°C. Esta última perda de massa pode ser

atribuída a desidroxilação da caulinita, pois para a amostra Ka-MPTS, esta perda também ocorre em temperaturas menores do que a caulinita purificada [75-77]. As perdas de massa anteriores podem ser atribuídas à remoção e eventual combustão do organosilano, que acontece em várias etapas, provavelmente devido à remoção sucessiva de diferentes partes da molécula. Alternativamente, estas perdas também podem ser atribuídas à presença das moléculas APTS em duas formas diferentes: no interior da região interlamelar (compatível com o resultado observado no DRX) e fora dele.

5.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As mudanças texturais induzidas pela funcionalização são claramente observadas na figura 44, em que as microscopias eletrônicas de varredura dos sólidos funcionalizados são comparadas à da caulinita purificada. Partículas características da estrutura de caulinita são observadas para este material, mostrando-se agrupadas e empilhadas. Os sólidos funcionalizados mantêm esta estrutura, porém, as partículas são claramente mais esponjosas, mostrando uma separação parcial das partículas, correspondente à interação da argila com as moléculas orgânicas.

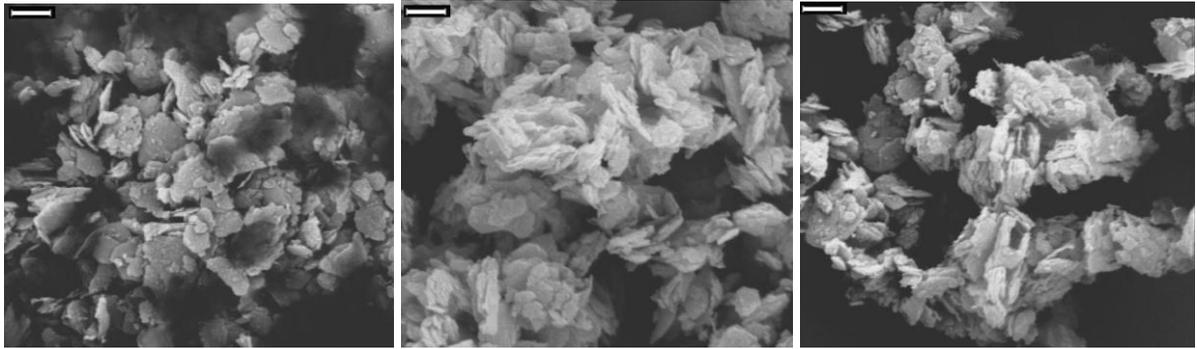


Figura 44: Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) da caulinita purificada (esquerda) e das amostras funcionalizadas com MPTS (centro) e APTS (direita). Em todos os casos, o comprimento do segmento (≡) representado na figura é de 2.0 micrômetros.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1 Híbridos obtidos a partir do TEOS, PTES e PCIS

Os híbridos orgânico-inorgânicos preparados pela metodologia sol gel mostram que as condições de preparação podem ser trabalhadas para que o componente orgânico não seja afetado, pois, de acordo com nossos resultados observa-se que a parte orgânica do precursor PTES (grupo fenil), permanece ligada ao silício do PTES. Observa-se, também, a obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos de classe II, como foi discutido anteriormente, na introdução.

Os RMN de ^{29}Si e ^{13}C determinam o grau de hidrólise em relação aos tipos de catalisadores e precursores utilizados para preparação dos híbridos. Os aparecimentos de sinais T_n confirmam que o silício encontra-se ligado ao carbono do PTES comprovando-se, desta maneira, que a parte orgânica é preservada durante os processos de hidrólise e condensação.

Os espectros no IV também confirmam a presença da matéria orgânica nas estruturas, pois, mostram vibrações características das ligações Si-fenil e C=C, independente do catalisador utilizado.

Através dos TG observam-se as influências do catalisador utilizado na preparação dos híbridos, indicando que, os materiais preparados com (H_3PO_4) apresentam estabilidade até 230°C , porém, os preparados com NH_4OH apresentam boa estabilidade até a temperatura de 400°C .

As morfologias dos materiais híbridos também são influenciadas de acordo com o catalisador utilizado, onde são observados que a catálise ácida levou a formação de uma estrutura compacta e densa.

As FL do íon Eu^{3+} indicam que os ambientes do íon podem sofrer alterações dependendo dos tipos de catalisadores e precursores utilizados para preparação

dos híbridos. Os materiais preparados com TEOS e PCIS, mostram-se promissores para aplicações óticas, pois os espectros de luminescência do íon Eu^{3+} apresentam-se relativamente mais intensos comparando-se com as amostras preparadas com TEOS e PTES.

A versatilidade do processo sol gel mostra que a partir dos mesmos precursores podemos obter materiais com diferentes características morfológicas, físicas e químicas. Um conjunto adequado das condições de reações, como por exemplo, tempo e temperatura da reação, natureza do catalisador, concentração de reagentes, tempo de adição dos reagentes, etc., podem, portanto, determinar as características finais dos materiais obtidos.

6.2 Híbridos obtidos a partir da caulinita

Novos tipos de materiais híbridos orgânico-inorgânicos são preparados através das funcionalizações nos espaços interlamelares da caulinita natural com os alcoxisilanos APTS e MPTS.

As funcionalizações são confirmadas através das técnicas de DRX, espectroscopia de absorção no IV e TG/DTG/DTA.

Os DRX mostram um aumento no espaço interplanar basal da caulinita após as funcionalizações, indicando, portanto a presença do APTS e MPTS, neste espaço.

Também pode ser confirmada a funcionalização da caulinita através da espectroscopia de absorção no IV, onde, observam-se as bandas de absorção características das vibrações de grupos C-H provenientes dos organosilanos (APTS e MPTS) e, também, os deslocamentos das bandas características dos modos vibracionais dos grupos hidroxilas interlamelares da caulinita.

Estudos estão em andamento no laboratório de pesquisas da Universidade de Franca, para investigar a capacidade de adsorção destes híbridos frente aos íons metálicos: cádmio, cromo e chumbo. Inicialmente, serão empregadas soluções feitas em laboratório e, posteriormente, serão testados os efluentes industriais. Visando a utilização destes materiais após a remoção dos metais será, também, testada a eficiência catalítica dos mesmos.

As metodologias utilizadas neste trabalho foram eficientes para o desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos com diferentes propriedades, os quais podem ser aplicados nas mais diversas áreas, como por exemplo, na preparação de materiais hidrofílicos, ou até mesmo, na adsorção de metais pesados.

7. REFERÊNCIAS

- [1] Benvenuti, E. V.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R., *Química Nova*, 32 (2009) 1926.
- [2] Moraes, S. V. M. de, *Síntese e Caracterização de Híbridos a Base de Sílica Contendo Aminas Alifáticas e Aromáticas*, Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre (2006).
- [3] Sanchez, C.; Soler-Illia, G. J. De A. A.; Ribot, F.; Grosso, D., *C. R. Chimie*, 6 (2003) 1131.
- [4] Sanchez, C.; Juliaín, B.; Belleville, P.; Popall, M., *Journal Materials Chemistry*, 15 (2005) 3559.
- [5] Dabrowski, A.; Barczak, M., *Croatica Chemica Acta CCACAA*, 80 (2007) 367.
- [6] <http://composites.polito.it/composites/index.asp>, acessado em julho de 2009.
- [7] De Castro, W. C., “Transformações Estruturais em Xerogéis de Sílica Tratados Térmicamente”, *Dissertação de Mestrado*, UNESP, Rio Claro (2005).
- [8] Brinker, C. J.; Scherer, G. W., *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [9] Carrington, N. A.; Xué, Z. L., *Accounts of Chemical Research*, 40 (2007) 343.
- [10] Sanchez, C.; Rozes, L.; Ribot, F.; Laberty-Robert, C.; Grosso, D.; Sassoie, C.; Boissiere, C.; Nicole, L., *C. R. Chimie*, (2009) in press.
- [11] Barczak, M.; Borowski, P.; Dabrowski, P., *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 347 (2009) 114.
- [12] Kuniyoshi, M.; Takahashi, M.; Tokuda, Y.; Yoko, T., *Journal of Non- Crystalline Solids*, 353 (2007) 4162.
- [13] Kaminura, Y.; Kurumada, K.; Asaba, K.; Ban-no, H.; Kambara, H.; Hiro, M., *Journal of Non- Crystalline Solids*, 352 (2006) 3178.

- [14] Kaminura, Y.; Kurumada, K., *Journal of Non- Crystalline Solids*, 353 (2007) 2521.
- [15] Kamimura, Y.; Kurumada. K., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 3414.
- [16] Mizuno, M.; Takahashi, M.; Tokuda, Y.; Yoko, T., *Journal Chemistry of Materials*, 18 (2006), 2075.
- [17] Kakiuchida, H.; Takahashi, M.; Tokuda, Y.; Masai, H.; Kuniyoshi, M.; Yoko, T., *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006), 7321.
- [18] Niida, H.; Tokuda, Y.; Takahashi, M.; Uchino, T.; Yoko, T., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 311 (2002) 145.
- [19] Rao, A. V.; Kalesh, R. R., *Science and Technology of Advanced Materials*, 4 (2003) 509.
- [20] Rao, A. V.; Kalesh, R. R.; Pajonk, G. M., *Journal of Materials Science*, 38 (2003) 4407.
- [21] Rao, A. V.; Hegde, N. D.; Shewale, P. M., *Applied Surface Science*, 253 (2007), 4137.
- [22] Li, Y. S.; Wang, Y.; Ceesay, S., *Spectrochimica Acta Part A*, 71 (2009) 1819.
- [23] Stöber, W.; Fink, A.; Bon, E., *Journal Colloid and Interface Science*, 26 (1968) 62.
- [24] Wu, Z.; Han, H.; Han, W.; Kim, B.; Ahn, K. H.; Lee, K., *Langmuir*, 23 (2007) 7799.
- [25] Shibata, S.; Yano, T.; Yamane, M., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 259 (1999) 87.
- [26] Wu, Z.; Xiang, H.; Kim, T.; Chum, M. S.; Lee, K., *Journal of Colloid and Interface Science*, 304 (2006) 119.

- [27] Deng, T. S.; Zhang, Q. F.; Zhang, J. Y.; Shen, X.; Zhu, K. T.; Wu, J. L, *Journal of Colloid and Interface Science*, 329 (2009) 292.
- [28] Da Fonseca. M. G.; Airoidi, C., *Química Nova*, 26 (2003) 699.
- [29] Marangon, A. G. S., “Compósitos de PVA/Caulinita e PVA/Caulinita Funcionalizada”, *Dissertação de Mestrado*, UFPR, Curitiba (2008).
- [30] Gardolinsky, J. E., “Interlayer Grafting and Delamination of Kaolinite”, *Tese de Doutorado*, Faculdade de Matemática e Ciências Naturais de Christian-Albrechts, Kiel, Alemanha (2005).
- [31] Letaief, S.; Tonle, I. K.; Diaco, T.; Detellier, C., *Applied Clay Science*, 42 (2008) 95.
- [32] Faria, E. H. de; Lima, O. J.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; Vicente, M. A.; Trujillano, R.; Calefi, P. S., *Journal Colloid and Interface Science*, 335 (2009) 210.
- [33] Elbokl, T. M.; Detellier, C., *Journal of Colloid and Interface Science*, 323 (2008) 338.
- [34] Herrera, N. N.; Letoffe, J. M.; Reymondc, J. P.; Bourgeat-Lami, E., *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 863.
- [35] Frost, R. L.; Martens, W. N.; Kristof, J.; Horvath, E., *Journal of Physical Chemistry*, 106 (2002) 4162.
- [36] Frost, R. L.; Kristof, J.; Horvath, E.; Kloprogge, J. T., *Journal of Physical Chemistry*, 103 (1999) 9654.
- [37] Frost, R. L.; Kristof, J.; Paroz, G. N.; Kloprogge, J. T., *Journal of Physical Chemistry*, 102 (1998) 8519.
- [38] Frost, R. L.; Kristof, J.; Horvath, E.; Kloprogge, J. T., *Spectrochimica Acta Part A.*, 56 (2000) 1191.
- [39] Gardolinski, J. E.; Filho, H. P. M.; Wypych, F., *Química Nova*, 26 (2003) 30.

- [40] Gardolinski, J. E.; Zamora, P. P.; Wypych, F., *Journal of Colloid and Interface Science*, 211 (1999) 137.
- [41] Detellier, C.; Tunney, J. J., *Journal Chemistry of Materials*, 5 (1993) 747.
- [42] Detellier, C.; Kerstin, B. B.; Elbokl, T. A., *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003) 2566.
- [43] Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; Santos, H. S., *Química Nova*, 30 (2007) 1282.
- [44] Shanmugaraj, A. M.; Rhee, K. H.; Ryu, S. H., *Journal of Colloid and Interface Science*, 298 (2006) 854.
- [45] He, H.; Duchet, J.; Galy, J.; Gerard, J. F., *Journal of Colloid and Interface Science*, 288 (2005) 171.
- [46] Tonlé, I. K.; Diaco, T.; Ngameni, E.; Detellier, C., *Journal Chemistry of Materials*, 19 (2007) 6629.
- [47] Guerra, D. L.; Airoidi, C.; De Sousa, K. S., *Applied Surface Science*, 254 (2008) 5157.
- [48] Say, R.; Birlik, E.; Denizli, A.; Ersöz, A., *Applied Clay Science*, 31 (2006) 298.
- [49] Stathi, P.; Litina, K.; Gournis, D.; Giannopoulos, T. S.; Deligiannakis, Y., *Journal of Colloid and Interface Science*, 316 (2007) 298.
- [50] Belver, C.; Munoz, A. B.; Vicente, M. A., *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 2033.
- [51] Olejniczak, Z.; Leczka, M.; Kowalska, K. C.; Wojtach, K.; Rokita, M.; Mozgawa, W., *Journal of Molecular Structure*, 744-747 (2005) 465.
- [52] Liu, S.; Lang, X.; Ye, H.; Zhang, S.; Zhao, J., *European Polymer Journal*, 41 (2005) 996.
- [53] Nassar, E. J.; Serra, O. A., *Materials Chemistry and Physics*, 74 (2002) 19.

- [54] Rocha, L. A.; Avila, L. R.; Caetano, B. L.; Molina, E. F.; Sacco, H. C.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; Nassar, E. J., *Materials Research*, 8 (2005) 361.
- [55] Blaanderen, A.; Vry, A., *Journal Colloid and Interface Science*, 1 (1993), 156.
- [56] Liu, Y.; Lin, H. P.; Mou, C. Y., *Langmuir*, 20 (2004) 3231.
- [57] Méndez-Vivar, J.; Mendoza-Bandala, A., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 261 (2000) 127.
- [58] Minet, J.; Abramson, S.; Bresson, B.; Sanchez, C.; Montouillout, V.; Lequeux, N., *Chemical Materials*, 16 (2004) 3955.
- [59] Nocún, M.; Leja, E.; Jedlinski, J.; Najman, J., *Journal of Molecular Structure*, 744-747 (2005) 597.
- [60] Wojtach, K.; Cholewa-Kowalska, K.; Laczka, M.; Olejniczak, Z., *Optical Materials*, 23 (2005) 1495.
- [61] Vinod, M. P.; Bahnemann, D.; Rajamohanam, P. R.; Vijayamohanam, K., *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 11583.
- [62] Calefi, P. S., "Síntese pelo Processo Sol Gel, Caracterização e Estudo Espectroscópico de Silicatos Híbridos de Eu^{3+} e Tb^{3+} ", Tese de Doutorado, USP, Ribeirão Preto (2003).
- [63] Marczenko, Z., In: *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*, John Willey & Sons Eds., London (1986) 468.
- [64] Rosa, I. L. V.; Serra, O. A.; Souza-Aguiar, E. F., *Química Nova*, 16 (1993) 85.
- [65] Matos, M. G.; Pereira, P. F. S.; Calefi, P. S.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J., *Journal of Luminescence*, 129 (2009) 1120.
- [66] Serra, O. A.; Nassar, E. J.; Zapparolli, G.; Rosa, I. L. V., *J. Alloy Componds*, 207- 208 (1994) 454.

- [67] Nassar, E. J.; Pereira, P. F. S.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S., "Recent Development of Luminescent Materials Prepared by the Sol-Gel Process", Capítulo 10, Editorres: Harry K. Wright and Grace V. Edwards, (2008), Nova Science Publishers.
- [68] Carlos, L. D.; Ferreira, R. A. S.; Bermudez, V. D. Z.; Ribeiro, S. J. L., *Advanced Functional Materials*, 11 (2001) 111.
- [69] Di Gianini, A.; Amerio, E.; Monticelli, O.; Bongiovanni, R., *Applied Clay Science*, 42 (2008) 116.
- [70] Makó, É.; Kristóf, J.; Horváth, E.; Vágvölgyi, V., *Journal of Colloid and Interface Science*, 330 (2009) 367.
- [71] Valášková, M. ; Rieder, M.; Matějka, V.; Čapková, P.; Slíva, A., *Applied Clay Science*, 35 (2007) 108.
- [72] Gardolinsky, J. E.; Carreira, L. C. M.; Cantão, M. P.; Wypych, F., *Journal of Materials Science*, 35 (2000) 3113.
- [73] Frost, R. L.; Kristof, J., *Clays and Clay Minerals*, 45 (1997) 551.
- [74] Frost, R. L.; Lack, D. A.; Paroz, G. N.; Tran, T. H. T., *Clays and Clay Minerals*, 47 (1999) 297.
- [75] Gardolinski, J. E. F. C.; Lagaly, G., *Clay Minerals*, 40 (2005) 537.
- [76] Janek, M.; Emmerich, K.; Heissler, S.; Nüesch, R., *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 684.
- [77] Letaief, S.; Detellier, C., *Chemical Communications*, (2007) 2613.

8. ANEXOS

8.1 Curriculum Resumido

8.1.1 Artigos completos publicados em periódicos

1. AVILA, L. R., DE FARIA, E. H., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., CALEFI, P. S., VICENTE, M. A., TRUJILLANO, R. New synthesis strategies for effective functionalization of kaolinite and saponite with silylating agents. *Journal of Colloid and Interface Science (Print)*. , v.341, p.186 - 193, 2010.
2. PEREIRA, P. F. S., MATOS, M. G., NASSOR, E. C. O., CESTARI, A., CIUFFI, K. J., CALEFI, P. S., NASSAR, E. J., AVILA, L. R. Red, green and blue (RGB) emission doped Y₃Al₅O₁₂ (YAG) phosphors prepared by non-hydrolytic sol gel route. *Journal of Luminescence*. , v.130, p.488 - 493, 2010.
3. CESTARI, A., AVILA, L. R., NASSOR, E. C. O., PEREIRA, P. F. S., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NAKAGAKI, S., GOMES, A. C. P., NASSAR, E. J. Characterization of the calcium-fluoroaluminosilicate glass prepared by a non-hydrolytic sol gel route for future dental application as glass ionomer cement. *Materials Research*. , v.12, p.139 - 143, 2009.
4. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CESTARI, A., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., PEREIRA, P. F. S. Preparation and properties of europium-doped phosphosilicate glasses obtained by the sol gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids*. , v. 354, p. 4806 - 4810, 2008.
5. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CESTARI, A., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., PEREIRA, P. F. S. Fenilsilicato dopado com Eu III obtido pelo método sol gel. *Química Nova (Impresso)*. , v.30, p.1567 - 1572, 2007.
6. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., PEREIRA, P. F. S. Nonhydrolytic sol gel synthesis and characterization of YAG. *Journal of Materials Science*. , v.42, p.2244 - 2249, 2007.
7. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., MELLO, C., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., LUZ, L. M., PEREIRA, P. F. S. Spherical hybrid silica particles modified by methacrylate groups. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. , v.43, p.21 - 26, 2007.
8. AVILA, L. R., NASSAR, E. J., PEREIRA, P. F. S., MELLO, C., LIMA, O. J. DE, CIUFFI, K. J., CARLOS, L. A. M. Eu(III) incorporation in sol gel aluminum yttrium matrix by non-hydrolytic route. *Journal of Luminescence*. , v.111, p.159 - 166, 2005.
9. ROCHA, L. A., AVILA, L. R., CAETANO, B. L., MOLINA, E. F., SACCO, H. C., CIUFFI, K. J., CALEFI, P. S., NASSAR, E. J. Europium incorporated into titanium oxide by the sol gel method. *Materials Research*. , v.8, p.361 - 364, 2005.
10. NASSAR, E. J., AVILA, L. R., PEREIRA, P. F. S., LIMA, O. J. DE, ROCHA, L. A., MELLO, C., CIUFFI, K. J., CARLOS, L. D. Óxido misto de ítrio-alumínio dopado

com Eu(III). Química Nova (Impresso). , v.28, p.238 - 243, 2005.

8.1.2 Artigos aceitos para publicação

1. SOUSA de, F. J., LIMA de, G. P. A., AVILA, L. R., CIUFFI, K. J., CALEFI, P. S., NASSAR, E. J. Incorporation of europium III complex into nanoparticles and films obtained by the sol gel methodology. Materials Research. , 2010.

8.1.3 Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., VICENTE, M. A., TRUJILLANO, R. Híbridos Orgânicos-Inorgânicos Apartir das Argilas Caulinita e Saponita In: 32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza - CE. **Livro de resumos da 32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2009.

2. AVILA, L. R., BIZAIA, N., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., DE FARIA, E. H., NASSAR, E. J., VICENTE, M. A., TRUJILLANO, R., SALTARELLI, M., REVOLTA, B. S., DA SILVA, T. H. Materiais Híbridos de Caulinita e suas Aplicações em Luminescência, Catalise e Adsorção In: 17º Encontro da SBQ - Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2009, Araraquara - SP. **Livro de resumos do 17º Encontro da SBQ - Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti.** , 2009.

3. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., VICENTE, M. A., TRUJILLANO, R., DE FARIA, E. H. Sol Gel Derived Organic-Inorganic Hybrid Clays In: XV International Sol-Gel Conference, 2009, Porto de Galinhas - PE. **Livro de resumos do XV International Sol Gel Conference.** , 2009.

4. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., LIMA, O., NASSAR, E. J., TRUJILLANO, R., VICENTE, M. A., SALTARELLI, M., REVOLTA, B. S., LEONEL, E. C., BIZAIA, N. TG/DTG e DTA como Ferramentas para Demonstrar a Funcionalização em Híbridos de Caulinita In: IV Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas, 2009, São Carlos - SP. **Midia (CD) do IV Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas.** , 2009.

5. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CESTARI, A., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., RICCI, G., BANDEIRA, L. Calcium-Fluoroaluminosilicates Obtained by Hydrolytic and Non-Hydrolytic Sol Gel Methods: Heat Treatment Effect In: Brazilian MRS Meeting 2008 - VII Encontro da SBPMat Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2008, Guarujá - SP. **Livro de resumos do Brazilian MRS Meeting 2008 - VII Encontro da SBPMat Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.** , 2008.

6. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CESTARI, A., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., PEREIRA, P. F. S., AZEVEDO, C. Influence of the Addition Times of the Alkoxide PTES and of the Catalyst used for the Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Glasses In: Brazilian MRS Meeting 2008 - VII Encontro da SBPMat Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2008, Guarujá - SP. **Livro de resumos do Brazilian MRS Meeting 2008 - VII Encontro da SBPMat Sociedade Brasileira de**

Pesquisa em Materiais. , 2008.

7. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CESTARI, A., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., PEREIRA, P. F. S., NASSOR, E. C. O. Influence of the Catalyst Used for Preparation of the Organic-Inorganic Hybrid Glasses Modified with Phosphate Ions In: 2^o nd International Congress on Ceramics, 2008, Verona - Itália. **Livro de resumos do 2^o nd International Congress on Ceramics.** , 2008.

8. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., PEREIRA, P. F. S. Preparação de Híbridos Orgânico-Inorgânicos Variando-se o Tempo de Reação In: 31^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia - SP. **Livro de resumos da 31^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2008.

9. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., MATOS, M.G., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., PEREIRA, P. F. S. Y3Al5O12 (YAG) Matrix as White Phosphors by Sol Gel In: Brazilian MRS Meeting 2008 - VII Encontro da SBPMat Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2008, Guarujá - SP. **Livro de resumos do Brazilian MRS Meeting 2008 - VII Encontro da SBPMat Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.** , 2008.

10. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CESTARI, A., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., PEREIRA, P. F. S., MATOS, M.G., CAMPOS de, B. M., FERREIRA, M. S. Blue, Green and Red Emission Doped Y3Al5O12 (YAG) Phosphors Prepared by Non-Hydrolytic Sol Gel Route In: IV International Symposium on Non-Crystalline Solids, 2007, Aracaju - SE. **Livro de resumos do IV International Symposium on Non-Crystalline Solids.** , 2007.

11. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CESTARI, A., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., PEREIRA, P. F. S., RICCI, G., MELLO, C. Comparison Between Sol Gel Methods on Calcium-Fluoroalumino-Silicate Synthesis In: IV International Symposium on Non-Crystalline Solids, 2007, Aracaju - SE. **Livro de resumos do IV International Symposium on Non-Crystalline Solids.** , 2007.

12. AVILA, L. R., BANDEIRA, L., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., CESTARI, A., MIRANDA, K. A., SALVADO, I. M., Fernandes, M. H. V. Different Ca:P Molar Ratio in the Preparation of Bioglasses for Application in Bone Tissue by Sol Gel Process In: IV International Symposium on Non-Crystalline Solids, 2007, Aracaju - SE. **Livro de resumos do IV International Symposium on Non-Crystalline Solids.** , 2007.

13. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., PEREIRA, P. F. S., SOUSA de, F. J., LIMA, G. P. A. Europium Complex in Silica Nanoparticles and Thin Films Supported in Glass Substrate by Sol Gel Methodology In: Brazilian MRS Meeting 2007 - VI Encontro da SBPMat Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2007, Natal - RN. **Livro de resumos do Brazilian MRS Meeting 2007 - VI Encontro da SBPMat Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.** , 2007.

14. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O.,

PEREIRA, P. F. S. Híbridos Orgânico-Inorgânicos Modificados com Íons Fosfatos In: 30º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia - SP. **Livro de resumos da 30º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2007.

15. AVILA, L. R., PEREIRA, P. F. S., NASSOR, E. C. O., CESTARI, A., CIUFFI, K. J., CALEFI, P. S., NASSAR, E. J. Influência do Tempo de Adição do Acóxido PTES na Preparação de Híbridos Orgânico-Inorgânicos In: 16º Encontro da SBQ - regional/ Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2007, Franca - SP. **Livro de resumos do 16º Encontro da SBQ - regional/ Interior Paulista Waldemar Saffioti.** , 2007.

16. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CESTARI, A., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., PEREIRA, P. F. S. Influência do Tempo de Adição do Alcóxido MPTS na Preparação de Nanopartículas de Sílica Esférica In: 30º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia - SP. **Livro de resumos da 30º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2007.

17. AVILA, L. R., CESTARI, A., CALEFI, P. S., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., PEREIRA, P. F. S., CIUFFI, K. J Organic-Inorganic Hybrid Glasses Modified with Phosphate Ions In: IV International Symposium on Non-Crystalline Solids, 2007, Aracaju - SE. **Livro de resumos do IV International Symposium on Non-Crystalline Solids.** , 2007.

18. NASSOR, E. C. O., AVILA, L. R., PEREIRA, P. F. S., CESTARI, A., CALEFI, P. S., MELLO, C., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J Preparação de Nanopartículas Esféricas de Sílica com Diferentes Tamanhos Através do Método de Stober In: 16º Encontro da SBQ - regional/ Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2007, Franca - SP. **Livro de resumos do 16º Encontro da SBQ - regional/ Interior Paulista Waldemar Saffioti.** , 2007.

19. PEREIRA, P. F. S., MATOS, M.G., AVILA, L. R., NASSOR, E. C. O., CIUFFI, K. J., CALEFI, P. S., NASSAR, E. J. Preparação de Óxido Misto Y-Al Dopado com Eu III Através de Reação no Estado Sólido In: 16º Encontro da SBQ - regional/ Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2007, Franca - SP. **Livro de resumos do 16º Encontro da SBQ - regional/ Interior Paulista Waldemar Saffioti.**, 2007.

20. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CESTARI, A., CIUFFI, K. J., LIMA, O. J., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., RICCI, G., PEREIRA, P. F. S., MELLO, C. Preparação de Precursores de Cimento Odontológico e Substituto Ósseo pelo Método Sol Gel Não-Hidrolítico In: 30º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia - SP. **Livro de resumos da 30º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2007.

21. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CESTARI, A., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., PEREIRA, P. F. S., MELLO, C. Preparation of Spherical Hybrid Silica Nanoparticles with Different Size, Using Sol Gel Methodology In: IV International Symposium on Non-Crystalline Solids, 2007, Aracaju - SE. **Livro de resumos IV International Symposium on Non-Crystalline Solids.** , 2007.

22. BANDEIRA, L., Miranda, K., AVILA, L. R., CESTARI, A., CIUFFI, K. J., CALEFI,

P. S., Salvado, I. M., Fernandes, M. H. V. Sílica Funcionalizada para Bioaplicação Caracterizada por Difração de Raio X In: 16º Encontro da SBQ - regional/ Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2007, Franca - SP. **Livro de resumos do 16º Encontro da SBQ - regional/ Interior Paulista Waldemar Saffioti.** , 2007.

23. AVILA, L. R., BANDEIRA, L., CALEFI, P. S., CESTARI, A., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., Salvado, I. M., Fernandes, M. H. V. Silicon Oxide Obtained by Sol Gel Process For Use as Biomaterials In: XIII Conference of Sociedade Portuguesa de Materiais, 2007, Porto. **Livro de resumos da XIII Conference of Sociedade Portuguesa de Materiais.** , 2007.

24. AVILA, L. R., BANDEIRA, L., CESTARI, A., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., Salvado, I. M., Fernandes, M. H. V. Substituintes Ósseos Bioativos Obtidos pelo Método Sol Gel In: 30º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia - SP. **Livro de resumos da 30º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2007.

25. AVILA, L. R., CESTARI, A., NASSOR, E. C. O., NASSAR, E. J., CIUFFI, K. J., CALEFI, P. S., PEREIRA, P. F. S. Efeito da Temperatura na Preparação de Híbridos Obtidos Via Sol Gel In: 1º Encontro Regional de Materiais, 2006, Franca - SP. **Livro de resumos do 1º Encontro Regional de Materiais.** , 2006.

26. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., PEREIRA, P. F. S., OLIVEIRA, R. R. Funcionalização de Cargas (SiO₂) com Grupos Alcóxidos para Fins na Indústria de Borracha In: 1º Encontro Regional de Materiais, 2006, Franca - SP. **Livro de resumos do 1º Encontro Regional de Materiais.** , 2006.

27. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O. Hybrid Silica Modified by Methacrylate Groups and Used as Filler in Resin In: Brazilian MRS Meeting 2006 - V Encontro da SBPMat Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2006, Florianópolis - SC. **Livro de resumos do Brazilian MRS Meeting 2006 - IV Encontro da SBPMat Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.** , 2006.

28. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., CESTARI, A., RICCI, G., PEREIRA, P. F. S. Incorporação do Íon Tm III em Matriz de Óxido Misto de Ítrio-Alumínio In: 29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia - SP. **Livro de resumos da 29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2006.

29. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CESTARI, A., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., MARCAL, L. Incorporation of Gd³⁺ Codoped with Tm³⁺ in an Aluminum-Yttrium oxide Matrix In: Brazilian MRS Meeting 2006 - V Encontro da SBPMat Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2006, Florianópolis - SC. **Livro de resumos do Brazilian MRS Meeting 2006 - V Encontro da SBPMat Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.** , 2006.

30. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., PEREIRA, P. F. S., CESTARI, A. Incorporation of Phenyltriethoxysilane in Silica Obtained by Sol Gel Route In: Brazilian MRS Meeting 2006 - IV Encontro da

SBPMat Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2006, Florianópolis - SC. **Livro de resumos do V Brazilian MRS Meeting.** , 2006.

31. AVILA, L. R., CAETANO, B. L., CALEFI, P. S., CESTARI, A., CIUFFI, K. J., MOLINA, E. F., NASSAR, E. J., PEREIRA, P. F. S., ROCHA, L. A., LIMA, O. Preparação e Caracterização de Calcio-Fluoroaluminossilicatos pela Rota Sol Gel Não-Hidrolítica In: 29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Aguas de Lindoia - SP. **Livro de resumos da 29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2006.

32. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., PEREIRA, P. F. S., MELLO, C. Sílica Híbrida Modificada por Grupos Metacrilato In: 29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Aguas de Lindoia - SP. **Livro de resumos da 29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2006.

33. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., PEREIRA, P. F. S., CESTARI, A. Sílica Híbrida Modificada por Grupos Metacrilato para Uso com Cargas em Resinas In: 1º Encontro Regional de Materiais, 2006, Franca - SP. **Livro de resumos do 1º Encontro Regional de Materiais.** , 2006.

34. AVILA, L. R., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., MELLO, C., PEREIRA, P. F. S., NASSOR, E. C. O., CESTARI, A., BANDEIRA, L. Sílica Modificada com Feniltrietoxissilano (PTES) pelo Método Sol Gel In: 4º Encontro de Iniciação Científica e de Professores Pesquisadores, 2006, Franca - SP. **Livro de Resumos do 4º Encontro de Iniciação Científica e de Professores Pesquisadores.** , 2006.

35. AVILA, L. R., CESTARI, A., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., PEREIRA, P. F. S., MELLO, C., BANDEIRA, L. Sílica Modificada com Feniltrietoxissilano (PTES) pelo Método Sol Gel In: 29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Aguas de Lindoia - SP. **Livro de resumos da 29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2006.

36. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., BORGES, L. C. G., SOUZA, L. R. F. Síntese de Aluminato de Gadolínio de Cálcio Via Sol Gel Não-Hidrolítica In: 1º Encontro Regional de Materiais, 2006, Franca - SP. **Livro de resumos do 1º Encontro Regional de Materiais.** , 2006.

37. AVILA, L. R., CESTARI, A., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., CALEFI, P. S., NASSOR, E. C. O., PEREIRA, P. F. S. Síntese de Cálcio Fluoroaluminossilicato pela Rota Sol Gel Não-Hidrolítica In: 1º Encontro Regional de Materiais, 2006, Franca. **Livro de resumos do 1º Encontro Regional de Materiais.** , 2006.

38. AVILA, L. R., BANDEIRA, L., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., MELLO, C. Sínteses do Óxido de Sílica Modificada com Cálcio e Fosfato para Bioaplicações In: 1º Encontro Regional de Materiais, 2006, Franca - SP. **Livro de resumos do 1º Encontro Regional de Materiais.** , 2006.

39. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., CESTARI, A., PEREIRA, P. F. S. Synthesis of Calcium Fluoroaluminosilicate by a Non-Hydrolytic

Sol Gel Route In: Brazilian MRS Meeting 2006 - V Encontro da SBPMat Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2006, Florianópolis - SC. **Livros de resumos do Brazilian MRS Meeting 2006 - IV Encontro da SBPMat Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.** , 2006.

40. AVILA, L. R., CAETANO, B. L., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., MOLINA, E. F., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., PEREIRA, P. F. S., ROCHA, L. A., ROCHA, R. A., Rocha, N. A. Termogravimetria no Estudo de Híbridos Obtidos Via Sol Gel In: V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2006, Poços de Caldas - MG. **Livro de resumos do V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria.** , 2006.

41. AVILA, L. R., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J.
Efeito da Temperatura na Preparação da Sílica Funcionalizada com Grupos Fenilas In: 28º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas - MG. **Livro de resumos da 28º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2005.

42. AVILA, L. R., CIUFFI, K. J., CESTARI, A., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., PEREIRA, P. F. S. Heat Time Effect in the Synthesis of YAG by Non-Hydrolytic Sol Gel Route In: Brazilian MRS Meeting 2005 - IV Encontro da SBPMat Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2005, Recife - PE. **Journal of Materials Science e Livro de resumos do Brazilian MRS Meeting 2005 - IV Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.** , 2005.

43. AVILA, L. R., CALEFI, P. S., LUZ, L. M., NASSAR, E. J., NASSOR, E. C. O., PEREIRA, P. F. S., CIUFFI, K. J. Organofunctional Silica Obtained by Sol Gel Process: Spherical Particles In: Brazilian MRS Meeting 2005 - IV Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2005, Recife - PE. **Livro de resumos do Brazilian MRS Meeting 2005 - IV Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.** , 2005.

44. AVILA, L. R., NASSAR, E. J., CIUFFI, K. J., CESTARI, A., ROCHA, L. A., GOMES, A. C. P., NASSOR, E. C. O. Al-Si Matrix Prepared Non-Hydrolytic Sol Gel Route Used in Ionomer Glass In: Brazilian MRS Meeting 2004 - III Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2004, Foz do Iguaçu - PR.
Livro de resumos do Brazilian MRS Meeting 2004 - III Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais. , 2004.

45. AVILA, L. R., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J. Obtenção de Óxido de Silício Modificado a partir de Alcóxidos Organo-Funcionalizados pelo Método Sol-Gel In: 27º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador - BA. **Livro de resumos da 27º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2004.

46. AVILA, L. R., LUZ, L. M., NASSAR, E. J., CIUFFI, K. J., NASSOR, E. C. O. Preparação de Cargas Utilizadas em Resinas Odontológicas a partir do Processo Sol Gel In: 27º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador - BA. **Livro de resumos da 27º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2004.

47. AVILA, L. R., MELLO, C., NASSAR, E. J., CIUFFI, K. J., LIMA, O. J., CARLOS, L. A. M., PEREIRA, P. F. S. Óxido Misto de Ítrio e Alumínio Obtidos pela Metodologia Sol Gel Não-Hidrolítica In: 26º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas - MG. **Livro de resumos da 26º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2003.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)