



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Síntese e estudo espectroscópico de aerogéis baseados em compósitos de alumina e sílica dopados com íons Eu^{3+} .”

Fernando Aranha Azzini da Fonseca

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2019



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Síntese e estudo espectroscópico de aerogéis baseados em compósitos de alumina e sílica dopados com íons Eu^{3+} .”

Fernando Aranha Azzini da Fonseca

Orientador: Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut

Co-orientador: Prof. Dr. Édison Pecoraro

VERSÃO CORRIGIDA

(Versão original se encontra disponível na Unidade que aloja o Programa)

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Da Fonseca, Fernando Aranha Azzini

“Síntese e estudo espectroscópico de aerogéis baseados em compósitos de alumina e sílica dopados com íons Eu^{3+} .” Ribeirão Preto, 2019.

134 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química

Orientador: Caiut, José Maurício Almeida

1. Boehmita. 2. Metodologia sol-gel. 3. Íons Lantanídeos

Da Fonseca, F.A.A. **Síntese e estudo espectroscópico de aerogéis baseados em compósitos de alumina e sílica dopados com íons Eu³⁺**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP, Ribeirão Preto, 2019.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr.: Hernane da Silva Barud Instituição: UNIARA
Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr.: Celso Molina Instituição: UNIFESP
Julgamento: _____ Assinatura: _____

Dra.: Karmel de Oliveira Lima Instituição: FFCLRP-USP/RP
Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr.: José Mauricio Almeida Caiut Instituição: FFCLRP-USP/RP
Julgamento: _____ Assinatura: _____

Dedico esse trabalho a minha família, meus pais Marcos e Julianita, e minha irmã Mariana, por todo amor, carinho e incentivo ao meu desenvolvimento. Vocês são a base de tudo!

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por toda a paz, força, saúde e calma nos momentos em que estive aflito. Quando achei que não seria capaz, tu me deu forças para continuar, mostrando que eu podia muito mais do que imaginava.

Agradeço minha família toda, meus pais Marcos e Julianita, e minha irmã Mariana, por toda a força, compreensão e incentivo a buscar os meus sonhos, por mais difíceis que eles possam parecer. Por entenderem as frequentes ausências, a cara de poucos amigos, e por jamais medirem esforços para que eu pudesse alcançar meus objetivos. Esse trabalho também é de vocês.

Ao grande Orientador Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut, por me apresentar a química do sol-gel, por me acolher em seu grupo de pesquisa, pelas ótimas aulas que eu pude assistir, mostrando a beleza do conhecimento envolvido em cada tema. Por aceitar me orientar com todo o desafio de eu possuir uma dupla jornada. A você Professor, muito obrigado por toda ajuda, incentivo e cobranças.

Agradecimento mais que especial ao Prof. Dr. Édison Pecoraro e ao Laboratório de materiais Fotônicos do IQ-UNESP Araraquara, por todo acolhimento na ajuda de síntese dos géis, pelas ótimas conversas dos mais diferentes temas, e pelos conselhos e direcionamentos na condução deste trabalho.

Agradeço a minha namorada e companheira Ana Carolina, por toda o companheirismo, paciência, ajuda, amor e incentivo no desenvolvimento deste trabalho. Juntos, percebi que somos mais forte.

Ao amigo André Riul, por me chamar para fazer parte do grupo NANOLUM, e pelas resenhas dos mais diferentes temas. Como diria: “Fi, o negócio é estuda”.

Aos membros do grupo de pesquisa NANOLUM, Roberta, Eloísa, Douglas, João, Euzane, Luan e Francisco, pela amizade, ajuda, pelos cafés, pelos bolos e diálogos que permitem a harmonia em nosso grupo.

Aos professores que pude ter contato na Graduação, e que marcaram pelo jeito distinto de ministrar suas aulas e cativar os alunos na busca pelo conhecimento, em especial Prof^a. Rogéria, Prof. Luiz Alberto (Beto), Prof. Ricardo Vessecchi, Prof. Elmir, Prof. Caiut e Prof^o. Yassuko.

Aos ilustríssimos amigos de graduação, Rafael Antonio (Rafaelzona), Luiz Fernando (Lui) e Fábio Nery (o famoso Yin Yang), por todas as vivências que tivemos

desde o primeiro ano de graduação, dos bares, os famosos “churrascos da química” e suas histórias, as festas na casa do sumido Danilo, que nunca acabavam bem, a todos as inúmeras histórias que tivemos juntos. Vocês são muito especiais!

Aos amigos Matheus Bigatão e Arnaldinho (o cara de Baddy Bassitt), pela grande amizade construída na época de Pensionato Paris, ou para os que não conheciam, a “República Paris”.

Aos amigos da República Goteira de Araraquara, que permitiram minha instalação a cada período de férias para desenvolver esse trabalho, o meu muito obrigado pela amizade construída.

Aos membros do grupo de Pesquisa MATERLUMEN, em especial Luiz Fernando e Mateus, por me ajudarem sempre que precisei. A vocês, meu muito obrigado.

Ao Prof. Lucas Rocha, do grupo Sol-Gel da UNIFRAN, pelo acolhimento nas vezes que estive em Franca realizando análises.

Aos técnicos Rodrigo (MEV) e Ivana, por toda gentileza e solicitude sempre que precisei, até da paciência em me explicar as mais diferentes coisas que eu perguntasse a respeito das análises que realizavam.

Ao Prof. Dr. José Carlos Toledo Júnior, meu primeiro orientador, que me ensinou muito no período que estive em seu laboratório de pesquisa.

A todos que de maneira direta ou indireta, fizeram parte do meu processo de formação, de aluno a ser humano, alguma contribuição vocês deixaram a mim.

A FAPESP pelo financiamento dos projetos de pesquisa do laboratório

“Insanidade é continuar fazendo sempre a
mesma coisa e esperar resultados diferentes”

Frase atribuída a Albert Einstein

Resumo

Da Fonseca, F.A.A. Síntese e estudo espectroscópico de aerogéis baseados em compósitos de alumina e sílica dopados com íons Eu^{3+} . 2019. Dissertação de Mestrado Química – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP, Ribeirão Preto, 2019.

A síntese de materiais na fase sólida com elevada área superficial, porosidade e baixa densidade, via extração controlada do solvente presente na rede de um gel úmido, gera uma matriz com características únicas, os aerogéis (*air + gel*). Descoberto por S.S. Kistler em 1931, o qual realizou a extração da fase líquida de géis de diferentes composições sem o apreciável encolhimento do material e danos a rede tridimensional do mesmo. Nesta dissertação foram obtidos sistemas compósitos de sílica e alumina, a partir de precursor boehmita (AlOOH) dopada com íon Eu^{3+} e alcoxido de silício. A base desse estudo foi o trabalho do Professor Nakanishi, que propôs a síntese de aerogel de boehmita a partir do precursor sólido de boehmita nanofibrilar; desta forma, o precursor de boehmita também foi preparado por pirólise de aerossol. A dispersão deste oxi-hidróxido de alumina em água formou uma suspensão estável de nanopartículas, que foi utilizada como precursor na síntese dos aerogéis. Em adição, diferentes condições para hidrólise e condensação do gel foram testadas, visando obter um gel com resistência mecânica necessária ao processo de secagem supercrítica em atmosfera de CO_2 . Para compreender qual o papel da estrutura do aerogel nas propriedades espectroscópicas do íon Eu^{3+} foram obtidos, além do aerogéis, xerogéis para as diferentes proporções sílica/alumina. A caracterização realizada permitiu analisar as variações de estruturas e composição nas propriedades espectroscópicas do íon Eu^{3+} imerso nesses compósitos. Os resultados confirmaram como fundamental a presença da sílica para obtenção de uma estrutura tridimensional, pois na boehmita a interação entre as nanofibrilas são forças fracas, o que leva a formação de um material particulado ao final do processo de secagem supercrítica. O íon Eu^{3+} apresentou tanto nos aerogéis, como nos xerogéis, perfil espectroscópico em uma matriz vítrea, o que foi condizente à fase da alumina de transição observada via difração de raios X. As amostras de xerogéis e aerogéis apresentaram elevada área superficial, contudo, a porosidade do aerogel foi um fator determinante na supressão de luminescência dos íons Eu^{3+} , sendo o espectro de emissão somente observado para amostra com maior teor de alumina, após tratamento térmico à 600°C . Os resultados apresentados nessa dissertação de mestrado serão a base para futuros estudos no grupo de

pesquisa NanoLum, bem como, à outros grupos, pois apresentou de forma sistemática o estudo estrutural e condições de síntese de diferentes proporções Al:Si na obtenção do sol, do gel, do xerogel e do aerogel.

Abstract

Da Fonseca, F.A.A. Synthesis and spectroscopic study of aerogels based on alumina and silica composites doped with Eu^{3+} . 2019. Dissertação de Mestrado Química – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP, Ribeirão Preto, 2019.

The synthesis of solid material with high superficial area, porosity and low density, by controlled evaporation of solvent from gel network, carried out a matrix with singular characteristics, the aerogels (air + gel). Discovered by S.S. Kistler (1931), he has extracted the liquid phase from gels with different compositions without decrease size and damage to tridimensional network. In this work were carried out alumina and silica composite from boehmite (AlOOH) doped Eu^{3+} ions and silicon alkoxide as precursor. The groundwork was the studies on the synthesis of boehmite aerogel from nanowhiskers solid as precursor developed by professor Nakanishi. So, herein the boehmite precursor was obtained by spray pyrolysis. The oxide hydroxide dispersion on water is stable suspension of nanoparticles, and it was used as precursor reagent to prepare the aerogels. In addition, different conditions of hydrolysis and condensation were studied looking for a gel with mechanical property required to supercritical drying process on CO_2 atmosphere. To understand the aerogel structure dependence in the spectroscopic properties of the Eu^{3+} ion, were obtained, in addition to aerogels, xerogels for different silica / alumina ratio. The characterization showed the dependence of structures and composition in the spectroscopic properties of Eu^{3+} ion immersed in these composites. The results confirmed as important the presence of silica to obtain the tridimensional structure, whereas the boehmite presented a low interaction between its nanowhiskers, as consequence, a particulate material was obtained by supercritical drying. The Eu^{3+} ion presented a spectroscopy behavior typical of a vitreous matrix, and it was in agreement with the transition alumina phase, as determined by X ray diffraction. The samples of xerogels and aerogels showed high superficial area, however, the aerogel porosity was a critical factor to the Eu^{3+} ion emission quenching. The emission spectra were observed only for aerogel after thermal treatment at 600°C . The results presented on this work will be the groundwork for future studies on the NanoLum group and, as well as, other groups, because it presented a systematic study of structural and synthesis conditions to different Al:Si ratio to obtain the sol, the gel, the xerogel and the aerogel material.

Lista de figuras

Figura 1: Esquema ilustrativo da representação da formação da rede do gel para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b).

Figura 2: Ilustração do processo sol-gel e os diferentes tipos de materiais que podem ser obtido pela técnica.

Figura 3: *Banners* de apresentação do material comercializado pela Monsanto *Chemical Company*.

Figura 4: Formatos e algumas das aplicações destinadas aos aerogéis.

Figura 5: Ilustração da classificação para os aerogéis envolvendo a composição química do material final.

Figura 6: Esquema da reação de abertura do anel do epóxido (óxido de propileno) em meio ácido.

Figura 7: Esquema ilustrativo dos procedimentos através do processo sol-gel para a obtenção de aerogéis e xerogéis.

Figura 8: Temperatura e pressão crítica de alguns solventes utilizados no processo de extração via fluído supercrítico.

Figura 9: Esquema ilustrativo da tensão capilar criada pelo menisco pela interface líquido-gás no processo de secagem convencional dos géis.

Figura 10: Em I, fotografias dos aerogéis secos em pressão ambiente em ciclos de compressão e descompressão; em II, o esquema ilustrando a modificação da superfície dos poros através dos grupamentos metil, compressão e o efeito “*springback*”.

Figura 11: Funções de distribuição radial do átomo de hidrogênio para os orbitais 4f, 5s e 6p para o íon Eu^{3+} .

Figura 12: Representação esquemática e ordem da magnitude dos efeitos de interações intra-atômica e de campo cristalino agindo sobre uma configuração 4f⁶ do íon Eu^{3+} .

Figura 13: Diagrama de níveis de energia dos íon Ln^{3+} na matriz LaF_3 .

Figura 14: ilustração dos processos de formação de partículas por pirólise de aerossol.

Figura 15: Representação esquemática do sistema de pirólise de aerossol

Figura 16: representação do processo de conversão gás-sólido.

Figura 17: imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra sintetizada a 700°C, apresentando arranjo hexagonal e poros cilíndricos organizados.

Figura 18: MEV das nanopartículas porosas a base de carbono a partir de diferentes sais orgânicos como precursores.

Figura 19: esquema do equipamento utilizado para a obtenção de filmes finos.

Figura 20: Imagens dos géis imersos em etanol obtidos no item 3.6.3, géis de composição Si/Al apresentando 100, 95, 90, 85, 10, 5 e 0% TEOS (A, B, C, D, E, F, G, respectivamente).

Figura 21: Autoclave supercrítica utilizada na síntese de aerogéis.

Figura 22: Fluxograma ilustrando as principais etapas na obtenção dos precursores, géis, aerogéis e xerogéis.

Figura 23: Difratoograma de raios X para as amostras obtidas por pirólise de aerossol (i) SP_AIOOH-Eu e (ii) SP_AIOOH.

Figura 24: Difratoogramas de raios X das amostras SP_AIOOH-Eu, (i) sem tratamento térmico e (ii) tratada termicamente a 600°C/4,0 horas.

Figura 25: Curva de TG e DSC realizada em fluxo de ar atmosférico para a amostra SP_AIOOH

Figura 26: Espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras (i) SP_AIOOH; e (ii) SP_AIOOH tratada termicamente a 600°C / 4 horas.

Figura 27: Microfotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra SP_AIOOH.

Figura 28: Distribuição de diâmetros das partículas de AIOOH utilizando o software de processamento de imagens IMAGEJ, a partir da análises de figuras de MEV.

Figura 29: Distribuição dos diâmetros hidrodinâmico para amostra SP_AIOOH redispersa em água (pH=7,0).

Figura 30: Ilustração da estrutura octaédrica da boehmita, com os átomos de alumínio no centro, e os átomos de oxigênio nas pontas do octaedro, e como as lamelas podem se organizar.

Figura 31: Espectros de excitação, a temperatura ambiente, para a amostra SP_AIOOH-Eu, (i) sem tratamento térmico e (ii) tratada termicamente a 600°C/4 horas, em ambos os espectros foi monitorada a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Figura 32: Espectros de emissão para a amostra SP_AIOOH-Eu, (i) sem tratamento térmico e (ii) tratada termicamente a 600°C/4 horas, os espectros foram obtidos excitando nas bandas relativas a transferência de carga, a transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ e a transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$, todos a temperatura ambiente.

Figura 33: Difratoogramas de raios X em pó para as amostras de xerogéis (I) antes e (II) após tratamento térmico, as proporções estão descritas nos difratogramas.

Figura 34: Difratoograma de raios X para as amostras (i) Xero 50Si50Al e (ii) Xero 50Si50Al-TT, ambos dopados com 2% de íons Eu^{3+} .

Figura 35: Espectros vibracionais na região do infravermelho para os xerogéis (i) antes e (ii) após tratamento térmico, de composição 100 (I), 95 (II), 90 (III) e 85% (IV) de TEOS, em pastilha de KBr.

Figura 36: Espectros vibracionais da região do infravermelho para as amostras de xerogéis de composição 50% de cada matriz, (i) não tratado termicamente e (ii) tratado.

Figura 37: Curva TG e DSC para a amostra Xero 50Si50Al dopada com 2% de íons Eu^{3+} , nas condições de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1000°C , em atmosfera de O_2 .

Figura 38: Microfotografia (MEV-FEG) da amostra (A,B) Xero 90Si10Al e (C,D) Xero 90Si10Al-TT.

Figura 39: Microfotografia (MEV-FEG) da amostra (i) Xero 85Si15Al e (ii) Xero 85Si15Al-TT.

Figura 40: Microfotografias (MET) das amostras de xerogéis Xero 50Si50Al (i,ii e iii) e Xero 50Si50Al-TT (iv,v e vi).

Figura 41: (i) Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio e (ii) distribuição do tamanho de poros para a amostra de xerogel xero85Si:15Al-TT.

Figura 42: Espectros de excitação para os xerogéis dopados com Eu^{3+} , monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. A disposição dos espectros correspondem as seguintes amostras (ia) Xero 100Si0Al, (ib) Xero 95Si5Al, (ic) Xero 90Si10Al, (id) Xero 85Si15Al e (iia) Xero 100Si0Al-TT, (iib) Xero 95Si5Al-TT, (iic) Xero 90Si10Al-TT, (iid) Xero 85Si15Al-TT.

Figura 43: Espectros de emissão para o íon Eu^{3+} nos xerogéis excitando em comprimentos de onda distintos 265 (I, III) e 392 (II, IV). A disposição dos espectros correspondem as seguintes amostras (Ia, IIa) Xero 100Si0Al, (Ib, IIb) Xero 95Si5Al, (Ic, IIc) Xero 90Si10Al, (Id, IId) Xero 85Si15Al e (IIIa, IVa) Xero 100Si0Al-TT, (IIIb, IVb) Xero 95Si5Al-TT, (IIIc, IVc) Xero 90Si10Al-TT, (IIId, IVd) Xero 85Si15Al-TT.

Figura 44: (i, iii) Espectros de excitação, monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e (ii, iv) espectros de emissão para o íon Eu^{3+} nos xerogéis excitando em comprimentos de onda distintos 265 e 394 nm, para as amostras (i, ii) Xero 50Si50Al e (iii, iv) Xero 50Si50Al-TT.

Figura 45: Imagem do gel puro de boehmita obtido a partir do uso de 5% de HMT massa/volume, (esquerda) notar a fluidez do material na cubeta e (direita) imerso em etanol.

Figura 46: Imagem do gel puro de boehmita (i) imerso em fluido supercrítico e (ii) fragmentado após deixar a autoclave.

Figura 47: Difratoogramas de raios X dos aerogéis (i) Aero 0Si100Al e (ii) Aero 0Si100Al-TT.

Figura 48: Microfotografias obtidas via MEV dos aerogéis (A, B) Aero 0Si100Al e (C) Aero 0Si100Al-TT.

Figura 49: Imagens via TEM dos aerogéis (A) Aero 0Si100Al e (B) Aero 0Si100Al-TT.

Figura 50: Fotografia (i) do gel úmido antes do processo de secagem em autoclave, em (ii) o aerogel após secagem em fluido supercrítico.

Figura 51: Difratoogramas de raios X em pó para as amostras de Aerogéis (i) antes e (ii) após tratamento térmico, as proporções estão descritas nos difratogramas.

Figura 52: Difratoogramas de raios X em pó para as amostras (i) Aero 85Si15Al e (ii) Aero 85Si15Al-TT.

Figura 53: Difratoogramas de raios X em pó para as amostras (i) Aero 50Si50Al (ii) Aero 50Si50Al-TT e (iii) Xero 50Si50Al.

Figura 54: Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para as amostras (Ai) Aero 100Si0Al, (Bi) Aero 95Si5Al, (Ci) Aero 90Si10Al, (Di) Aero 85Si15Al, (Aii) Aero 100Si0Al-TT, (Bii) Aero 95Si5Al-TT, (Cii) Aero 90Si10Al-TT e (Dii) Aero 85Si15Al-TT.

Figura 55: Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para a amostra (i) Aero50Si50Al e (ii) Aero50Si50Al-TT.

Figura 56: Curva TG e DSC para a amostra Aero 50Si50Al dopada com 2% de íons Eu^{3+} , nas condições de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1000°C , em atmosfera de O_2 .

Figura 57: Microfotografias (MEV_FEG) da amostra Aero90Si10Al.

Figura 58: Microfotografias (MEV_FEG) da amostra Aero90Si10Al-TT.

Figura 59: Microfotografias (MEV_FEG) das amostras Aero85Si15Al (A, B e C) e Aero85Si15Al-TT (D e E).

Figura 60: Imagens via TEM da amostra Aero50Si50Al.

Figura 61: Imagens via TEM da amostra Aero50Si50Al-TT.

Figura 62: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio (i) e distribuição do tamanho de poros (ii) para a amostra de aerogel aero85Si:15Al-TT.

Figura 63: Espectros de excitação para os aerogéis dopados com Eu^{3+} , monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. A disposição dos espectros correspondem as seguintes amostras (ia) Aero 100Si0Al, (ib) Aero 95Si5Al, (ic) Aero 90Si10Al, (id) Aero 85Si15Al e (ia) Aero

100Si0Al-TT, (iib) Aero 95Si5Al-TT, (iic) Aero 90Si10Al-TT, (iid) Aero 85Si15Al-TT, (iiia) Aero50Si50Al e (iiib) Aero50Si50Al-TT.

Figura 64: Espectros de emissão para o íon Eu^{3+} nos aerogéis excitando em comprimentos de onda distintos 265 (i, iii) e 392 (ii, iv). A disposição dos espectros correspondem as seguintes amostras (i-a, ii-a) Aero 100Si0Al, (i-b, ii-b) Aero 95Si5Al, (i-c, ii-c) Aero 90Si10Al, (i-d, ii-d) Aero 85Si15Al e (iii-a, iv-a) Aero 100Si0Al-TT, (iii-b, iv-b) Aero 95Si5Al-TT, (iii-c, iv-c) Aero 90Si10Al-TT, (iii-d, iv-d) Aero 85Si15Al-TT.

Figura 65: Espectros de emissão ($\lambda = 265, 393$ e 464 nm) para as amostras de aerogel Aero 50Si:50Al não tratado termicamente (i e ii) e tratado termicamente (iii e iv).

Lista de tabelas

Tabela 1: Proporções (% , massa/massa) AlOOH e HMT utilizadas na síntese dos géis de boehmita puros

Tabela 2: Proporções (% , mol/mol) de TEOS e AlOOH utilizadas na síntese dos géis compósitos

Tabela 3: Géis sintetizados e as respectivas proporções (mol/mol) das matrizes de silício e boehmita dopada no sistema

Tabela 4: Diferentes proporções do géis utilizados e o tempo de secagem em fluído supercrítico

Tabela 5: Tempo de vida médio (ms) do íon Eu^{3+} no estado excitado monitorando transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, obtido experimentalmente através do método do máximo de I_0/e

Tabela 6: Tempo de vida médio (ms) do íon Eu^{3+} no estado excitado monitorando transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, para as amostras de Xerogéis e para comparação o precursor de Boehmita, valores obtidos experimentalmente através do método do máximo de I_0/e

Tabela 7: Tempo de vida médio (ms) do íon Eu^{3+} no estado excitado monitorando transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, para as amostras de Aerogéis e para comparação o precursor de Boehmita, valores obtidos experimentalmente através do método do máximo de I_0/e

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

SP: Spray pirólise

Aero: Aerogel

Xero: Xerogel

TG: Termogravimetria

DTG: Análise térmica derivativa

TEOS: Tetraetilortosilicato

BET: Método de quantificação Brunauer-Emmett-Teller

BJH: Método de quantificação Barrett-Joyner-Halenda

FTIR: Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MET/TEM: Microscopia eletrônica de transmissão

MEV_FEG: Microscopia eletrônica de alta resolução

γ : Fase gamma

TT: Tratado termicamente

BTC: Banda de transferência de carga

IUPAC: *Internacional Union Pure and Applied Chemistry*

Sumário

1. Introdução	16
1.1 Síntese sol-gel	17
1.1.1 Aerogéis	22
1.2 Íons lantanídeos	33
1.3 Processo de Pirólise de aerossol (<i>Spray</i> pirólise)	38
2. Objetivos	46
2.1. Objetivos gerais	46
2.2. Objetivos específicos	46
3. Materiais e métodos	47
3.1 Síntese da solução aquosa de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	47
3.2 Síntese do <i>sol</i> de boehmita	47
3.3 Síntese do Sol de boehmita dopada com 2% de Eu^{3+} (mol/mol $\text{Eu}^{3+}/\text{Al}^{3+}$)	48
3.4 Síntese do <i>sol</i> do precursor de sílica	48
3.5 Obtenção de partículas de boehmita via pirólise de aerossol	48
3.6.1 Géis de Boehmita	49
3.6.2 Géis híbridos de sílica e boehmita sem dopagem	50
3.6.3 Géis híbridos de sílica e boehmita dopados	51
3.7 Obtenção dos Aerogéis	52
3.8 Obtenção dos xerogéis	55
3.9 Técnicas de Análise	56
3.9.1. Difração de raios X	56
3.9.2. Análise de fotoluminescência	56
3.9.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV e MEV-FEG).	56
3.9.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).	57
3.9.5. Análise térmica	57
3.9.6. Adsorção e dessorção de N_2	57
4. Resultados e discussão	58
4.1 Boehmita obtida por pirólise de aerossol	58
4.1.1 Difração de raios X	58
4.1.2. Análise térmica da $\gamma\text{-AlOOH}$	60
4.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	61
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	62

4.1.5 Espectros de Luminescência e Análise do tempo de vida para o nível 5D_0 para o íon Eu^{3+}	65
4.2 Xerogéis dopados com Eu^{3+}	68
4.2.1. Difração de raios X	68
4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho	69
4.2.3 Análise térmica para os xerogéis de composição 50%	72
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura de alta-resolução (MEV-FEG) e transmissão (MET)	73
4.2.5. Análise da área superficial e volume de poros para os xerogéis	77
4.2.6. Análise de fotoluminescência dos xerogéis dopados com Eu^{3+}	78
4.3 Aerogéis de alumina	84
4.3.1 Aerogel de alumina	84
4.3.2. Difração de raios X para a amostra de aerogel puro de boehmita	86
4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os aerogéis de $AlOOH$ puro	87
4.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão	88
4.4. Aerogéis de matriz híbrida dopados com Eu^{3+}	90
4.4.1. Processo de secagem via fluido supercrítico	90
4.4.2. Difração de raios X para os aerogéis híbridos dopados com Eu^{3+}	91
4.4.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para os aerogéis híbridos	93
4.4.4 Análise térmica diferencial (DTA) para os aerogéis de composição 50%	96
4.4.5. Microscopia eletrônica de varredura de alta-resolução (MEV-FEG) para os aerogéis	97
4.4.6. Microscopia eletrônica de transmissão para a amostra de composição 50%	100
4.4.7. Análise da área superficial e volume de poros para os aerogéis	101
4.4.8. Fotoluminescência e tempo de vida no estado excitado para as amostras de aerogéis	103
5. Conclusões	108
6. Referências bibliográficas	110
7. Apêndice.....	118

1. Introdução

Este trabalho foi dedicado a caracterização e estudo espectroscópico de aerogéis e xerogéis dopados com íon Eu^{3+} para avaliação estrutural destas duas classes de materiais, e os resultados aqui apresentados poderão ser a base para futuras aplicações. Os aerogéis são materiais com elevada área superficial e baixa densidade relativa, e tem como propriedades secundárias a elevada resistência térmica e a alto grau de porosidade, consequência do processo de secagem, tornando esta classe de materiais muito atrativa para diferentes aplicações, desde isolantes térmicos residências a painéis coletores de poeira espacial.

Muitos dos trabalhos que apresentam o termo aerogel trazem como conteúdo alterações da rota sol-gel para controle das reações de hidrólise e condensação, refletindo na alteração do tamanho de poros e no controle da área superficial adquirida pelo material; ou também alterações da rota sol-gel para ganhar ou aperfeiçoar propriedades presentes no material, como torná-lo hidrofóbico, aumentar a resistência térmica, fazer com que absorva determinado solvente ou gás, criando um sensor, ou mesmo o uso de uma nova rota sol-gel, com precursores e agente gelificante distinto dos mais comumente utilizados, até a utilização de processos de secagem distintos ao mais tradicional, que é a extração do solvente via fluido supercrítico.

A abordagem do trabalho buscou a síntese dos aerogéis e xerogéis compósitos de sílica e alumina dopados com íon Eu^{3+} , partindo do tri-*sec*-butóxido de alumínio, o qual foi dopado com 2% de Eu^{3+} e levado ao sistema de pirólise de aerossol, para a obtenção do material precursor seco $\gamma\text{-AlOOH:2\% Eu}^{3+}$ (boehmita). Assim, a partir de proporções adequadas das matrizes de sílica (TEOS) e $\gamma\text{-AlOOH:2\% Eu}^{3+}$ e adição de amônia como agente gelificante, foram obtidos géis úmidos, os quais foram secos de maneiras distintas para a obtenção dos aerogéis e xerogéis.

Dessa maneira, o presente trabalho buscou explorar o estudo estrutural e espectroscópico das duas classes de materiais abordadas, de maneira comparativa, utilizando da $\gamma\text{-AlOOH:Eu}^{3+}$ obtida através da metodologia de pirólise de aerossol, para a formação de um sistema compósito de sílica e boehmita, duas matrizes amplamente estudadas, porém com reduzida literatura para aerogéis compósitos dopados com íon lantanídeos.

1.1. Síntese sol-gel

O interesse no estudo do processo sol-gel envolvendo cerâmica inorgânica e vidros começam em meados de 1800, com Ebelman e Grahan investigando géis de sílica¹. Em 1853, Faraday já havia realizado a síntese de sóis a base de ouro, muito estáveis². A investigação inicial de Ebelman e Grahan tinha como base a hidrólise do tetraetilortosilicato em condições ácidas para a produção do SiO₂ formando uma espécie de material “semelhante ao vidro”. Com o transcorrer dos anos, o processos com longo tempo de secagem, além da baixa resistência mecânica do material fez com que houvesse uma diminuição do interesse tecnológico nesse processo. Em 1920, o interesse foi retomado através dos experimentos conduzidos por Liesegang¹.

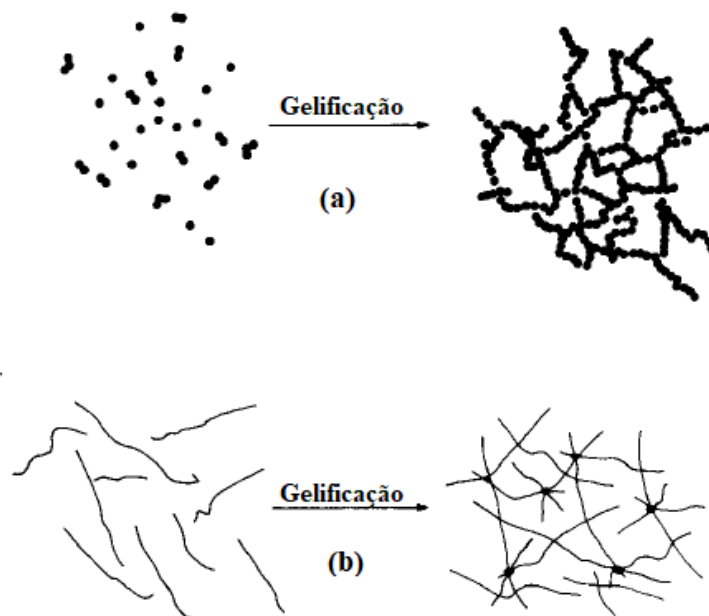
O emprego da síntese sol-gel em escala industrial ocorreu pela primeira vez em 1939 pela Schott Glass, com a deposição de camadas de óxidos sobre a superfície de vidros³. Ainda em 1930, Kistler⁴, movido por um difícil desafio que seria a remoção da fase líquida de géis úmidos sem o colapso da estrutural, e conseqüentemente, acentuada perda de volume e área do gel, utilizou um processo de secagem através de fluido supercrítico; o resultado evidenciou a existência de uma rede sólida tridimensional já no interior dos géis úmidos, como resultado, o material obtido possuía elevada porosidade (~95%).

A potencialidade da metodologia sol-gel tem destaca entre 1950 e 1960, com os trabalhos de D.Roy e R. Roy^{1,5}, na obtenção de géis coloidais com elevados níveis de homogeneidade na síntese de uma grande variedade de óxidos cerâmicos, envolvendo Al, Si, Ti, Zr, entre outros¹. O ponto principal para essa metodologia era a pureza e homogeneidade obtido pelo processo sol-gel na síntese dos diferentes materiais, empregando condições experimentais mais brandas de temperatura, principalmente quando comparada com os métodos convencionais para obtenção de vidros ou pó de cerâmicas¹.

Na síntese sol-gel, o termo sol é empregado para designar uma suspensão coloidal (1-1000 nm) de partículas sólidas em um meio líquido^{3,6}, e o termo gel se refere a uma estrutura rígida, a qual pode ser formada por partículas, caracterizando um gel do tipo coloidal, ou pode também ser formado através de cadeias poliméricas (gel polimérico), em que aprisionam a fase líquida em seus interstícios³. A formação da rede no gel coloidal se dá através da diminuição da repulsão eletrostática entre as partículas do meio, enquanto

que a rede nos géis poliméricos ocorre através da polimerização das cadeias, como no esquema ilustrado na figura 1.

Figura 1: Esquema ilustrativo da representação da formação da rede do gel para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b). Imagem retirada da referência³.



A química do processo sol-gel tem como base uma sequência de nas reações de hidrólise e condensação dos precursores inorgânicos^{3,7,8,9}, seja a partir da hidrólise de soluções aquosas de sais metálicos de interesse ou mesmo alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos, no qual a taxa de hidrólise pode ser controlada pelo solvente ou água adicionada como reagente. A cinética e mecanismos das reações de hidrólise e condensação do precursor são determinantes na formação de partículas sólidas ou redes estruturadas em duas ou três dimensões.

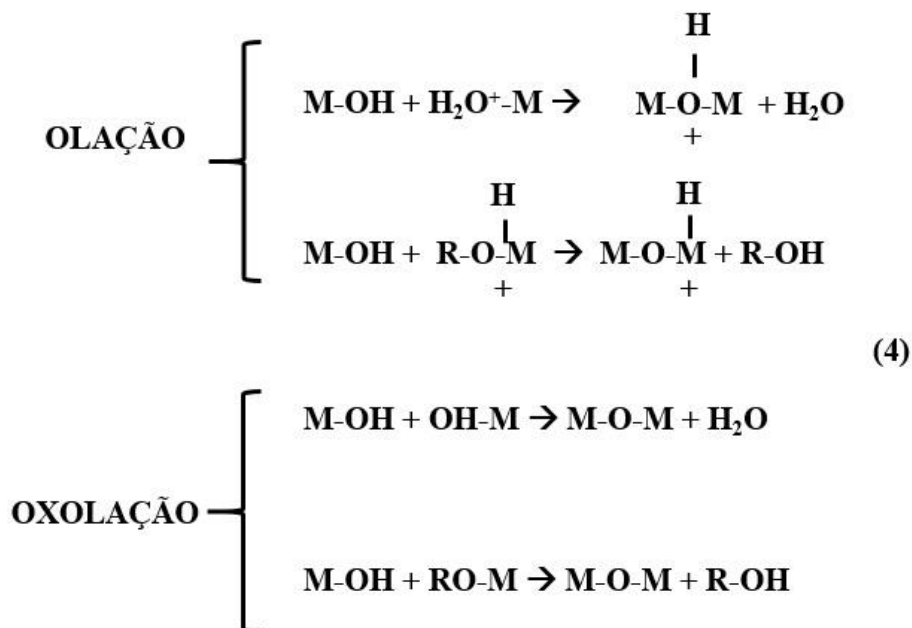
No processo de hidrólise do precursor, por exemplo, sais inorgânicos, ocorre a formação da ligação M-OH, através da desprotonação do cátion metálico hidratado por ação de uma ou mais moléculas de água, seja pelo ataque nucleofílico via grupo hidroxila, promovendo a hidroxilação e alteração do pH da solução aquosa (1); ou através da desprotonação dos aquo-íons catiônicos (2).



No caso dos alcóoxidos metálicos, a reação (3) ilustra a hidrólise em meio aquoso.



A etapa seguinte na metodologia sol-gel, as reações de condensação podem ser por mecanismos de olação ou oxolação:



A etapa de olação abrange a formação de pontes entre centros metálicos via grupo hidróxido, se processa através da reação do hidróxido ou aquo-íons via substituição nucleofílica, sendo o M-OH o nucleófilo e como consequência, eliminação de uma molécula de álcool ou água. No caso da água como grupo de saída, a cinética da olação é dependente da labilidade do ligante aquo coordenado ao metal. Sendo assim, o tamanho, a eletronegatividade e configuração eletrônica do metal são fatores de destaque nesse mecanismo de reação^{3,6,7}.

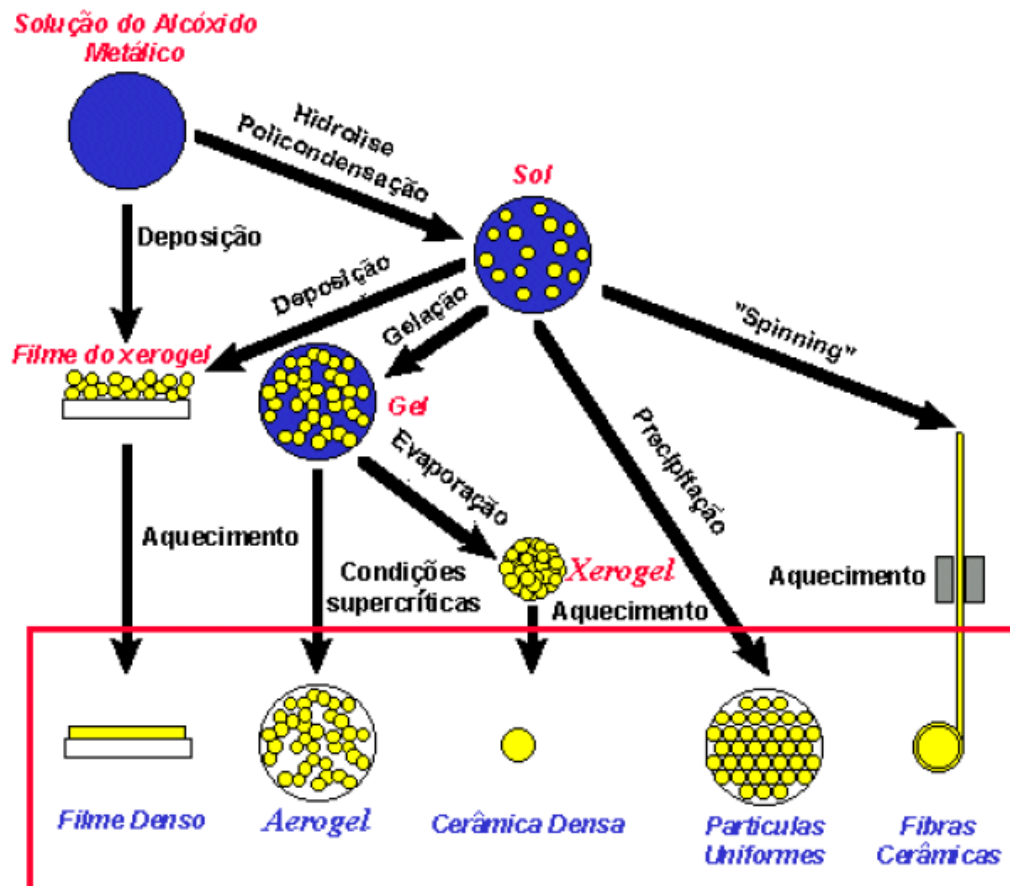
A oxolação, formação das pontes oxo (-O-), também é ocorre entre dois centros metálicos, e diferente do mecanismo de olação, ocorre na ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal^{3,6,7,8}. Neste mecanismo, o número de ligantes na esfera de coordenação do centro metálico é importante, no exemplo de poucos ligantes, ou seja, não está saturada, a reação ocorrer por adição nucleofílica; sem a saída de ligantes, e a condensação ocorre rapidamente. Já no exemplo da coordenação completa, a reação ocorre por substituição nucleofílica em duas etapas; primeiro, adição nucleofílica e

formação de pontes via grupos hidroxilas³, e segundo, rápida eliminação de uma molécula de água.

As reações de hidrólise e condensação são muito dependentes do pH do meio, de modo que a cinética reacional da oxolação é também fortemente dependente do pH. Exemplo do alcóóxido de silício, tetraetilortosilicato (TEOS)^{3,8}, a escolha pela utilização de HCl no processo de gelificação resulta na diminuição do tempo de formação de géis a base de TEOS; por outro lado, a hidrólise do TEOS em meio básico leva a formação de partículas de SiO₂ de tamanho uniforme¹⁰.

Desta forma, graças a variedade química envolvida na metodologia sol-gel, a variedade de classe de materiais possíveis de serem sintetizados é muito grande. A partir da escolha dos precursores e do controle das reações de hidrólise e condensação pode-se ter controle do tamanho de poros, da estrutura cristalina, da forma e do tamanho das partículas, e conseqüentemente, controle das propriedades ópticas, elétricas, mecânicas, térmica. Na figura 2 estão ilustrados alguns exemplos das diferentes classes de materiais que podem ser obtidas pelo processo sol-gel, como fibras, aerogéis, xerogéis, cerâmicas, etc.

Figura 2: Ilustração do processo sol-gel e os diferentes tipos de materiais que podem ser derivados da metodologia. Figura retirada da referência¹¹.



1.1.1 Aerogéis

O experimento realizado por Kistler ⁴ em 1931, já citado nesse texto, foi responsável pela descoberta de mais uma classe de materiais: os aerogéis.

O termo aerogel (*air + gel*) foi usado para designar uma classe especial de materiais, no qual a fase líquida do gel úmido precursor foi substituída por gás, sem ocorrer o colapso da sua rede tridimensional, formando um material com elevada porosidade e baixa densidade relativa¹². A definição utilizada pela IUPAC¹³ para definir os aerogéis é: “gel constituído por um sólido microporoso no qual a fase dispersante é um gás”.

O estudo iniciado por Kistler foi amplo, no qual a secagem dos materiais através de fluídos supercríticos foi realizada para diferentes tipos de géis, fornecendo informações de grande interesse para a área de materiais. Especificamente, os aerogéis de sílica se destacaram pela resistência mecânica ao manuseio frente a outros tipos, como no caso dos aerogéis de alumina, que são frágeis; Kistler obteve também aerogéis orgânicos a base de celulose, nitrocelulose e ágar, e explorou outros meios para fluído supercrítico além do CO₂, como éter etílico e propano na tentativa de obter aerogéis a base de borracha¹². Assim, percebeu a potencialidade e empregabilidade que os aerogéis poderiam apresentar, seja como catalisadores, isolantes, etc.

Este trabalho permitiu o desenvolvimento de patentes, como a atribuída a Monsanto Chemical Company, que iniciou a produção em larga escala de aerogéis a base de sílica, comercializado com o nome de Santocel[®], material para isolamento térmico, o que popularizou o uso, desde tanques de oxigênio em plantas industriais até mesmo embalagens de alimentos que continham o Santocel[®] na composição. A figura 3 apresenta o material publicitário de divulgação^{14,15} do Santocel[®].

Figura 3: Banners de apresentação do material comercializado pela Monsanto Chemical Company. Imagens retiradas das referências ^{14,15}.

SANTOCEL...
Can this remarkable silica aerogel improve YOUR processing or products?

What is Santocel?
Santocel is a finely divided, free-flowing silica aerogel. So fine, in fact, that one pound has a surface area of over 17 acres.

What are the outstanding properties of Santocel?

1. Santocel has a large, relatively inactive surface area.
2. Santocel is insoluble in organic solvents.
3. Santocel has a remarkably high oil absorption value, making it an outstanding thickening agent, particularly for nonpolar organic materials such as styrene monomer, petroleum oils, etc.
4. Santocel has essentially the same refractive index as the common vehicular solids of surface coatings and plastics. You can incorporate it or disperse it in clear film-forming liquids without causing haze, or use it with colored pigments without changing the color or decreasing brightness.
5. Santocel gives remarkable thermal insulation since it contains 94% "dead air." The pore space in the Santocel structure is so small that heat energy is transferred through it very slowly.
6. Santocel imparts thixotropic properties to organic-based colloidal systems and solutions.
7. Santocel is not abrasive, because its ultimate particle size is extremely fine.

A Few of Santocel's Many Applications: To thicken polyester or epoxy resins • As a reinforcing filler for silicone rubber • To control viscosity in making printing inks • To thicken hydrocarbons to make greases.
Santocel Reg. U. S. Pat. Off.

SEND COUPON TODAY FOR MORE INFORMATION

MONSANTO CHEMICAL COMPANY, Dept. C-4
1200 South Second Street
Inorganic Chemicals Division
St. Louis 4, Missouri

Santocel means and symbolize, "Industrial Applications for SANTOCEL"

Name..... Title.....
Company.....
Street.....
City..... State.....

MONSANTO
GENERIC PRODUCTS
SERVING INDUSTRIES
WHICH SERVES HUMANITY

TO INSULATE THE SAME 4" PIPE

4" SANTOCEL A 15" GLASS WOOL 37" CELLULAR GLASS

Santocel K factor of 0.15 at mean 60°F, makes it 3 times more effective than glass wool, rock wool, cork; 10 times over cellular glass.

WORLD'S MOST EFFICIENT LOW TEMPERATURE INSULATOR
SANTOCEL A

Santocel meets government specifications for insulating oxygen tanks. And Santocel industrial valve insulation saves plant space—plus time, money and material when valves are repaired.

Freezer funds—is contained insulated with Santocel—ship in non-refrigerated cars.

Freezer storage volume expands from 1 1/2 cu. ft. to 11 cu. ft. without changing over-all size—just by switching to Santocel insulation.

Santocel insulates oxygen, methane barges, soda dispensers, refrigerators... reduces fuel losses through steam lines, "holds" temperatures as low as -220°F.

Santocel can be poured, blown, sucked or shaken into place. It is fire-resistant, does not cause corrosion or electrolysis. Santocel does not age, decompose or deteriorate; it is not attacked by rodents, vermin or fungi.

Head the idea-provoking "Santocel as Thermal Insulation." Yours from the local Monsanto office, or MONSANTO CHEMICAL COMPANY, Inorganic Chemicals Division, Dept. C-4, 1210 North Twelfth Boulevard, St. Louis 1, Missouri.
Santocel Reg. U. S. Pat. Off.

MONSANTO

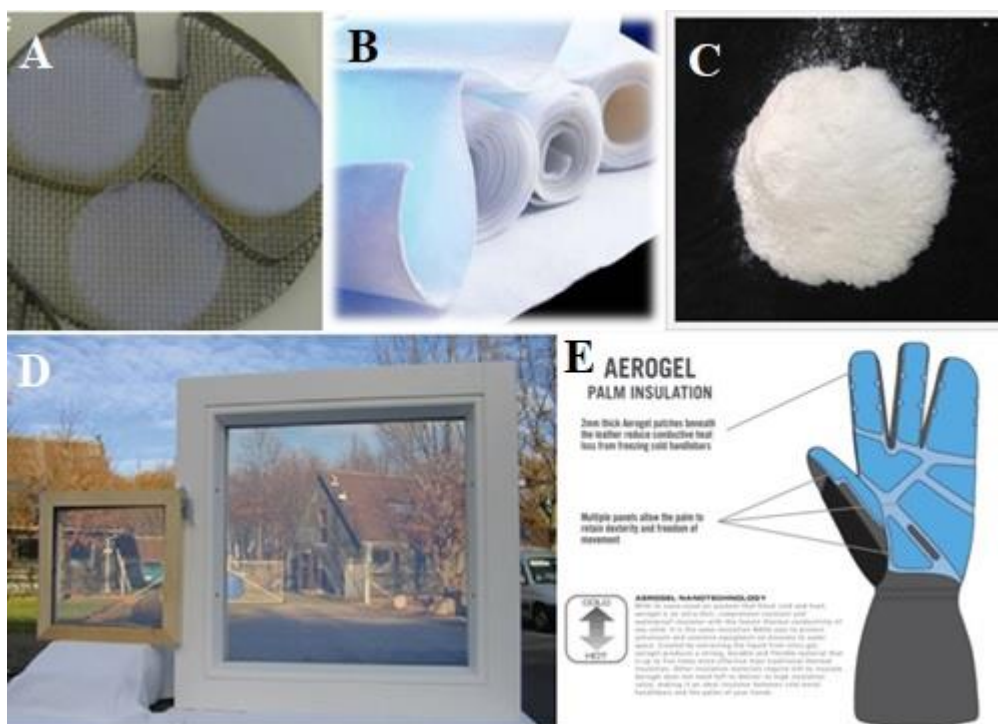
WHERE CREATIVE CHEMISTRY WORKS WONDERS FOR YOU

VOLUME 32, NO. 42 • OCTOBER 18, 1954 4179 4126 C&EN AUG. 27, 1954

Além do uso do aerogel de sílica como isolante térmico, Kistler produziu aerogéis hidrofóbicos, via silação a partir do triclorometil silano¹². As possíveis aplicações dos aerogéis poderiam derivar do processo sol-gel utilizado, escolha do precursor utilizado, controle das reações de hidrólise e condensação. Consequentemente uma grande diversidade na composição dos materiais sintetizados foi possível, desde os comuns, utilizando somente a matriz de sílica aos compósitos e multicomponentes, utilizando óxidos simples ou óxidos binários, ou mesmo espécies de uso não comum, como os boratos, ou Zircônia e Titânio, ou também, aerogéis orgânicos produzidos por policondensação de resorcionol-formaldeído.

Aerogéis na forma de monolitos (flexível ou não) ou particulado são somente algumas das inúmeras formas que podemos ter desse material, assim como as aplicações que foram ilustradas na figura 4.

Figura 4: Formatos e algumas das aplicações destinadas aos aerogéis. Imagens retiradas das referências^{11, 16}.



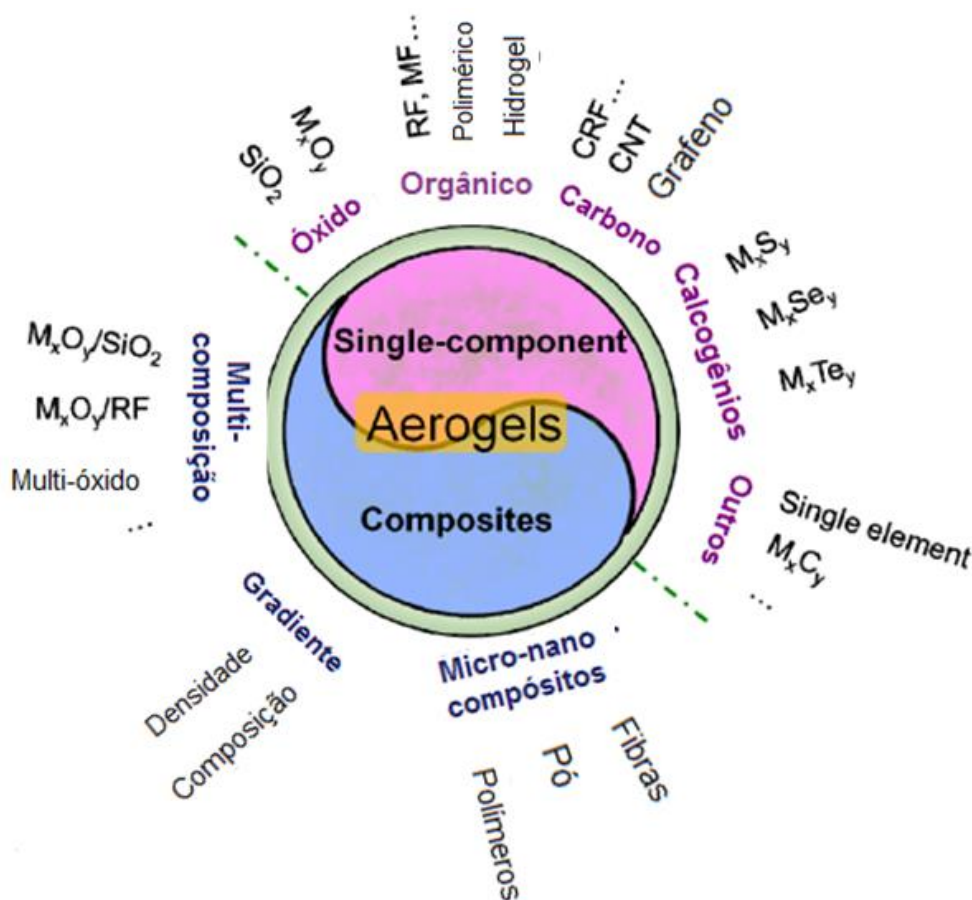
Na figura 4, observa-se três formas distintas dos aerogéis, como monólitos (A), filmes (B) ou pós (C). A forma obtida para o aerogel irá direcionar o campo da aplicabilidade deste material, pois como observado nas outras imagens presentes na figura 4 (D e E), observa-se um protótipo de janela a base de aerogel monolítico de sílica (D)-descrever mais, enquanto que na figura 4-E, temos a aplicação dos aerogéis na forma de pós em luvas, cuja propriedade explorada está associada a maior flexibilidade que o material apresenta na forma de pó, tendo a propriedade de isolante térmico dos aerogéis como determinante.

Porém, para se chegar a forma desejada do material e a sua consequente aplicação, necessita-se primeiramente o domínio da síntese utilizada, pois o ajustes na etapa de síntese que culminaram na forma e nas propriedades desejadas do material, pois, como já descrito, o processo sol-gel exige o conhecimento desde o solvente utilizado na síntese ao processo de secagem para a obtenção do material desejado.

A classificação¹³ empregada aos aerogéis pode se embasar na forma do material, se monólitos, pós ou filmes, na microestrutura, se microporosos, mesoporosos ou uma categoria que envolva micro e mesoporos, ou a mais utilizada, que faz relação com a composição química do material, como de componente simples ou compostos. Os de

componente simples são a base de óxidos (sílica e não sílica), orgânicos (celulose ou resinas), a base de carbono (grafeno), calcogênitos (Selênio, Telúrio); os compósitos envolvem mistura de composições (sílica e alumínio), micro e nano-compósitos até aerogéis por diferença de gradiente (densidade e composição)¹³. Na figura 5 foi apresentada um resumo da classificação dos aerogéis por composição.

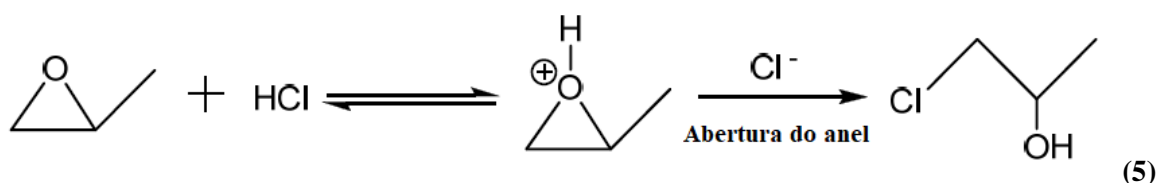
Figura 5: Ilustração da classificação para os aerogéis envolvendo a composição química do material final. Imagem retirada da referência¹³.



A escolha do precursor, como alguns estudos^{18,19,20} apresentam, indicam a viabilidade na obtenção de materiais com propriedades estruturais desejadas, como transparência, resistência mecânica e térmica, seja na forma de monólitos, filmes ou pós. Associado a essas propriedades, a etapa de primordial na obtenção dos géis úmidos precursores, a transição do sol para o gel, ou seja, a etapa de condensação ou gelificação é muito importante para direcionar as propriedades estruturais futura dos géis, como controle da área superficial e diâmetro de poros^{18,21}.

Dentre as possíveis rotas de síntese, aquelas com base em precursores alcoóxidos metálicos tem despertado grande interesse, devido a sua reatividade, e fácil controle via catálise ácida ou básica, além de ser possível obter alcoóxidos para um grande conjunto de elementos químicos¹². Além do controle das reações de condensação ou gelificação via catálise ácida ou básica. É possível criar uma rede tridimensional via condensação de grupos epóxidos. Estes grupos são a muito tempo conhecidos e empregados como iniciadores do processo de polimerização de sais inorgânicos simples ou meio de alcoóxidos em meio alcóolico. Na figura 6 foi apresentando o mecanismo de epoxidação no processo de polimerização do precursor.

Figura 6: Esquema da reação de abertura do anel do epóxido (óxido de propileno) em meio ácido. Figura adaptada da referência ¹³.

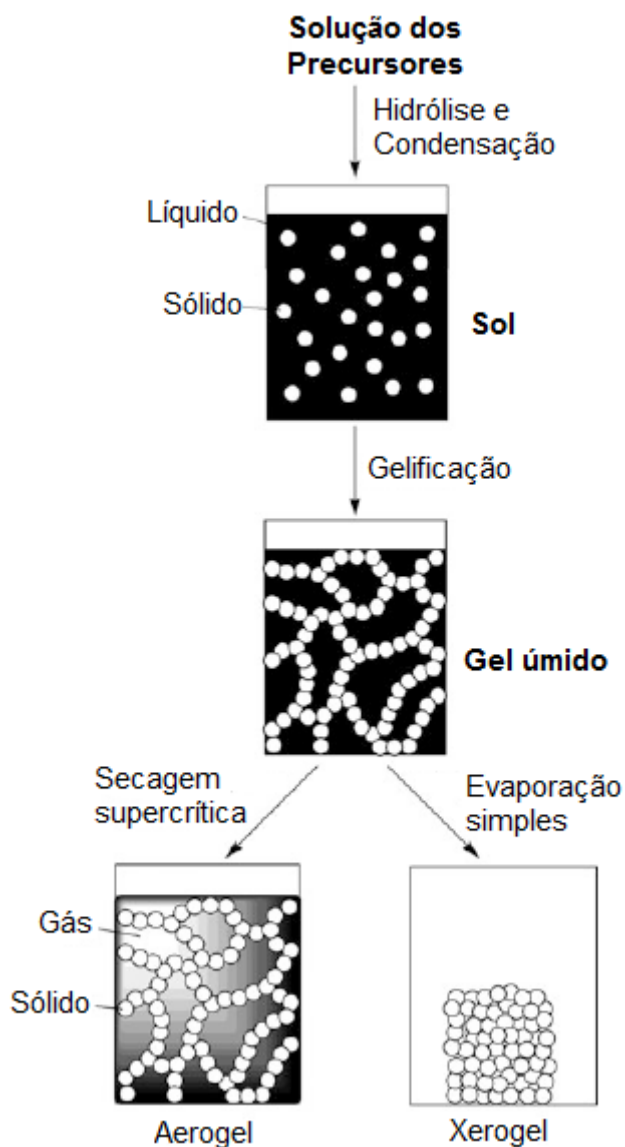


O mecanismo envolvendo o grupo epóxido consome ácido no meio reacional no processo sol-gel, direcionando a hidrólise e a condensação das espécies metálicas hidratadas, via protonação do oxigênio do anel epóxido, seguido do ataque nucleofílico à base conjugada, provocando assim abertura do anel de maneira irreversível.

A vantagem do mecanismo via epoxidação está no aumento lento e gradativo do pH do sol, com o aumento da concentração de espécies hidrolisadas e a condensação que produz uma rede 3D bem estruturada²¹. Diferentemente das rotas mais utilizadas (através de OH^- , NH_3 ou CO_3^{2-}), a rápida mudança de pH do sol proporcionada por essas bases resultam na precipitação das espécies metálicas como hidróxido, seja da espécie metálica ou de dopantes, devido a mudança rápida de pH do meio reacional. No caso dos epóxidos aumento constante e lento do pH, permite o controle das reações de olação e oxolação, formando um sol estável e, portanto, a estrutura tridimensional do gel, por exemplo, de um óxido metálico de interesse^{17,21}.

A figura 7 ilustra o esquema de preparação dos aerogéis, desde a hidrólise do precursor a etapa de condensação e extração do solvente do gel úmido.

Figura 7: Esquema ilustrativo dos procedimentos através do processo sol-gel para a obtenção de aerogéis e xerogéis. Imagem extraída da referência¹².



A etapa de secagem para a obtenção dos primeiros aerogéis utilizadas por Kistler foi ultrapassando as condições de temperatura e pressão críticas da água em géis inorgânicos⁴, porém, como a temperatura e pressão críticas da água são muito elevadas, descobriu-se que a água próxima a sua temperatura crítica se torna um solvente capaz de peptizar os géis contidos na autoclave, peptizando géis como os de sílica e alumina⁴. Na figura 8, é apresentado uma tabela das temperaturas e pressões críticas de alguns solventes.

Figura 8: Temperatura e pressão crítica de alguns solventes utilizados no processo de extração via fluido supercrítico²².

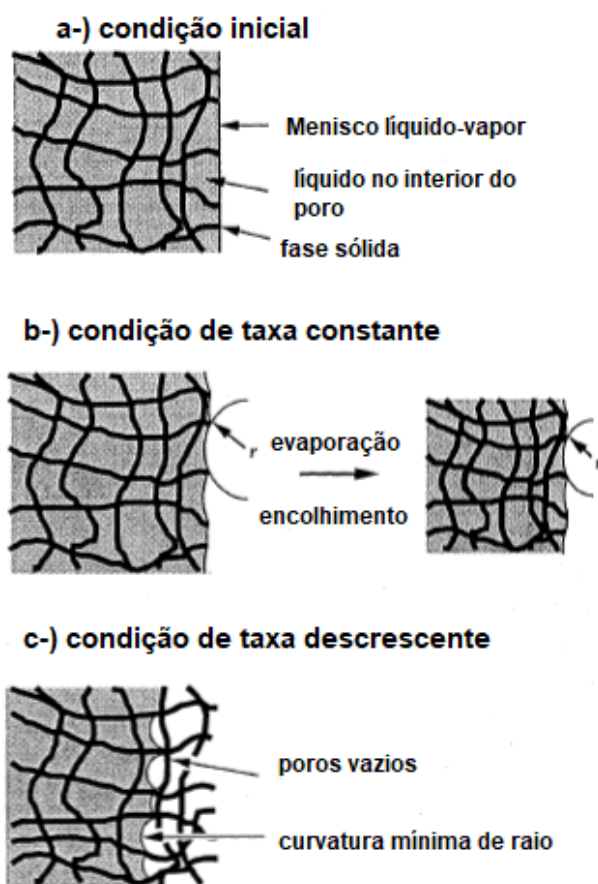
Fórmula	Nome	T_c (K)	P_c(atm)
H ₂ O	Água	647	218
CO	Monóxido de carbono	132,9	34,53
CO ₂	Dióxido de carbono	304,1	72,79
CH ₃ OH	Metanol	512,5	79,78
C ₂ H ₆ O	Etanol	514,0	60,57
C ₃ H ₈ O	2-propanol	508,3	47,02
C ₃ H ₆ O	Acetona	508,1	46,39
C ₂ H ₃ N	Acetonitrila	545,6	48,20

Assim, no caso dos géis inorgânicos, houve a necessidade de substituir o solvente utilizado, de água para etanol 95%, devido as condições de temperatura e pressão críticas menos elevadas⁴. Em conclusão, a escolha do solvente tem de atender as condições mínimas que são de não solubilizar o gel e, também, não atacar os sistemas de vedação da autoclave.

O caminho tradicional, já citado, na obtenção dos aerogéis é levando o solvente a condições de temperatura e pressões críticas, pois assim a secagem evita a formação de um menisco das interfaces líquido-vapor, que colapsaria a estrutura durante a evaporação do solvente presente nos poros dos géis úmidos. Esse menisco ocorre através da tensão superficial do líquido, em que um gradiente de pressão capilar é criado nas paredes dos poros, capaz de colapsar grande parte do volume dos poros, e assim causando a diminuição do volume. Um caminho para evitar este evento é reduzir a tensão superficial do líquido, transformando-o num fluido supercrítico, com uma tensão superficial nula²³.

Na figura 9, ilustra-se a tensão capilar criada pelo menisco líquido-vapor no processo de secagem convencional dos géis.

Figura 9: Esquema ilustrativo da tensão capilar criada pelo menisco pela interface líquido-gás no processo de secagem convencional dos géis. Imagem adaptada da referencia⁶.



Como observado na figura 9, com a tensão capilar criada na interface líquido-vapor, o resultado foi o encolhimento do gel através da perda da fase líquida aprisionada em sua estrutura, resultando na diminuição do volume de poros, perda de área superficial, como a densificação do material. Com a técnica de extração de solvente via fluído supercrítico, o encolhimento sofrido pelo gel é inferior ao observado nos xerogéis; a fragilidade dos aerogéis, mesmo os que apesentam resistência mecânica, se deve a grande tensão capilar criada devido a remoção da parte líquida do gel sem o rearranjo estrutural, fazendo com que a tensão no interior dos poros ultrapasse facilmente cem atmosferas⁶ de pressão.

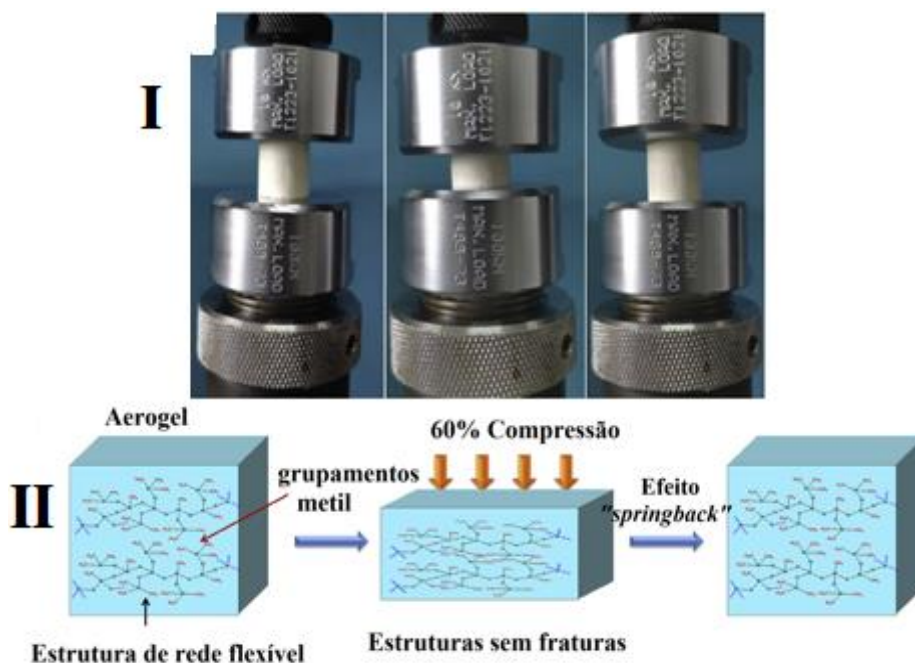
Além do processo de secagem supercrítico, os quais incluímos o processo a elevada temperatura e a baixa temperatura, foram desenvolvidos também métodos alternativos²⁴⁻²⁶ para a obtenção dos aerogéis, que incluem desde a remoção do solvente através do processo de liofilização²⁶, o qual inclui a solidificação do solvente, e depois extração através de sublimação sob condição de vácuo. A limitação deste método está nos períodos de envelhecimento do gel, para estabilização da rede 3D, como a troca do

solvente por um com baixo coeficiente de expansão e alta pressão de sublimação, e mesmo baixas temperaturas de congelamento a serem alcançadas através da adição de sais²⁷ ou utilizando de líquidos de baixa temperatura, como nitrogênio líquido.

Outro método de secagem comumente empregado é a secagem a pressão ambiente. Visando a larga escala comercial, é preciso contornar o processo na obtenção dos aerogéis via processo de secagem supercrítico, o qual é oneroso. Um caminho alternativo, a secagem a pressão ambiente tem o desafio de contornar os processos observados na secagem para obtenção dos géis, que são o encolhimento do gel e o colapso da rede tridimensional, promovida pelas forças capilares existentes na formação do menisco entre a fase líquido-gás sobre o sólido. Neste caso, o desafio concentra-se no fortalecimento das estrutura do gel para evitar o colapso, como uma série de procedimentos que envolvem troca de solventes para modificação da superfície interna²⁷.

A modificação da superfície interna do gel visa torná-lo menos reativo, pois depende da passivação da superfície dos poros no interior do gel, que impeça a formação de novas ligações Si-O-Si por reações de condensação²³. Nos géis de sílica, o procedimento comum consiste em trocar a mistura H₂O/ etanol por uma mistura livre de água, para que os grupos Si-OH na superfície sejam silados, geralmente por clorotrimetilsilano, criando uma superfície hidrofóbica²⁷. Com a superfície hidrofóbica, o processo de secagem real pode ser realizado após uma nova troca de solvente; então, o gel encolhe muito durante a evaporação do solvente nos poros, mas retoma quase que ao tamanho original devido à ausência das tensões capilares, caracterizando o chamado “*springback effect*”, ou também efeito de retorno de mola. Exemplo desse tipo de secagem e do material obtido foi empregado no trabalho de Gao. H et al²⁸, em que aerogéis monolíticos de sílica flexíveis e com controle da reticulação da rede do gel foram obtidos.

Figura 10: Em I, fotografias dos aerogéis secos em pressão ambiente em ciclos de compressão e descompressão; em II, o esquema ilustrando a modificação da superfície dos poros através dos grupamentos metil, compressão e o efeito “*springback*”. Imagens adaptadas da referência ²⁸.



Concluindo, a classe de materiais dos Aerogéis tem evoluído bastante, de aerogéis simples à compostos e com propriedades diferenciadas, e também, aperfeiçoando as características já conhecidas desta classe de materiais, como área superficial, controle da taxa de condensação e consequentemente grau de porosidade, baixa densidade, características de isolante térmico, propriedade essa marcante para os aerogéis. Entretanto, analisando as publicações envolvendo a classe dos aerogéis, poucos trabalhos foram dedicados aos estudos espectroscópicos dos materiais dopados com íons lantanídeos, seja buscando compreender a inserção do íon na matriz, os processos de emissão e supressão de luminescência, o ambiente de coordenação, enfim, todos os estudos de espectroscopia aplicada a esses materiais. Os trabalhos existentes exploram matrizes bastante conhecidas na literatura e abordadas em outras classes de materiais, como a matriz de Y_2O_3 , foi alvo de estudo espectroscópico dessa matriz dopada com Eu^{3+} em aerogéis^{29, 30, 31}.

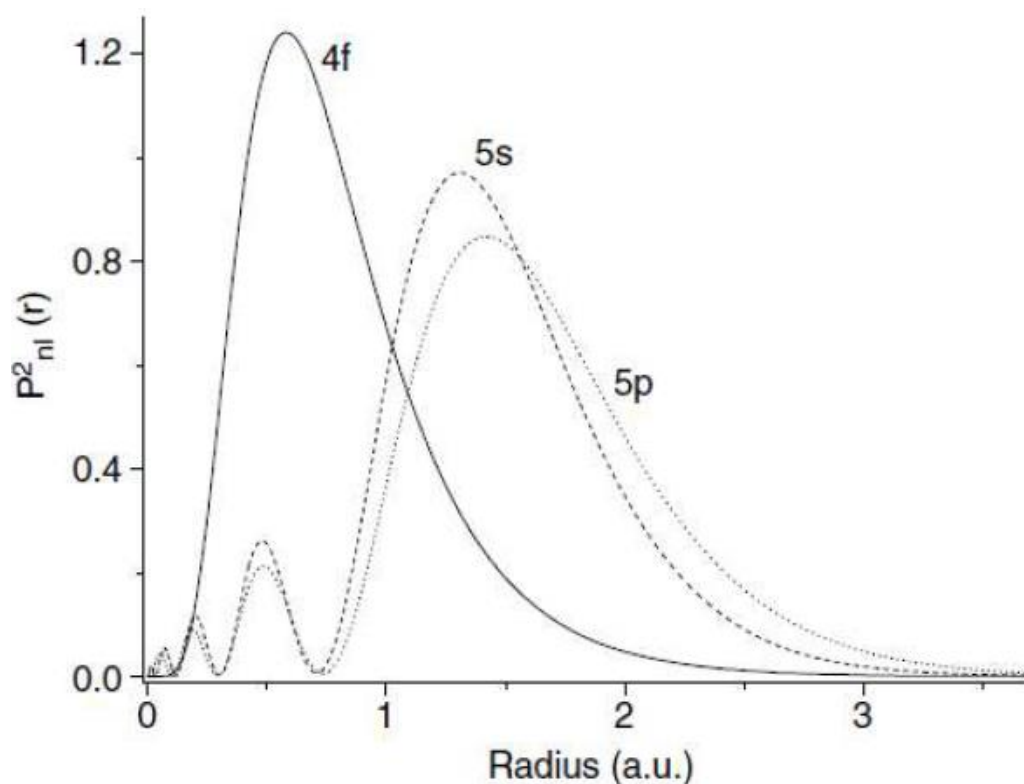
No trabalho envolvendo aerogéis a base de Y_2O_3 dopada com Eu^{3+} , a síntese de do material tem início com testes envolvendo dois diferentes sais a base de ítrio, buscando a melhor viabilidade para a obtenção dos géis úmidos, principalmente na etapa de gelificação. Os géis a base do precursor nitrato, na etapa de gelificação, ocorria a

separação de fases, mesmo utilizando agentes gelificantes de menor taxa de dissociação (ex. óxido de propileno, epicloridrina), assim formando um gel não homogêneo. Dessa maneira, o que melhor se adequou a síntese dos géis foi o precursor a base de cloreto. Na etapa envolvendo o estudo espectroscópico dos aerogéis de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ realizada por Pierre et al²⁹, sinais de luminescência foram notórios a partir do tratamento térmico da amostra por 1 hora a $500^\circ C$, e aumentando a medida que mais tempo permanecia em tratamento térmico a mais elevadas temperaturas. A abordagem centrou esforços na compreensão do efeito do tamanho de partícula (μm para nm) e da mudança do ambiente de simetria do meio do íon Eu^{3+} (cúbica centrada para monoclínica) para mudança no perfil espectroscópico apresentado pelo material.

1.2. Íons lantanídeos.

Os lantanídeos correspondem ao grupo de elementos da tabela periódica, do lantânio ao lutécio, que possuem como característica semelhante o preenchimento dos orbitais 4f, e em adição aos elementos ítrio e escândio, com propriedades físico-químicas semelhantes, formam os elementos também chamados de terras raras³². As propriedades observadas nos íons lantanídeos é resultado da distribuição dos elétrons nos orbitais f, uma distribuição radial mais interna e blindados do ambiente de coordenação pelos orbitais 5s e 5p. A semelhança química presente nesse grupo de elementos é atribuída a distribuição eletrônica e a constante frequência de estados trivalentes nos íons, como Eu^{3+} , Y^{3+} , Tm^{3+} , mas também podemos observar a formação de íons com outros estados de oxidação³³, como o caso do Ce^{4+} , Pr^{4+} e Tb^{4+} , e também íons divalentes, como o Eu^{2+} , Tm^{2+} , Sm^{2+} ou Yb^{2+} . A figura 11 apresenta as funções de distribuição radial para os orbitais 4f, 5s e 6p para o íon Eu^{3+} .

Figura 11: Funções de distribuição radial do átomo de hidrogênio para os orbitais 4f, 5s e 6p para o íon Eu^{3+} . Imagem retirada da referência³⁴



A distribuição eletrônica para os átomos no estado fundamental é $[\text{Xe}]4f^n, 6s^2, 5d^x$, onde n pode adquirir valores de 0 a 14 e x igual a 1 para os átomos de La, Ce, Gd e Lu, e zero para os demais elementos da série. Como o preenchimento gradativo dos orbitais 4f, mais internos que os orbitais 5s e 5p, ou seja, o reduzido efeito de blindagem exercido por elétrons no orbital 4f leva a um acentuado aumento da carga nuclear efetiva sobre os elétrons mais externos. Como consequência, os elétrons mais externos passam a serem atraídos mais intensamente provocando a diminuição dos raios atômicos e iônicos. Esse efeito é estudado em propriedade periódicas, como dimensão atômica, e é conhecido como contração lantanídica^{35,36}, afetando não somente os lantanídeos, como também metais do bloco d.

A configuração eletrônica dos íons lantanídeos trata-se de um sistema multieletrônico de elevada complexidade, por exemplo, na configuração $4f^6$ no íon Eu^{3+} os elétrons podem ser organizados de 3003 formas diferentes. E adota-se aproximação de campo central, pois como os orbitais 4f são internos, a geometria dos compostos não é dependente das orientações orbitais, mas é determinada por fatores espaciais. Assim, as propriedades eletrônicas podem ser descritas por meio da teoria do campo cristalino.

Consequência da reduzida influência dos orbitais 4f nas ligações, considerando que a sobreposição orbital tem uma componente não nula, estes elementos apresentam propriedades espectroscópicas muito particulares, como por exemplo, espectros de linhas finas atribuídas as transições intra-configuracionais do tipo f-f.^{35,36,37}

A degenerescência dos níveis configuracionais dos orbitais 4f são parcialmente ou totalmente quebrados via perturbações ao íon lantanídeo, descritas pela interação do campo central (H_0), repulsão intereletrônica (H_{RE}), acoplamento spin-orbita (H_{SO}) e influência do campo cristalino (H_{CF})³⁸. Os níveis de energia podem ser descritos por um Hamiltoniano que leva em conta a interação entre a resultante do campo central, da repulsão intereletrônica e do acoplamento spin-órbita, apresentados na equação 6.

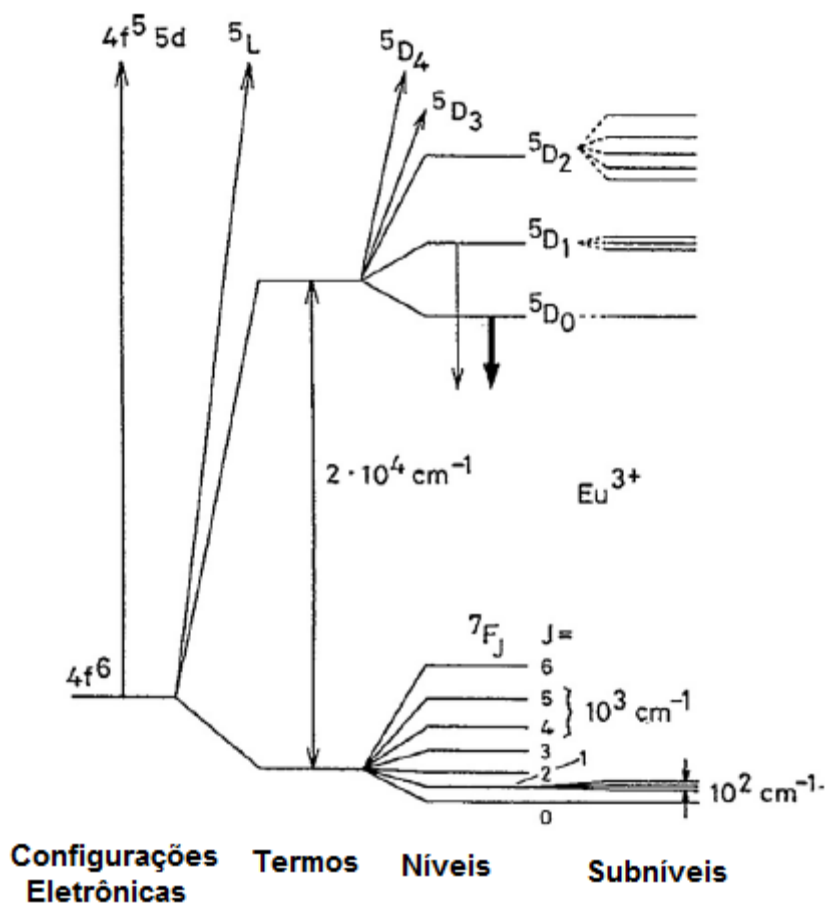
$$H_{\text{íon livre}} = H_0 + H_{RE} + H_{SO} \quad (6)$$

O termo H_0 descreve o operador Hamiltoniano de campo central, o qual está relacionado com as configurações eletrônicas de cada elemento e separa os níveis de energia numa ordem de 10^5 cm^{-1} . O operador H_{RE} descrê a quebra de degenerescência dos níveis energéticos do campo central devido a repulsão intereletrônica, a qual da origem aos termos $^{(2S+1)}L$, separados por uma ordem de grandeza de até 10^4 cm^{-1} . H_{SO} descreve a

combinação dos momentos angulares de spin e orbital, que quebram mais uma vez a degenerescência dos níveis $(2S+1)L$ com relação aos componentes $2S+1$, gerando os termos $(2S+1)L_J$, os quais são separados por uma ordem de grandeza de até 10^3 cm^{-1} . E o operador H_{CF} é resultante do ambiente químico no qual o íon lantanídeo está inserido, e a quebra de degenerescência atribui-se a interação dos elétrons 4f com os elétrons do ligante. A quebra de degenerescência produzida nos níveis $(2S+1)L_J$ gera componentes de separação da ordem de 10^2 cm^{-1} , que são chamados de componentes Stark, dado por $(2S+1)L_{(2J+1)}$ 35,36,38,39.

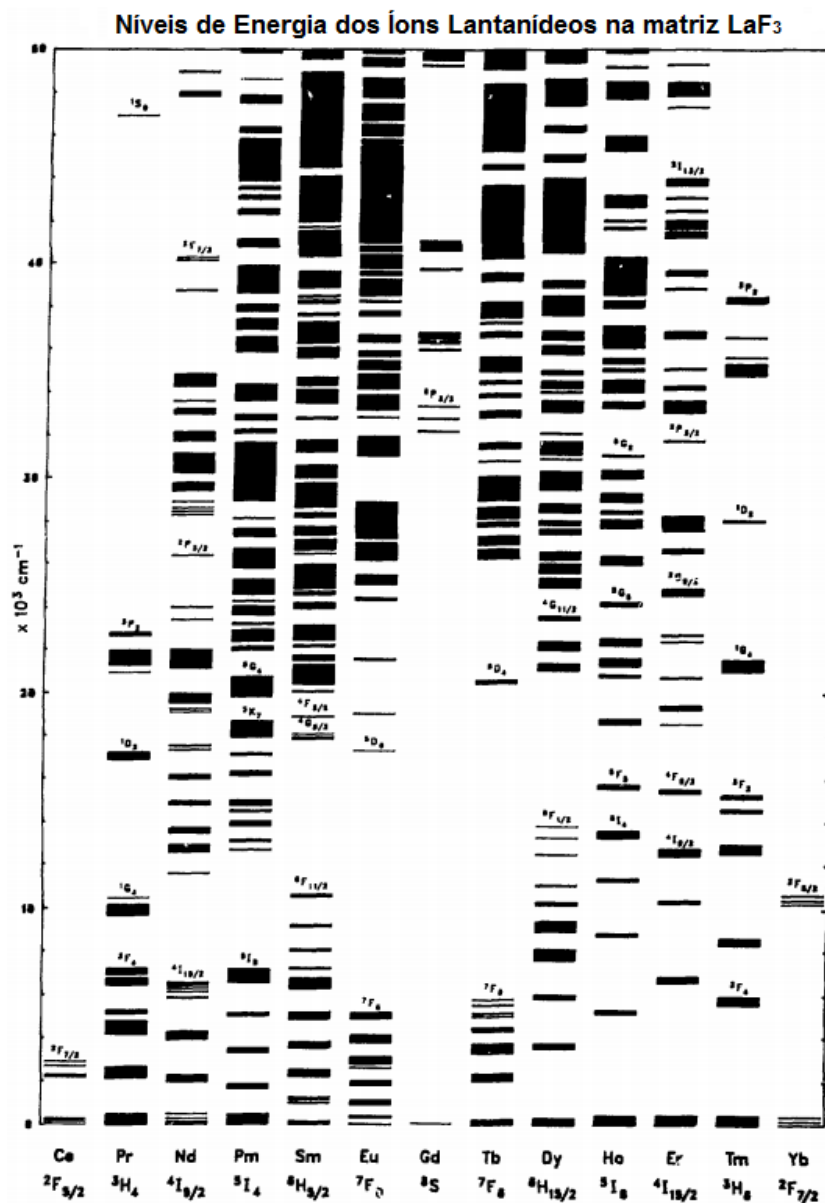
Na figura 12, temos a representação esquematizada da ordem de grandeza de cada um dos componentes do operador Hamiltoniano total para o íon Eu^{3+} .

Figura 12: Representação esquemática e ordem da magnitude dos efeitos de interações intra-atômica e de campo cristalino agindo sobre uma configuração $4f^6$ do íon Eu^{3+} . Imagem adaptada da referência ³⁹.



Assim, como pode ser observado na figura 12, a baixa influência do campo cristalino pode fornecer importantes informações em relação ao ambiente químico que se encontra o íon lantanídeo, principalmente devido a sua baixa ordem de magnitude na quebra da degenerescência dos estados, fazendo com que os níveis eletrônicos 4f dos íons lantanídeos sofram pouca alteração em função do ambiente químico. Dessa maneira, é possível a representação dos níveis de energia dos termos $(2S+1)L_J$ conforme mostrado pelo diagrama de níveis de energia descrito por Carnall et al⁴⁰.

Figura 13: Diagrama de níveis de energia dos íon Ln^{3+} na matriz LaF_3 . Imagem adaptada da referência⁴⁰.



O íon trivalente Eu^{3+} , em especial, possui emissão característica na região do vermelho quando irradiado com luz UV. Esta fotoluminescência é observada não apenas para os íons presentes em matrizes inorgânicas ou matrizes vítreas, mas também em compostos de coordenação contendo Eu^{3+} [39]. Devido a fatores como a boa separação entre os estados excitados ${}^5\text{D}_J$ ($J=0-3$) e os termos fundamentais ${}^7\text{F}_J$ ($J=0-6$), além do estado fundamental ${}^7\text{F}_0$ e estado excitado ${}^5\text{D}_0$ não degenerados ($2J+1 = 1$). A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ quando observada é resultante do íon Eu^{3+} num único ambiente de simetria, a presença de uma banda com alargamento inhomogêneo ou com duas componentes, é indicativo de um mínimo de dois ambientes de coordenação, com simetria c_n , c_{nv} ou c_s . E associado a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ que tem a intensidade de emissão independente do campo ligante, além da transição hipersensível, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, permitem que o íon Eu^{3+} possa ser utilizado como sonda estrutural em matrizes sólidas^{35,39}.

Assim, explorando essas propriedades de luminescência do íon Eu^{3+} como sonda estrutural, poucos trabalhos envolvendo aerogéis e xerogéis dopados são observados na literatura^{29,41}, ainda mais quando busca-se o estudo em compósitos, como sílica e alumina.

Dessa maneira, o trabalho abordado nesta dissertação buscou o estudo da imersão do íon Eu^{3+} em aerogéis e xerogéis compósitos de sílica e alumina explorando o estudo de síntese, caracterização e espectroscopia dos materiais dopados nestes tipos de materiais de interface sólido-gás com possível aplicação na classe de sensores.

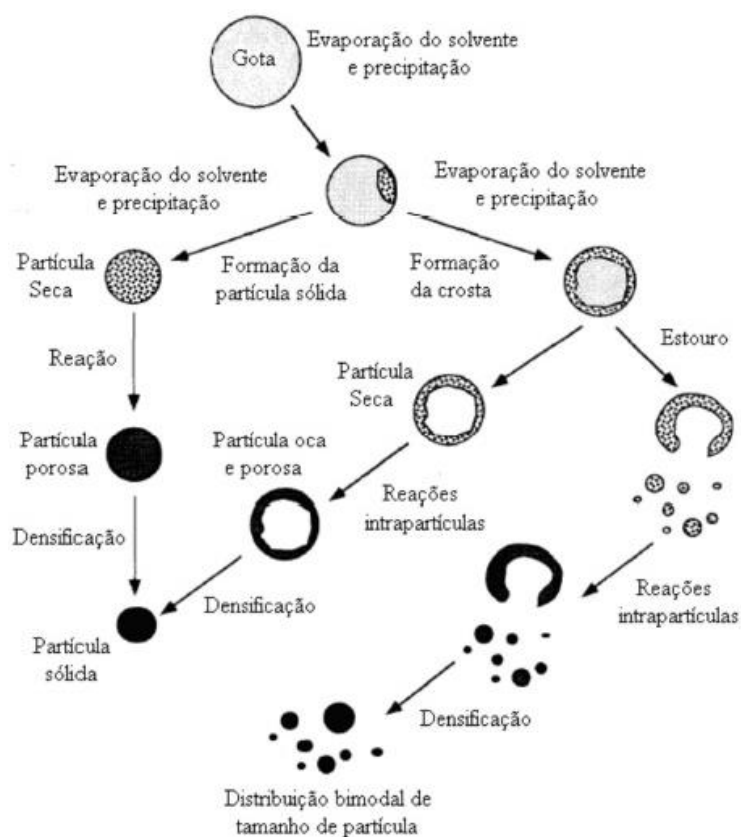
1.3 Processo de Pirólise de aerossol (*Spray* pirólise)

A pirólise de aerossol (do inglês “*spray pyrolysis*”) caracteriza uma técnica que possibilita desde a obtenção de filmes finos a materiais particulados na forma de pós, tais como metais, óxidos metálicos, materiais cerâmicos e supercondutores, produzindo materiais entre a escala nano e micrométrica. A metodologia tem como grande destaque a não introdução de impurezas no produto sintetizado, uma vez que não existe contato externo ao sistema, sendo a pureza do produto final obtido dependente da solução precursora e da formação da gota de aerossol, essa tratada como um micro reator homogêneo de mesma composição química da solução inicial^{42,43}.

A rapidez com que ocorre a formação de partículas no processo de pirólise de aerossol é outro fator de grande destaque para a metodologia, pois o tempo de passagem do aerossol pelas zonas de aquecimento e pirólise do sistema acabam por direcionar a obtenção de diferentes fases cristalinas do material de interesse. A associação do tempo de residência do aerossol nos fornos e das temperaturas utilizadas nas zonas quentes do sistema são responsáveis pela obtenção de aluminas de transição e até misturas de fases, devido ao intervalo de temperaturas da transição de fases ser muito estreito, influenciando diretamente na cristalinidade do produto final.

A morfologia das partículas é um dos parâmetros que pode ser controlada através somente da composição da solução precursora. A formação de partículas sólidas é favorecida pelo uso de precursores altamente solúveis, com soluções pouco concentradas, apresentando baixa taxa de evaporação, longo tempo de passagem pelos fornos do sistema e com a matriz sólida resultante permeável a gases, porém o controle morfológico é das partículas é um processo totalmente empírico⁴¹. Já a ocorrência de partículas ocas acontece quando um gradiente de concentração do soluto é criado durante a evaporação. Se não houver tempo suficiente para a difusão do soluto na gota, este precipita na superfície que está mais supersaturada. Se a crosta formada for impermeável ao solvente, a pressão resultante do aquecimento no interior da partícula levará a fragmentação da mesma (figura 14). Contudo, se os gases envolvidos na reação não conseguirem escapar do interior da partícula após a secagem no interior das partículas, ocorrerá também à formação de partículas ocas¹¹.

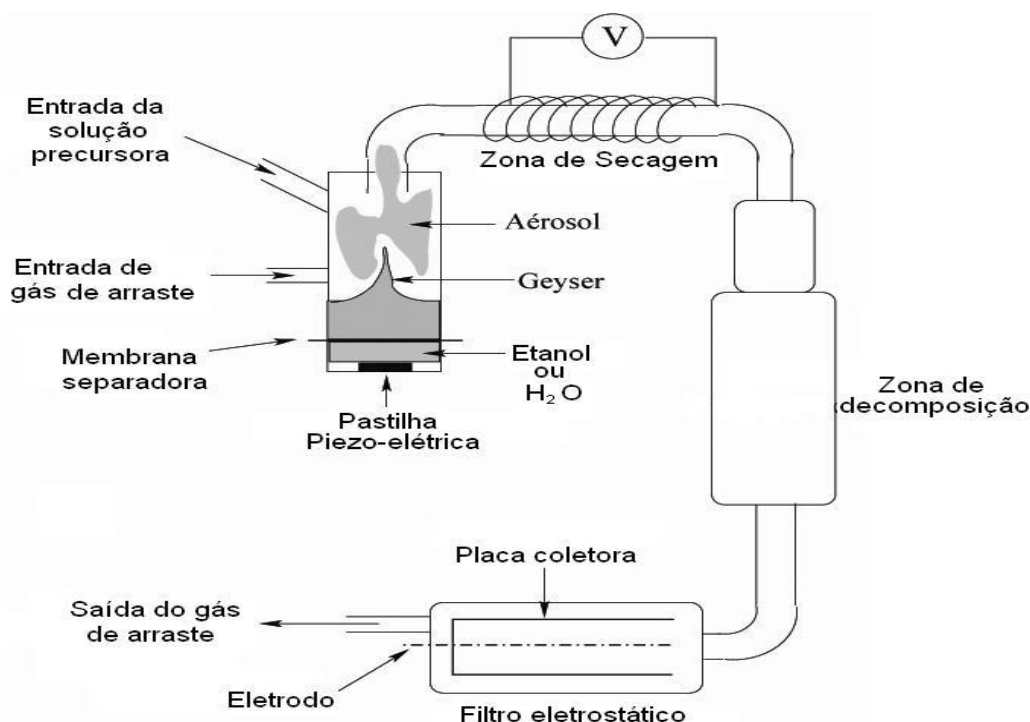
Figura 14: ilustração dos processos de formação de partículas por pirólise de aerossol. Imagem obtida da tese de L.A.Rocha¹¹, adaptada previamente do trabalho⁴².



No processo de pirólise de aerossol, existem três etapas distintas: a formação do aerossol, a passagem pelas zonas de aquecimento e pirólise e a coleta do material final, como mostrado na figura 15.

O processo de formação do aerossol pode ocorrer de diferentes maneiras, desde sistemas mais sofisticados em que são empregados dispositivos eletromagnéticos e sistemas pressurizados até o ultrassom⁴⁴, técnica essa empregada neste trabalho. Uma pastilha piezoelétrica, ao ser aplicada uma corrente elétrica, gera um campo de ultrassom na solução precursora, e a propagação de ondas produz uma sucessão de ondas de compressão e dilatação no interior do líquido, levando ao processo ao fenômeno de cavitação. Dessa maneira, micro gotas são ejetadas da superfície do líquido pelo “gêiser” formado^{43,45}. O fenômeno da cavitação é dependente da frequência ultrassônica, da tensão superficial da solução precursora, da viscosidade e da temperatura da solução ou suspensão a ser nebulizada.

Figura 15: Representação esquemática do sistema de pirólise de aerossol; imagem obtida da tese de J.M.A.Caiut ⁴⁶.



A nebulização da solução precursora em gotas é um passo muito importante no processo; as características do aerossol gerado determinam a taxa de produção e a distribuição do tamanho das gotas, posteriormente a distribuição do tamanho das partículas formadas.

Na segunda etapa do processo, como pode ser verificado na figura 15, o aerossol formado através do fenômeno da cavitação é arrastado pelo sistema através de um fluxo de gás inerte, passando assim pelas zonas de aquecimento e pirólise. A primeira região é conhecida por zona de pré-secagem e durante esta etapa, de temperatura baixa (entre 90 a 150°C), o solvente da solução é evaporado para gerar um precipitado inicial. Na segunda região (zona de decomposição), de temperaturas mais elevadas (da ordem de 200-1100°C), o precipitado inicial é transformado em produto final⁴⁶.

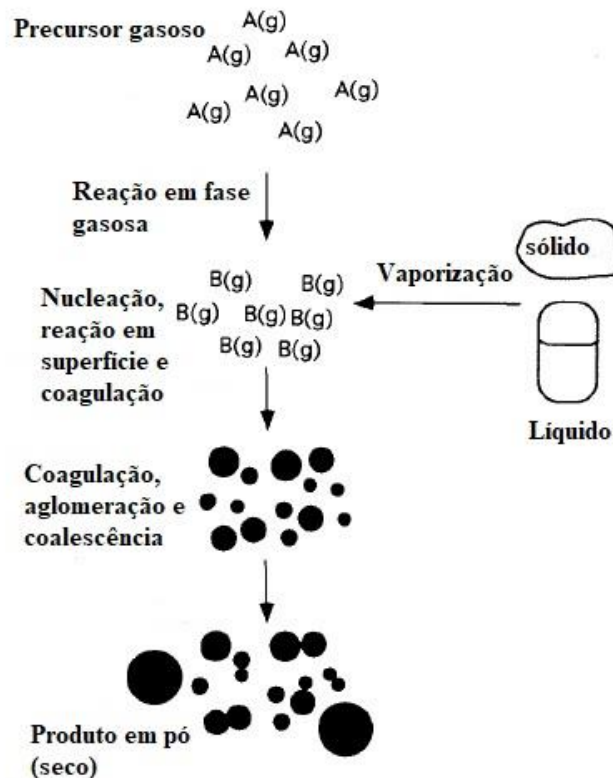
A terceira e última etapa do processo consiste na recuperação dos pós, geralmente envolve uma filtragem. Para grãos de ordem de 1,0 μm e velocidades de formação de próximas de 1g/h, filtros eletrostáticos são utilizados. Para partículas maiores, este tipo de filtro não é recomendado, pela rapidez com que ocorreria o recobrimento dos eletrodos coletores, diminuindo a eficiência do processo. Já para um processo de síntese da ordem

de dezenas de gramas por hora, ou mesmo partículas de tamanhos maiores, filtros convencionais são uma boa alternativa⁴⁷.

A metodologia de pirólise de aerossol traz a versatilidade de poder se trabalhar com diferentes matrizes no sistema, de partículas a filmes finos. Assim, ela surge como uma alternativa a outras metodologias, como a atomização eletrostática ou a conversão gás-sólido.

A conversão gás-sólido também acaba por produzir partículas na escala nano a submicrométrica, esféricas e com alta pureza; o modo como as partículas são obtidas ou são pelo arrefecimento de um vapor supersaturado ou pela reação química entre precursores gasosos. Essas reações em fase gasosa são dependentes de uma série de detalhes, que variam desde a cinética, a termodinâmica ao projeto do reator empregado, pois a formação das partículas podem ocorrer ou por colisões “desinibidas” (colisão controlada por nucleação) ou por evaporação e condensação controladas a partir de agregados moleculares⁴². Na figura 16 apresentamos o esquema da formação da partícula através da transição gás-sólido.

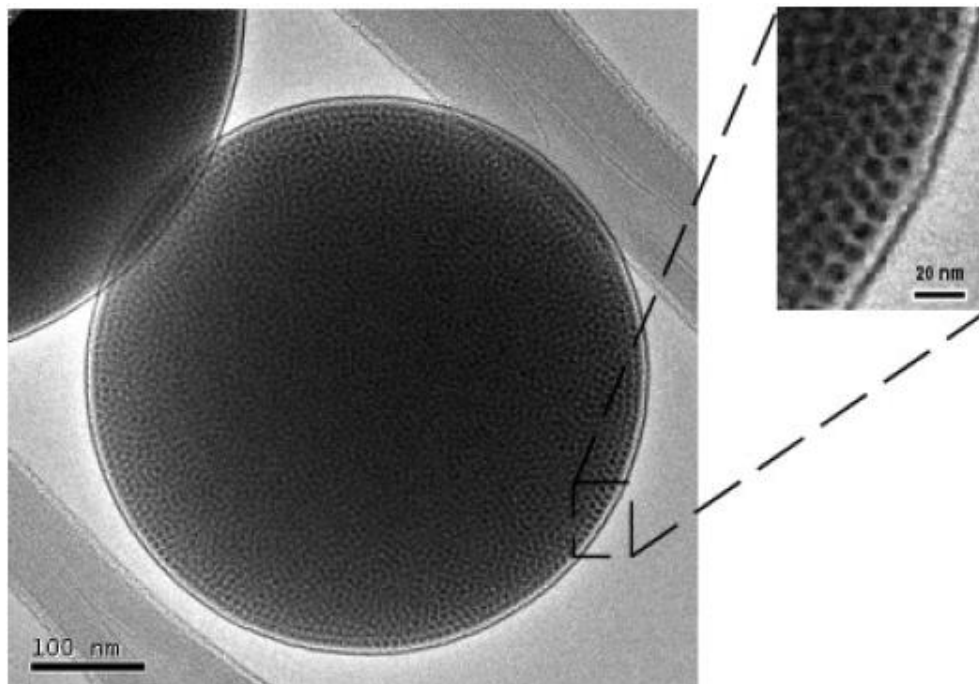
Figura 16: representação do processo de conversão gás-sólido. Figura traduzida do trabalho Aerosol processing of materials⁴².



Com a extensão dos aglomerados moleculares, tanto a forma da partícula como a composição podem variar muito, diferentemente da geração de aerossol, o qual não tem variação na composição do material. Associado a isso, temos também que a conversão gás-sólido apresenta como desvantagens a dificuldade de produção de componentes múltiplos, dificuldades pelo uso de reagentes em fase gasosa de elevada periculosidade e subprodutos, ou pela densificação elevada das partículas formadas na fase gasosa, dificultando a produção do material em quantidades expressivas ⁴².

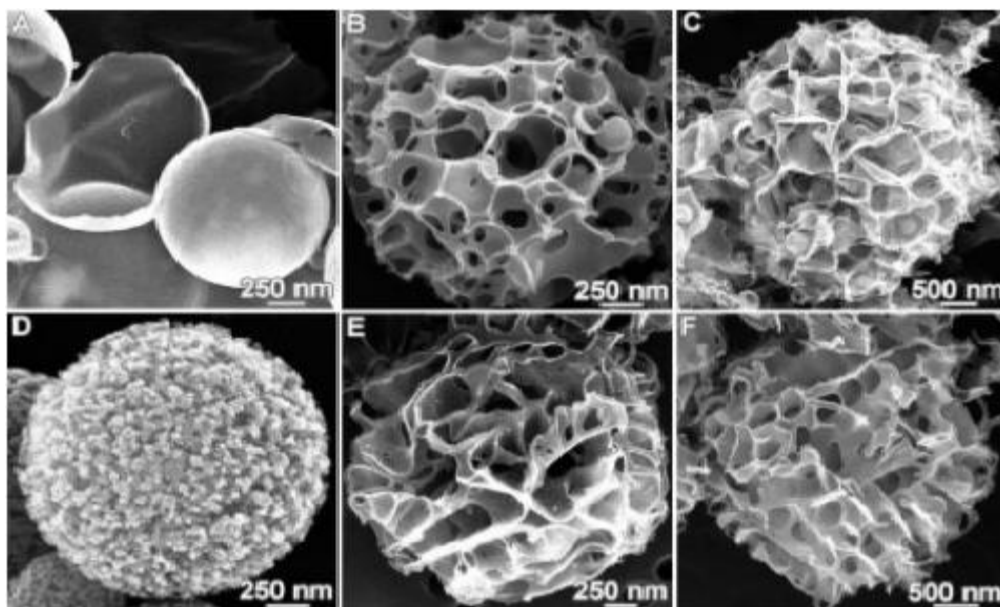
Assim, com a versatilidade da metodologia de pirólise de aerossol para a obtenção de diferentes tipos de materiais, como partículas sólidas e densas, porosas, ocas, filmes, até sistemas hierarquicamente estruturados torna a metodologia muito atraente e dinâmica. Estudos mostram que o uso de surfactantes para controle de morfologia tem obtidos resultados satisfatórios, onde a presença do surfactante em solução promove a formação de agregados micelares cilíndricos que se auto-organizam em um arranjo hexagonal bidimensional (figura 17), que ao final do processo, com a remoção do surfactante através de um tratamento térmico, se obtinham a formação de poros cilíndricos organizados ¹¹.

Figura 17: imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra sintetizada a 700°C, apresentando arranjo hexagonal e poros cilíndricos organizados. Imagem retirada da tese de L.A.Rocha ¹¹.



A metodologia da pirólise de aerossol também permite a obtenção de materiais manométricos a base de compostos orgânicos, como descrito por Suslick et al⁴⁸, em que foram obtidos diferentes tipos de nanopartículas a base de carbono, com ora estrutura oca, ou macroporosa ou mesoporosa. A síntese realizada utilizava de sais orgânicos constituídos com grupos de saída facilmente dissociáveis (CO₂, HCl, H₂O) associada a uma estequiometria favorável do sal inorgânico a formação de uma rede de carbono altamente reticulada. A formação do material poroso ocorre através da nebulização por ultrassom da solução a base um cloroacetato e dicloroacetato de metal alcalino, mais os sais orgânicos, formando a gota e sendo transportada até as zonas de aquecimento e decomposição. Na figura 18, são apresentadas as morfologias obtidas através da microscopia eletrônica de varredura.

Figura 18: MEV das nanopartículas porosas a base de carbono a partir de diferentes sais orgânicos como precursores. Na imagem, a- nanopartículas ocas; em b,c,e,f-nanopartículas macroporosas;e em d- esferas em escala meso. Imagem retirada do trabalho de Suslick et al⁴⁸.

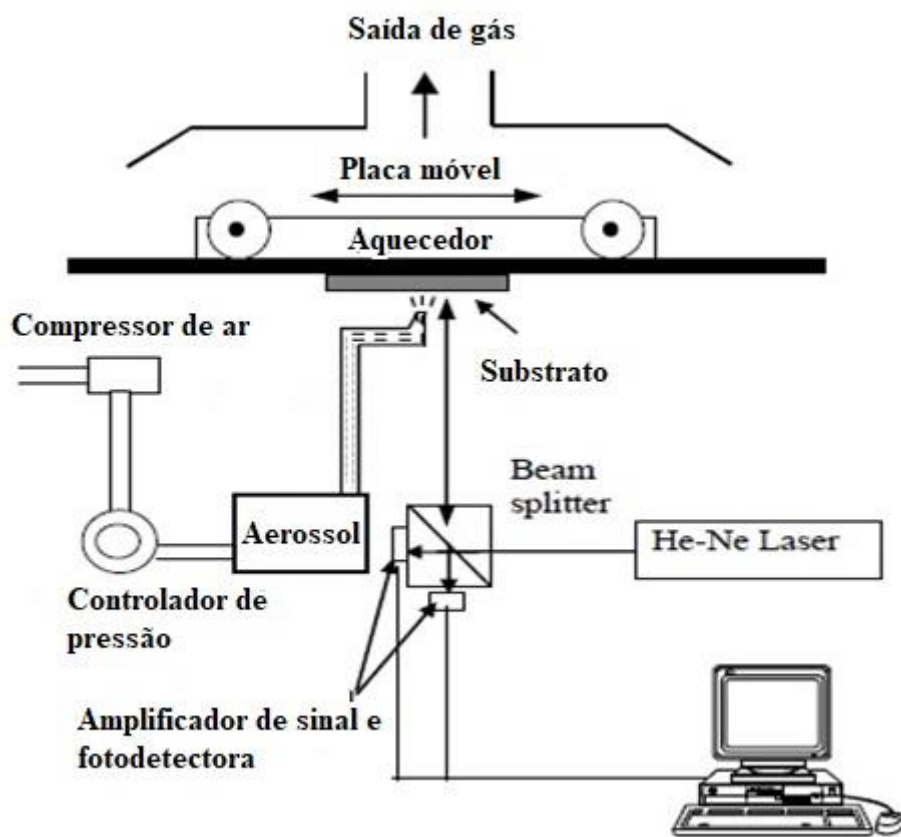


Além de nanopartículas, orgânicas ou inorgânicas, pode-se também ser sintetizados filmes finos, realizando algumas adaptações e adequações ao sistema.

Para a obtenção dos filmes finos, utiliza-se da técnica do “spray-gel”, que consiste em produzir o aerossol a partir de um gel (precursor), que será pulverizado sobre um

substrato aquecido na temperatura de sinterização da fase desejada, onde a base de sustentação do substrato é móvel, se movimentando em direção perpendicular ao bico de pulverização, garantindo assim a distribuição mais uniforme do aerossol sobre o substrato. Outro diferencial do equipamento utilizado é o acompanhamento de um sistema óptico para a medição *in-situ* da espessura do filme durante a deposição, onde um laser de comprimento de onda 623,8 nm e o conjunto óptico efetuavam a varredura e forneciam a informação sobre o perfil do filme em crescimento, como pode ser observado na figura 19.

Figura 19: esquema do equipamento utilizado para a obtenção de filmes finos descrito por Rodriguez. Imagem traduzida do artigo de Rodriguez et al ⁴⁹.



Assim, a elevada diversidade de materiais obtidos com elevada pureza e características distintas que se pode obter utilizando a metodologia de pirólise de aerossol a coloca numa posição de destaque e de recorrentes estudos, seja pela diversidade, pureza ou tempo do processo como pontos fortes da metodologia. Mostra-se que é necessário conhecimento profundo do material precursor a ser utilizado, pois a associação das condições de passagem do material pelas zonas de aquecimento e pirólise, ou mesmo da

formação do filme no sistema, irão ser direcionados a busca da morfologia e fase cristalográfica desejada ao final do processo.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo o estudo comparativo entre a classe de materiais dos aerogéis e xerogéis, abordando um sistema compósito sílica e boehmita, dopados com íon Eu^{3+} , avaliando as propriedades estruturais, morfológicas e espectroscópicas das duas classes de materiais.

2.2. Objetivos específicos

Para tanto, objetivos intermediários na obtenção das duas classes de materiais foram:

- Síntese do precursor de boehmita dopado com Eu^{3+} obtido via pirólise de aerossol;
- Ajuste na síntese de géis úmidos a base de sílica e boehmita em diferentes proporções das matrizes, e utilizando diferentes agentes gelificantes;
- Ajuste das condições de secagem via fluido supercrítico e evaporação simples para os géis das diferentes proporções de matrizes;
- Estudo estrutural, morfológico e espectroscópico dos aerogéis e xerogéis obtidos.

3. Materiais e métodos

3.1 Síntese da solução aquosa de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

O preparo da solução do cloreto de terra rara seguiu a reação em proporção estequiométrica entre o óxido de európio e ácido clorídrico. O óxido de európio (Eu_2O_3 , Sigma-Aldrich), calcinado previamente por 3,0 horas a 700°C para eliminar umidade e decompor carbonato, sofreu digestão ácida (HCl). O ácido residual foi evaporado, e consequentemente alíquotas de água foram (entre etapas sucessivas de evaporação e redução do volume) adicionadas para elevar o pH para valores entre 4,0 e 5,0, o volume final foi ajustado em balão volumétrico.

A concentração das soluções preparadas, proposto inicialmente para ser igual a 0,1 mol/L, foi aferida via titulação complexométrica do íon terra rara. Uma alíquota de 50 μL do cloreto de terra rara foi diluído em aproximadamente 3,0 mL de solução tampão ácido acético/acetado de sódio (pH~5,9), e usando como agente titulante uma solução padrão de EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) 0,1 mol/L, e empregando como indicador o alaranjado de xileno⁵⁰.

3.2 Síntese do *sol* de boehmita

O sol de boehmita foi preparado seguindo a metodologia proposta por Yoldas⁵¹. O alcoóxido de alumínio utilizado foi o tri-sec-butóxido de alumínio (Sigma-Aldrich, pureza de 98%), 25,0g (0,1 mol) do alcoóxido foi hidrolisado em 500,0 mL de água MiliQ à 83°C , sob agitação magnética vigorosa, como resultado uma suspensão branca de boehmita fibrilar foi formado. Após 2,0 horas de agitação, adicionou-se ácido nítrico concentrado (HNO_3 - Synth-Pureza= 65%) na razão molar de 0,07 mol H^+ para 1,0 mol Al^{3+} ; então o sol permaneceu mais duas horas em agitação, afim de promover a peptização do sol. Por fim, o volume final foi ajustado em balão volumétrico de 500,0 mL, obtendo a concentração final de 0,2 mol/L.

3.3 Síntese do Sol de boehmita dopada com 2% de Eu^{3+} (mol/mol $\text{Eu}^{3+}/\text{Al}^{3+}$)

Para a síntese do sol de boehmita dopada com 2% de íons európio, foi utilizando o mesmo procedimento adotado no item 3.2. Contudo, o alcóóxido de alumínio foi hidrolisado em uma solução aquosa de íons Eu^{3+} à 83°C, sob agitação, respeitando a proporção molar de $\text{Eu}^{3+} / \text{Al}^{3+}$ igual à 0,02.

3.4 Síntese do *sol* do precursor de sílica

A síntese do sol sílica ocorreu via hidrólise do alcóóxido de silício tetraetilortosilicato (TEOS-Pureza $\geq 99,0\%$), em adaptação ao trabalho de Aravind et al²⁴. Dessa maneira, preparou-se o *sol* de TEOS realizando a hidrólise do alcóóxido em meio ácido, nas proporções de 1: 3,58 : 8,61 : $2,4 \times 10^{-3}$ mol/mol dos componentes TEOS:EtOH:H₂O:HCl, respectivamente. A etapa de gelificação dos géis foi realizada utilizando excesso de NH_4OH (Vetec P.A 28-30%) 0,5 mol/L (~ 2,0 a 3,0 mL), promovendo de maneira rápida a gelificação. A concentração de ácido clorídrico utilizadas foi de 0,5 mol/L. Num béquer contendo 3,8mL de etanol absoluto sob agitação, foi adicionado 4,0 mL de TEOS, após agitação por 3,0 minutos; adicionou-se 2,77 mL de água e, sequencialmente 0,203 μL de ácido clorídrico. Após a adição do ácido, o meio reacional foi mantido em agitação intensa por 1 hora. A etapa de gelificação da solução ocorreu via catálise básica, pela adição de cerca de 2,0 mL de solução de hidróxido de amônio (quantidade em excesso) para que a gelificação ocorresse de maneira muito rápida, produzindo géis visualmente uniformes.

3.5 Obtenção de partículas de boehmita via pirólise de aerossol

Uma vez que a obtenção de Géis e Aerogéis nesse trabalho teve como base o trabalho do professor Nakanishi⁵², o qual utilizou boehmita nanocristalina sólida comercial como precursor, optou-se por produzir a boehmita nanocristalina sólida via uma síntese já bem estabelecida no grupo de pesquisa^{46,47,53}, com a vantagem que a boehmita sólida obtida pelo processo de pirólise de aerossol é facilmente redispersável em água, mesmo em altas concentrações.

Desta forma, os *sois* de boehmita (puro e dopado com Eu^{3+} , itens 3.2 e 3.3, respectivamente) preparados na concentração 0,2 molar, serviram de precursor no sistema

de pirólise de aerossol presente em nosso laboratório. O nível de suspensão precursora (na câmara de nebulização) foi mantido em volume constante por meio de uma bomba peristáltica. A geração do aerossol ocorreu através da ação de uma pastilha piezoelétrica (2,4MHz e 30W), e o aerossol formado foi arrastado a um fluxo constante por ação de uma bomba de fluxo, o qual foi levado primeiramente a zona de pré-secagem, com temperatura de 100°C, depois a zona de decomposição à 200°C. E finalmente, o pó obtido foi recolhido em um filtro eletrostático com eletrodos de Inconel (liga (Ni-Cr-Mo)), o qual operava com temperatura de 130°C e uma diferença de potencial variante entre 8,0 a 12,0 kVolt. Os pós puro ou dopados com íons európio (2% mol/mol) foram denominados SP_AIOOH e SP_AIOOH-Eu, respectivamente.

3.6.1 Géis de Boehmita

A obtenção dos géis de boehmita foi baseado no procedimento descrito por Hayase *et al*⁵², o qual teve como precursor uma boehmita sólida comercial para uma suspensão estoque de 8,5% (massa/massa) de nanofibrilas de AlOOH em ácido acético aquoso (pH 4,0), a esta suspensão foi adicionado diferentes proporções de água e hexametilenotetraamina (HMT), como apresentado na tabela 1. Este meio reacional, antes de alcançar o ponto de gelificação, foi transferido para cubetas plásticas (dimensões 10, 10, 40 mm), cada qual sendo preenchida com um volume próximo de 4,0 mL, as quais foram seladas com fita de *politetrafluoroetileno* e então levados à estufa (80°C) por 4,0 horas até a completa gelificação, como descrito por Hayase *et al*⁵². As concentrações de HMT utilizadas foram de 5 e 7% massa/massa. Após os géis obterem a consistência desejada, eles foram expostos a atmosfera por cerca de sete dias, para que diminuíssem de volume, e conseqüente contração e liberação dos moldes, para a remoção. Com a remoção do gel do molde, efetuou-se a imersão do mesmo em etanol para remoção do excesso de HMT e água dos poros do gel.

Tabela 1: Proporções (% , massa/massa) AlOOH e HMT utilizadas na síntese dos géis de boehmita puros

Concentração final de AlOOH (%massa/massa)	Volume de AlOOH adicionado (mL)	HMT (%massa/massa)	Código da Amostra
2,0	2,4	5,0	AMG-020
2,5	2,9	5,0	AMG-025
3,0	3,5	7,0	AMG-030
4,0	4,7	7,0	AMG-040
5,0	5,8	7,0	AMG-050

3.6.2 Géis híbridos de sílica e boehmita sem dopagem.

A síntese dos géis híbridos foi realizada para diferentes concentrações dos precursores, com base no procedimento adotado por Hurwitz *et al*⁵⁴, em que diferentes proporções dos precursores, seja o *sol* de boehmita e/ou sílica influenciam a velocidade de gelificação e o processo de sinérese nos géis. As proporções de Si:AlOOH (% mol/mol) testadas são apresentadas na tabela 2:

Tabela 2: Proporções (% , mol/mol) de TEOS e AlOOH utilizadas na síntese dos géis compósitos

Código da amostra	Gel 100Si0Al	Gel 95Si5Al	Gel 90Si10Al	Gel 85Si15Al	Gel 50Si50Al	Gel 10Si90Al	Gel 5 Si95Al	Gel 0Si100Al
AlOOH	0	5	10	15	50	90	95	100
TEOS	100	95	90	85	50	10	5	0

Como no item 3.6.1, o volume final foi fixado em 10,0 mL, e as porcentagens (mol/mol) de TEOS e AlOOH foram adicionadas em função deste volume final escolhido. A síntese dos géis foi realizada seguindo as etapas; no exemplo da amostra Gel 50Si50Al, em um béquer sob agitação magnética; primeiramente adicionou-se 5,0 mL do *sol* de TEOS (pH =1,0, item 3.4) e 5,0 mL de suspensão de boehmita em ácido acético aquoso (8,5% m/m, pH~4,0), permanecendo sob agitação magnética por 10,0 minutos, para a completa homogeneização dos *sóis*, então foi realizada a adição de 2,0 mL de hidróxido de amônio (0,5 mol/L). O pH do meio foi aferido de forma continua visando o controle e obtenção de géis uniformes e homogêneos. Após a adição do hidróxido de amônio, aumentou-se a velocidade da agitação magnética, e com o aumento visual da viscosidade do *sol*, este meio foi transferido rapidamente para moldes plásticos (dimensões 10, 10, 40 mm). O pH do *sol* resultante no ponto de gelificação estava numa faixa entre 5,0 e 7,0.

Os géis nos moldes foram selados com *parafilm* e deixados em repouso (a temperatura ambiente) para permitir a sequência das reações de condensação e polimerização, com posterior processo de sinéresis. Este último é resultado da contração do gel dentro do molde, expulsando líquido dos poros e assim naturalmente se soltando por completo do molde. O géis foram imersos em etanol, o solvente foi trocado a cada 2 dias para remoção de água residual e também, promover o processo de *aging* nos géis.

3.6.3 Géis híbridos de sílica e boehmita dopados.

A síntese dos géis híbridos de sílica e boehmita dopada com Eu^{3+} obtidas por pirólise de aerossol foram utilizando novas proporções das duas matrizes (tabela 3) se comparado com os géis descritos no item (3.6.2).

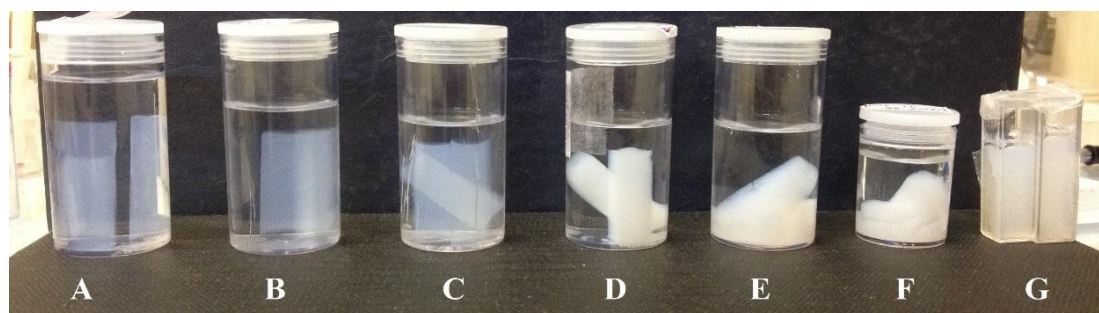
Tabela 3: Géis sintetizados e as respectivas proporções (mol/mol) das matrizes de silício e boehmita dopada no sistema

Código da amostra	Gel 100Si 0Al	Gel 95Si 5Al Eu	Gel 90Si 10Al Eu	Gel 85Si 15Al Eu	Gel 50Si 50AlEu	Gel 10Si 90Al Eu	Gel 5Si 95Al Eu	Gel 0Si 100Al Eu
% mol AlOOH:2% Eu^{3+}	0	5	10	15	50	90	95	100
%mol de TEOS	100*	95	90	85	50	10	5	0

*: neste caso, como não houve adição do precursor boehmita dopado com o íon Eu^{3+} , a dopagem de 2% foi feita em relação ao número de mols de TEOS, e os íons lantanídeos foram adicionados no momento da síntese descrita no item 3.4.

A figura 20 ilustra os géis obtidos em função da variação da proporção dos precursores de silício e alumínio na composição do gel, conforme aumenta a quantidade de AlOOH, o gel adquire um aspecto mais opaco.

Figura 20: Imagens dos géis imersos em etanol obtidos no item 3.6.3, géis de composição Si/Al apresentando 100, 95, 90, 85, 10, 5 e 0% TEOS (A, B, C, D, E, F, G, respectivamente)

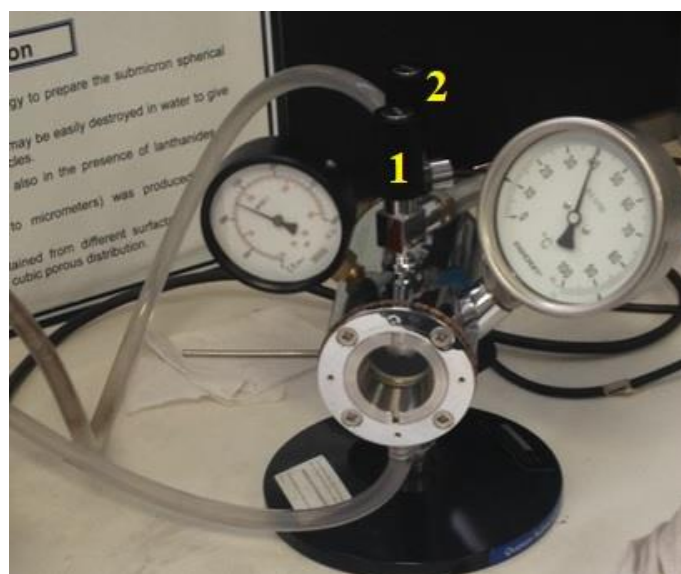


Após a obtenção dos géis úmidos, apresentados na figura 20, a extração da fase líquida dos géis foi realizada por duas metodologias: extração convencional, o gel foi exposto a condições ambientes de temperatura e pressão, tendo como material final os xerogéis; e o método de secagem em fluido supercrítico, formando os aerogéis.

3.7 Obtenção dos Aerogéis

A etapa de extração do solvente via fluido supercrítico foi realizada utilizando uma autoclave de secagem E3100 Critical Point Dryer (Quorum Technologies), com 6,35 cm de diâmetro interno e 8,2 cm de comprimento, figura 21, e utilizando o CO₂ como fluido supercrítico, presente num cilindro com tubo pescador.

Figura 21: Autoclave supercrítica utilizada na síntese de aerogéis. (1) válvula de entrada de CO₂; (2) válvula de vazão da autoclave.



Este equipamento pertence ao Instituto de Química de Araraquara- IQ UNESP, todo o processo ocorreu com a supervisão e colaboração do Prof. Dr. Édison Pecoraro. Diversos testes foram realizados visando encontrar as melhores condições de secagem, como por exemplo, temperatura e tempo de imersão do gel na condição de fluido supercrítico.

Os géis foram colocados dentro da câmara da autoclave e imersos em etanol, então com a câmara fechada ocorreu o preenchimento com CO₂ líquido e concomitante expulsão do etanol do interior da autoclave. Ocorreram momentos em que o preenchimento com CO₂ líquido demorou um tempo além do habitual, devido principalmente a condições de intempéries na sala a qual a autoclave estava instalada, como também a pureza do CO₂ utilizado. Ao abrir a válvula do cilindro, mesmo com o tubo pescador, de início ocorre a entrada de CO₂ na forma gasosa, sendo necessário a abertura em conjunto da válvula de vazão presente na autoclave, para que de modo simultâneo, ocorra a entrada e consequente saída do CO₂ gasoso, até que seja notada através do visor transparente da autoclave a entrada de CO₂ líquido. Assim, com a entrada do líquido, tinha início o processo de troca do solvente para a secagem dos géis.

Para otimizar essa etapa, a autoclave, no momento do preenchimento, passou a ser resfriada em banho de gelo, pois, nessa condição, verificou-se que a entrada do CO₂ na fase líquida ocorria de maneira muito mais fácil, dispendendo menos tempo.

Assim, com a inserção do CO₂ líquido no interior da autoclave e a consequente expulsão do etanol, etapa esta repetida para os géis várias vezes, para as diferentes amostras, a fim de garantir a completa eliminação do etanol do interior da autoclave e presente na rede do gel, numa espécie de “lavagem” dos géis com o CO₂ líquido. Com apenas CO₂ líquido no interior, neste modelo de autoclave o nível foi mantido o suficiente para cobrir todo o porta amostra, e assim foi ligado o banho térmico acoplado a autoclave. A pressão no interior da autoclave inicialmente próxima à 900 psi somente com a imersão do CO₂ eleva-se para próximo de 1200 psi ou mais com a elevação da temperatura, condição na qual o CO₂ passa a apresentar características de fluido supercrítico. Após atingir a condição de fluido supercrítico, estabeleceu-se que para os géis de maior proporção de AlOOH, um maior o tempo de permanência do gel na condição de secagem supercrítica seria necessária.

Ao final do tempo de secagem (tabela 4), o aerogel obtido foi fragmentado em duas partes, uma que sofreria tratamento térmico adicional, na condição de 1°C/min até

600°C, pelo tempo de 4,0 horas, e o outro fragmento não foi submetido ao tratamento térmico.

Tabela 4: Diferentes proporções do géis utilizados e o tempo de secagem em fluído supercrítico

Precursor gel	Tempo em condição supercrítica (Minutos)	Aerogel Código da amostra
Gel 100% AlOOH	360	Aero 100AlOOH
Gel 100% TEOS	120	Aero 100Si
Gel 100% TEOS:2% Eu³⁺	120	Aero 100Si Eu
Gel 95% TEOS:5% AlOOH:2% Eu³⁺	180	Aero 95Si 5Al Eu
Gel 90% TEOS:10% AlOOH:2% Eu³⁺	180	Aero 90Si 10Al Eu
Gel 85% TEOS:15% AlOOH:2% Eu³⁺	300	Aero 85Si 15Al Eu
Gel 10% TEOS:90% AlOOH:2% Eu³⁺	-*	*
Gel 5% TEOS:95% AlOOH:2% Eu³⁺	-*	*
Gel 100% AlOOH:2% Eu³⁺	360*	*

*proporções testadas, contudo as condições ideais de secagem não foram alcançadas e o aerogel não foi obtido.

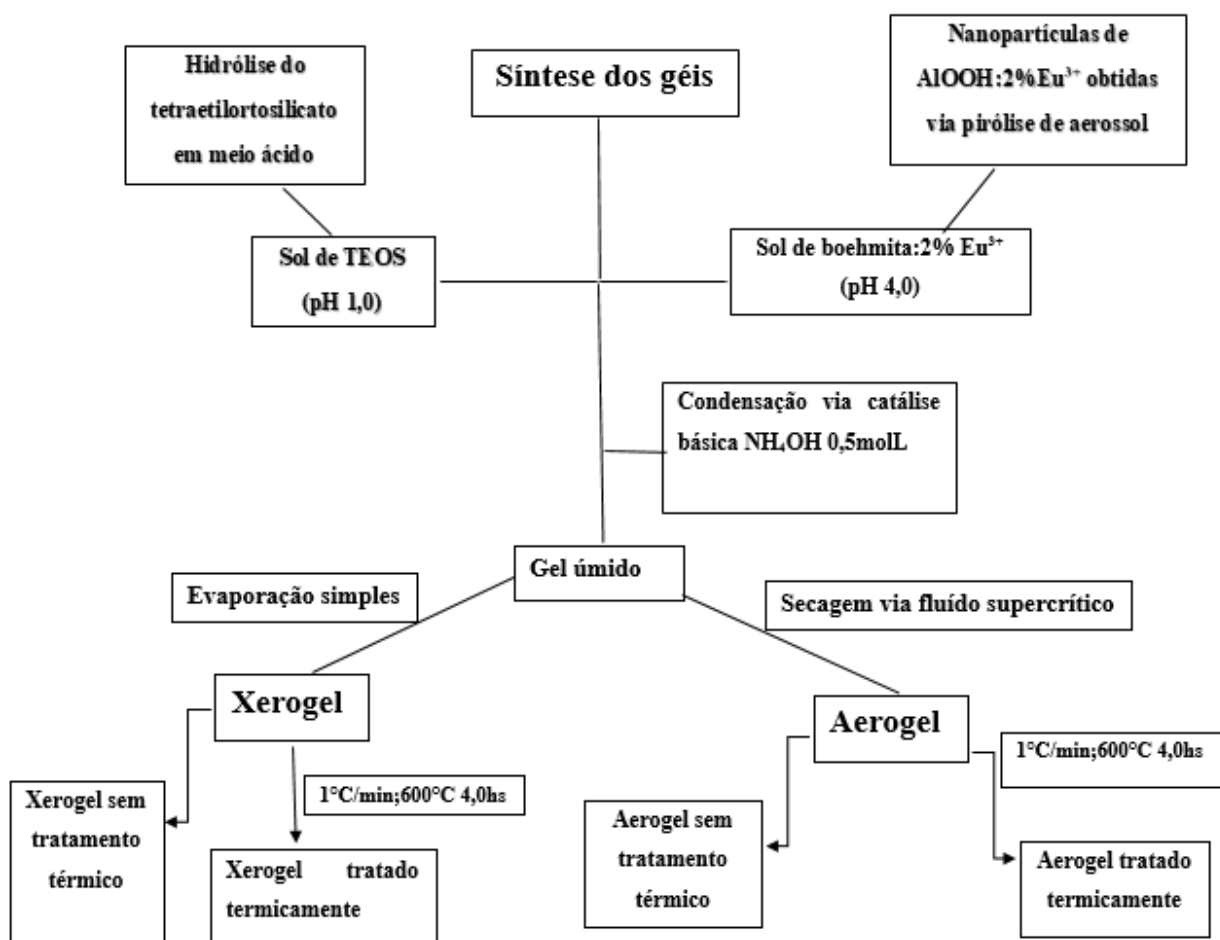
Alguns dos géis levados a condição de secagem através de fluído supercrítico não obtiveram o resultado esperado, as quais apresentaram-se úmidos e com forte odor de etanol. Assim, essas amostras não foram obtidas ao final do processo.

3.8 Obtenção dos xerogéis

A partir dos géis úmidos de diferentes composições apresentados na tabela 3, realizou-se a obtenção dos xerogéis. Frações do gel úmido (1,0x1,0) em frascos plásticos semiabertos foram deixados em repouso na bancada do laboratório pelo tempo de 24 à 36 horas, essa variação de tempo deve-se ao maior tempo necessário para a secagem dos géis com maior teor de boehmita. Com os géis secos, estes foram separados em duas frações, uma fração foi tratada termicamente, na condição de 600°C por 4,0 horas, com rampa de aquecimento igual à 1°C/min.

O fluxograma presente na figura 22 ilustra resumidamente todo o procedimento experimental descrito na obtenção dos precursores, géis, aerogéis e xerogéis.

Figura 22: Fluxograma ilustrando as principais etapas na obtenção dos precursores, géis, aerogéis e xerogéis.



3.9 Técnicas de Análise

3.9.1. Difração de raios X

Análises de difração de raios X em pó foram realizadas em dois diferentes equipamentos, um difratômetro modelo Miniflex II Rigaku DESKTOP X-ray com radiação $K\alpha$ do Cobre, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, monocromador de grafite com o passo de $0,04^\circ/s$ variando-se 2θ de 5 a 90° , análises realizadas no laboratório do grupo de sol-gel da Universidade de Franca (UNIFRAN), e também um difratômetro Bruker AXS D5005 equipado com tubo selado de cobre de $2,2 \text{ kW}$, com monocromador secundário de grafite e detector de cintilação, com radiação $K\alpha$ $1,5418 \text{ \AA}$, variando-se 2θ de 5 a 90° (monocromador de grafite com o passo de $0,02^\circ/s$, com tempo de integração de $0,4$ segundos e tempo total da corrida de $30,0$ minutos.).

3.9.2. Análise de fotoluminescência

As análises de fotoluminescência foram realizadas utilizando um Fluorolog 3 Horiba Jobin-Yvon SPEX TRIAX 550 equipado com monocromador duplo de excitação F182D e fotomultiplicadora Hamamatsu R928 operando em 900 W , equipamento este presente no Instituto de Química de Araraquara (UNESP/SP); os espectros de excitação e emissão foram coletados a temperatura ambiente, utilizando uma lâmpada contínua, enquanto que os tempos de vida foram através de uma lâmpada pulsada de xenônio de 450W .

3.9.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV e MEV-FEG)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram adquiridas utilizando um microscópio JEOL JEM - 100CX II, pertencente a FMRP-USP. As amostras foram suspensas em etanol.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO 50, em equipamento pertencente ao Departamento de Química da FFCLRP-USP. As amostras em pó foram recobertas com ouro e carbono através de um metalizador e evaporador Bal- Tec SCD 050. Já as imagens de MEV-FEG foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico da marca JEOL,

modelo JSM-7500F, equipado com detectores de elétrons secundário, presente no Instituto de Química de Araraquara (IQ-UNESP-SP). Os monólitos das amostras foram recobertos com ouro e carbono utilizando um metalizador e evaporador Bal-Tec SCD 050.

3.9.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de infravermelho por transformada de Fourier foram medidas no Departamento de Química FFCLRP-USP utilizando um equipamento Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR Spectrometer. As pastilhas foram feitas com KBr padrão espectroscópico Sigma-Aldrich. A região analisada foi de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , com *scans* de 30 medidas por segundo, com uma definição de $2,0\text{ cm}^{-1}$, à temperatura ambiente.

3.9.5. Análise térmica

Os dados de termogravimetria foram coletados por um TA Instruments SDT Q600 Simultaneous DTA-TGA, com rampa de temperatura de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 1000°C , sob fluxo de ar sintético utilizando $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como padrão.

3.9.6. Adsorção e dessorção de N_2

As análises para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foram realizadas utilizando o equipamento da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020 Physisorption, presente no laboratório de materiais porosos do Instituto de Química de Araraquara (IQ-UNESP).

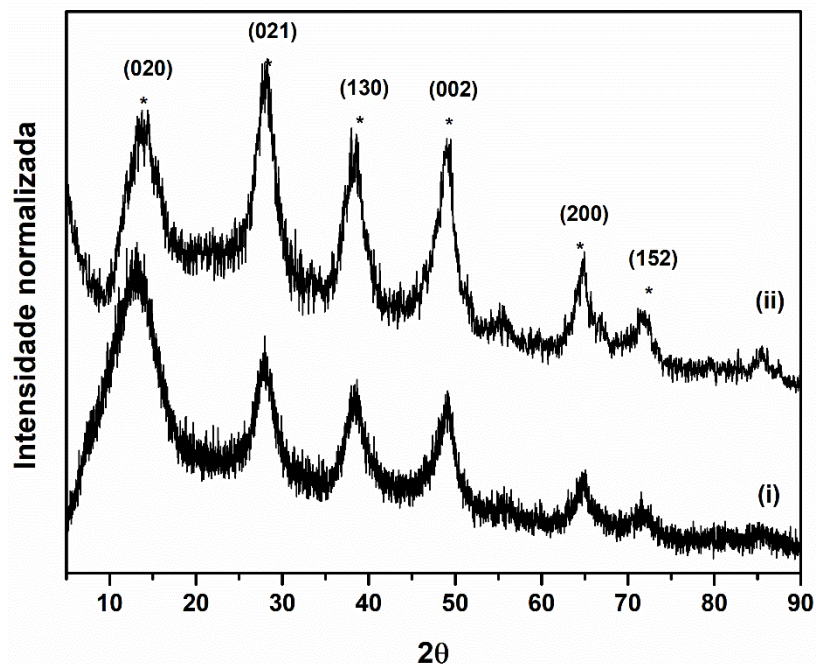
4. Resultados e discussão

4.1 Boehmita obtida por pirólise de aerossol.

4.1.1 Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X (figura 23) para a boehmita (γ -AlOOH), com e sem dopagem com Eu^{3+} , obtidos via pirólise de aerossol, apresentaram como característica comum picos alargados, coerente a material com tamanhos de cristalitos na escala manométrica⁴⁵.

Figura 23: Difractograma de raios X para as amostras obtidas por pirólise de aerossol (i) SP_AlOOH-Eu e (ii) SP_AlOOH.



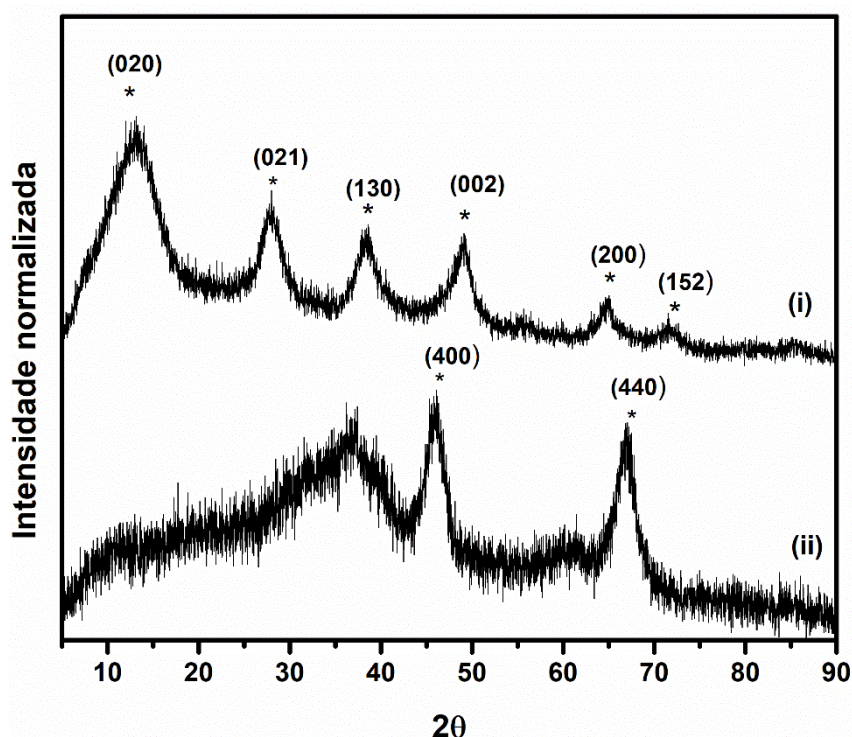
A posição e padrão de picos está em concordância com a fase da γ -AlOOH boehmita (JCPD no 21-1307)^{47,45,56}, apresentando os planos (020), (120), (031), (002) nas posições 2θ igual a 14; 28,4; 38,64; 49,12°, respectivamente. O cálculo do tamanho de cristalito foi realizado para os picos relativos aos planos (020), (021), (130) e (002) nas amostras de boehmita com e sem dopagem de íons Eu^{3+} , através da equação de Scherrer⁵⁷:

$$L_{1/2} = 0,9 \lambda / 2D_{hkl} \cos \theta_{hkl} \quad (7)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente a fonte ($\text{CuK}\alpha=1,5406 \text{ \AA}$; $L_{1/2}$ = largura a meia altura e D_{HKL} = dimensão do cristalito). E o tamanho médio de cristalito para a amostra de AlOOH pura foi de 3,02 nm e para a amostra dopada com 2% de Eu^{3+} foi de 2,63 nm.

A figura 24 apresenta os difratogramas de raios X para a amostra SP_AlOOH-Eu após tratamento térmico à 600°C por 4,0 horas, com rampa de aquecimento igual à $1^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

Figura 24: Difratogramas de raios X das amostras SP_AlOOH-Eu , (i) sem tratamento térmico e (ii) tratada termicamente a $600^\circ\text{C}/4,0$ horas.



O tratamento térmico da boehmita ($\gamma\text{-AlOOH}$) a 600°C por 4,0 horas levou a mudança de fase para alumina de transição $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, via conhecido processo de desidratação do material^{47,53,58,59}. Em comparação aos picos cristalográficos da boehmita precursora, a alumina de transição $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta somente dois picos bem definidos e alargados na região de 2θ igual a 46° e 67° (JCPDS 10-0425)⁵⁸⁻⁶⁰, correspondente aos planos 400 e 440, respectivamente.

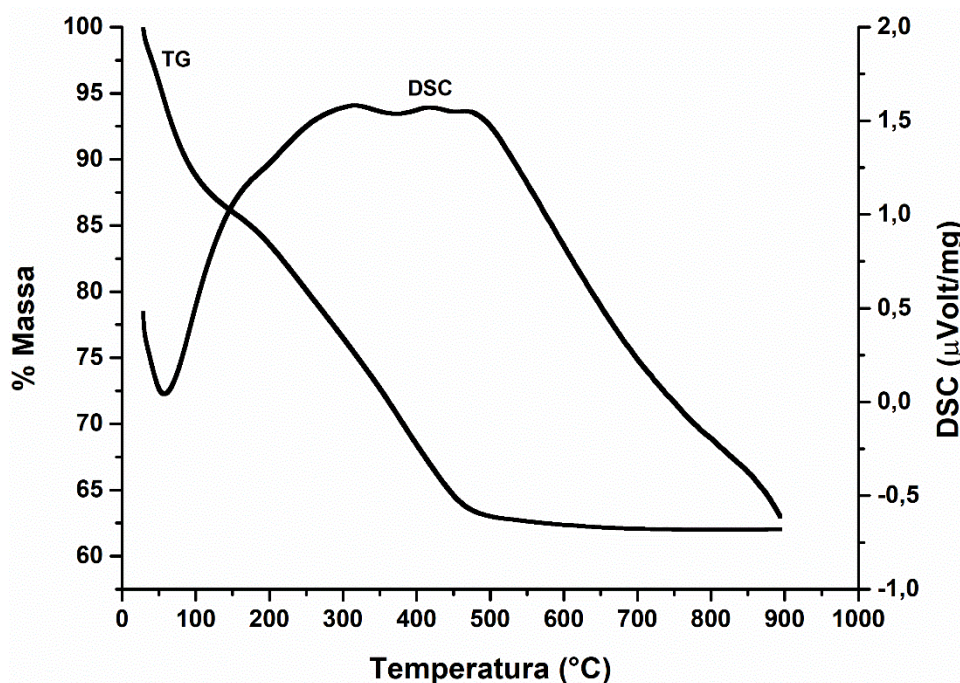
O tratamento térmico promovido na boehmita alterou a estrutura, em que os átomos de Al^{3+} se apresentam em ambiente octaédrico na $\gamma\text{-AlOOH}$ e passam a apresentar ambiente de coordenação octaédrico e tetraédrico na estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, em que o

processo de transferência dos átomos de hidrogênio, distorção estrutural com formação das pontes Al-O-Al e conseqüente perda de moléculas de água, ou a migração de átomos de alumínio da rede são responsáveis pela produção dos novos sítios tetraédricos presentes na estrutura⁶⁰. O tamanho médio dos cristalitos para a alumina de transição, nos picos 400 e 440 foi de 2,60 nm, o que é condizente com a estrutura pouco cristalina da alumina de transição.

4.1.2. Análise térmica da γ -AlOOH

Na figura 25, é apresentada a curva de TG/DSC para a amostra de boehmita obtida via pirólise de aerossol. A condição de análise: rampa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de oxigênio, até 1000°C.

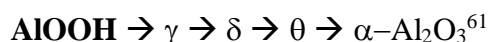
Figura 25: Curva de TG e DSC realizada em fluxo de ar atmosférico para a amostra SP_AlOOH.



A curva de TG para a boehmita apresentou os eventos característicos para a matriz pura, ou seja, uma perda de massa contínua até a temperatura de aproximadamente 450°C. O processo de tratamento térmico da γ -AlOOH foi acompanhada da perda das moléculas de água adsorvidas na superfície, e posteriormente a perda das moléculas de água adsorvidas quimicamente na estrutura da γ -AlOOH⁴⁷, e posteriormente com o aumento da temperatura, ocorre a mudança de fase para a alumina de transição γ -Al₂O₃ através do

colapso estrutural da boehmita, em que ocorre aproximação das camadas lamelares, cisalhamento das estruturas, em conjunto com a migração dos íons Al^{3+} de sítios octaédricos para sítios tetraédricos⁴⁷.

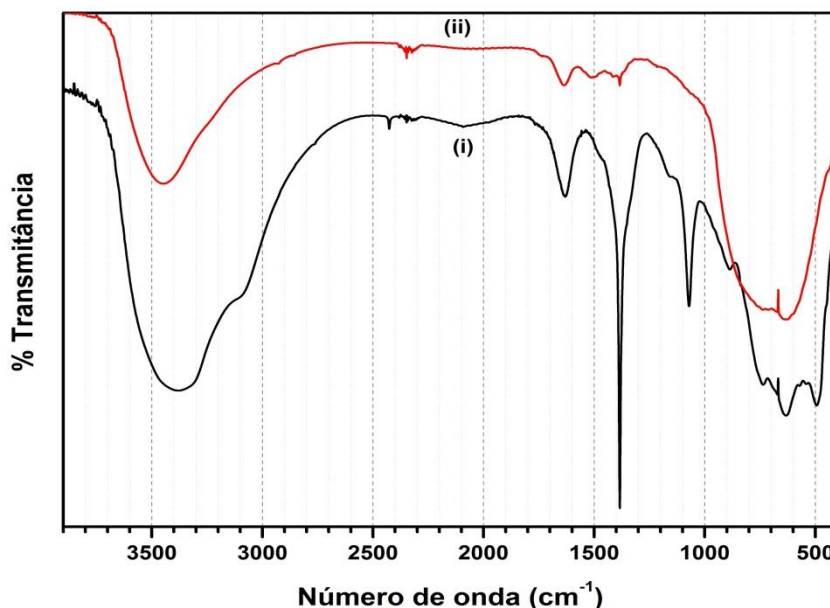
A estrutura da boehmita, persistindo o tratamento térmico, passa de um oxihidróxido a óxido, obedecendo a seguinte sequência:



4.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A variação da estrutura, com o tratamento térmico, já observado pela difração de raios X e análise térmica, também foi confirmada pelos espectros vibracionais na região do infravermelho (figura 25) para as amostras de γ -AlOOH obtida por pirólise de aerossol inicial e o resultado do tratamento à 600°C. Para a amostra de γ -AlOOH sem tratamento térmico, as bandas em 3440 e 1634 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos e contração dos grupos OH e H-O-H de moléculas de água adsorvidas na estrutura da boehmita^{53,62}. Na posição de 3080 cm^{-1} temos o desdobramento do tipo (Al)-OH, referente a boehmita⁶²; em 1634 cm^{-1} , temos a banda atribuída a estrutura amorfa da AlOOH⁶². Na posição de 1384 cm^{-1} , temos um pico referente ao íon NO_3^- referente ao HNO_3 adicionado no momento da peptização⁵⁵ do sol de AlOOH antes de ser lançado no sistema de pirólise de aerossol.

Figura 26: Espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras (i) SP_AIOOH; e (ii) SP_AIOOH tratada termicamente a 600°C / 4,0 horas.



Para as posições 1168 e 1070 cm^{-1} , temos os modos vibracionais simétricos e assimétricos da ligação Al-O-H na estrutura da boehmita⁶³; na posição 887 cm^{-1} são os modos vibracionais da estrutura tetraédrica do AlO_4 ⁶². As posições em 633 e 495 cm^{-1} são referentes, respectivamente, ao modo de flexão e a deformação simétrica da estrutura octaédrica AlO_6 ⁶².

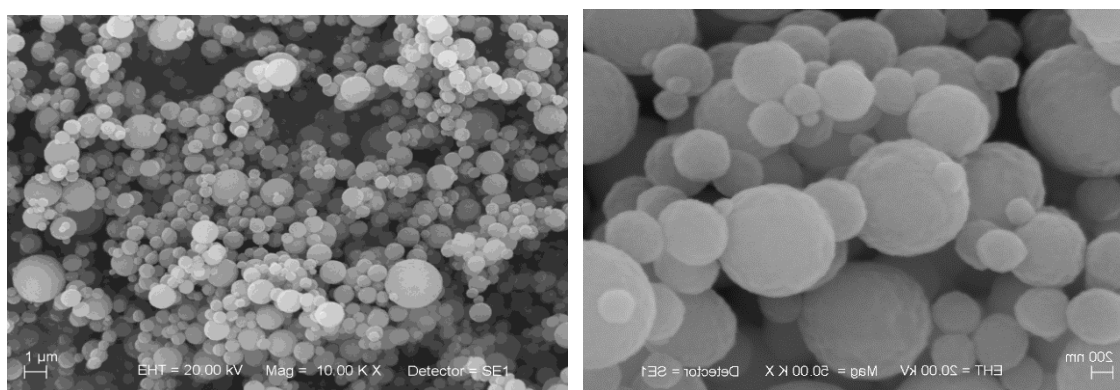
Para a alumina de transição $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, obtida após o tratamento térmico realizado de 600°C por 4,0 horas, o espectro de absorção na região do infravermelho apresenta as bandas em 3440 cm^{-1} referente ao estiramento dos grupos O-H remanescente. Nas posições de 1380 e 1630 cm^{-1} as bandas são referentes a rede Al-O-Al; em 630 e 750 cm^{-1} são as vibrações atribuídas a estrutura AlO_6 remanescente e da pseudoboehmita⁶⁴.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na microscopia (figura 27), o perfil morfológico das partículas obtidas por pirólise de aerossol foi confirmado, com morfologia esférica bem definida, e diâmetro polidisperso; o diâmetro das partículas varia de nanômetros à microns^{53,65}. Em outros trabalhos⁴⁷, a nebulização do precursor seria determinante na distribuição dos diâmetros das partículas do material, pois a frequência utilizada da pastilha piezoelétrica para gerar ultrassom, associado a concentração da solução precursora e tempo de residência do

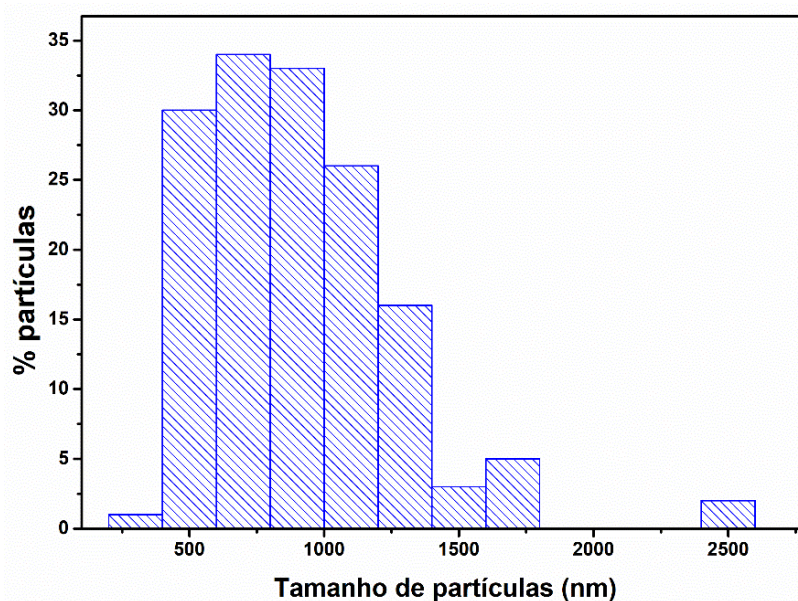
aerossol nas zonas térmicas do equipamento seriam determinantes no tamanho das partículas a serem formadas. Contudo, o sistema fechado força a aproximação das gotas geradas e o processo de coalescência ocorre já dentro da câmara de nebulização e início da zona de pré-secagem, desta forma, no sistema utilizado o controle de tamanhos de partículas foi impossibilitado.

Figura 27: microfotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra SP_AIOOH.



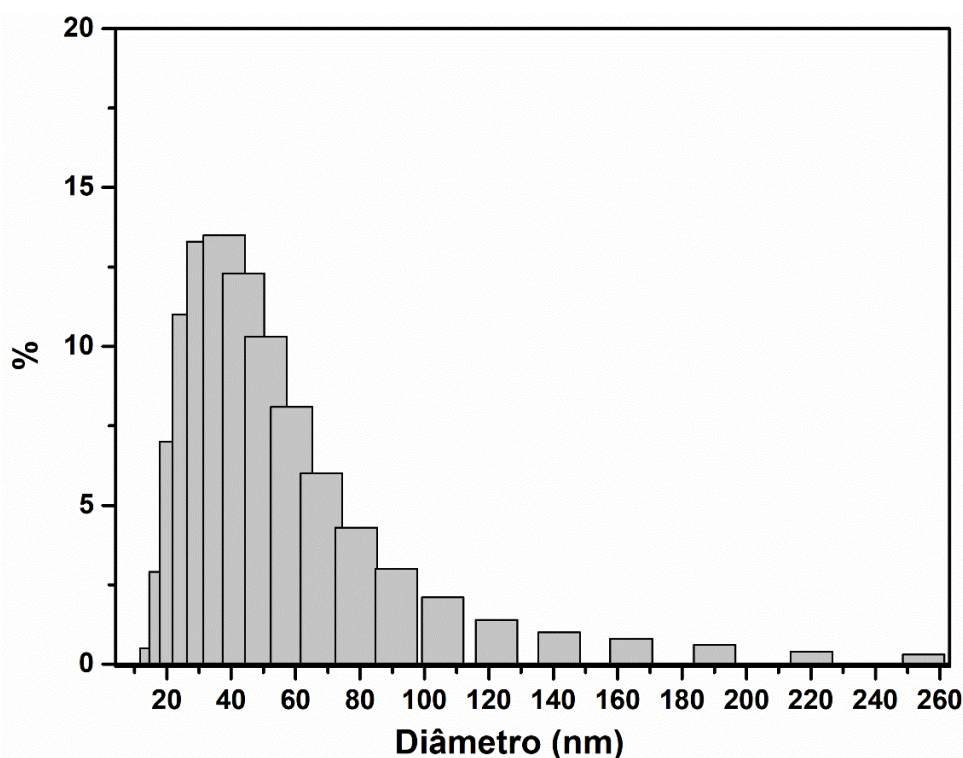
Na microscopia, observaram-se partículas com morfologia esférica e diâmetro polidisperso; com tamanho médio de 750 nm, mas com partículas atingindo tamanho de até 2,5 microns, figura 28.

Figura 28: Distribuição de diâmetros das partículas de AIOOH utilizando o software de processamento de imagens IMAGEJ, a partir da análises de figuras de MEV.



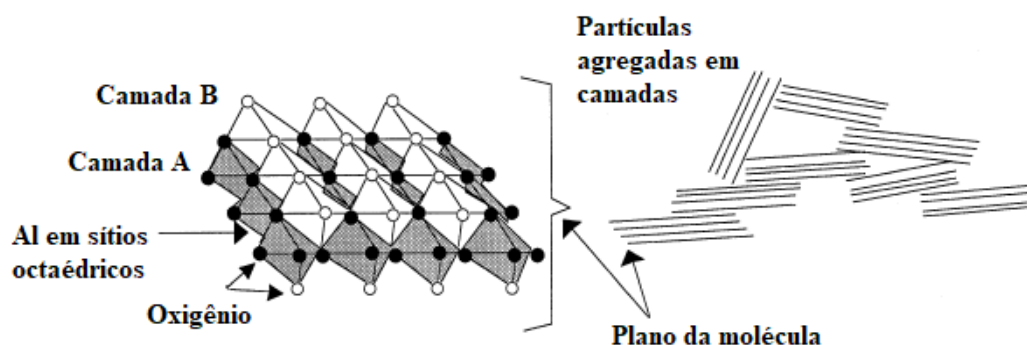
O material obtido através da pirólise de aerossol, devido as características de superfície, como a grande quantidade de sítios de grupamentos –OH, permitem que o material seja redisperso em água como já descrito por Caiut *et al*^{46,47,53}, e as partículas resultantes dessa dispersão foram analisadas por espectroscopia de correlação de fótons, como resultado o raio hidrodinâmico das partículas de AlOOH redispersas foi obtido. A figura 29 apresenta o resultado para a distribuição de diâmetros hidrodinâmicos após redispersão do material em água.

Figura 29: Distribuição dos diâmetros hidrodinâmico para amostra SP_AlOOH redispersa em água (pH=7,0).



O tamanho reduzido das partículas redispersas foi resultado da união da estrutura cristalina da boehmita, ou seja, estrutura ortorrômbica, com os átomos de alumínio dispostos no centro de um octaedro distorcido, e com grande número de grupamentos -OH localizados na superfície externa das camadas duplas formadas do material⁶⁰, figura 30, adaptado de Pierre et al²³. O elevado número de moléculas de água interlamelas (confirmado por análise térmica), facilitou o processo de desagregação das subpartículas que formam a grande esfera de boehmita (com diâmetro médio de 750 nm, vide figura 27), formando essa suspensão estável de nanofibrilas de boehmita, com diâmetro médio de 30 nm.

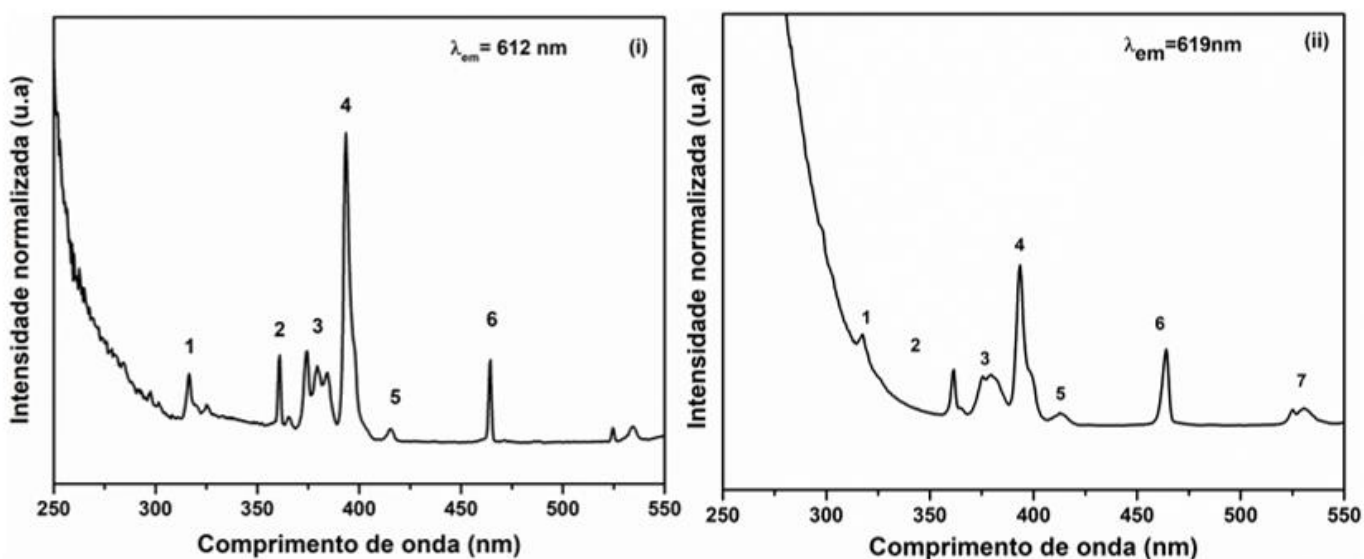
Figura 30: Ilustração da estrutura octaédrica da boehmita, com os átomos de alumínio no centro, e os átomos de oxigênio nas pontas do octaedro, e como as lamelas podem se organizar. Imagem adaptada de Pierre *et al*²³.



4.1.5 Espectros de Luminescência e Análise do tempo de vida para o nível 5D_0 para o íon Eu^{3+} .

As figuras 31 e 32 apresentam os espectros de excitação e emissão, respectivamente, para as amostras de boehmita dopadas com 2% Eu^{3+} , obtidas via pirólise de aerossol, sem a realização de tratamento térmico e após passar por tratamento térmico à 600°C .

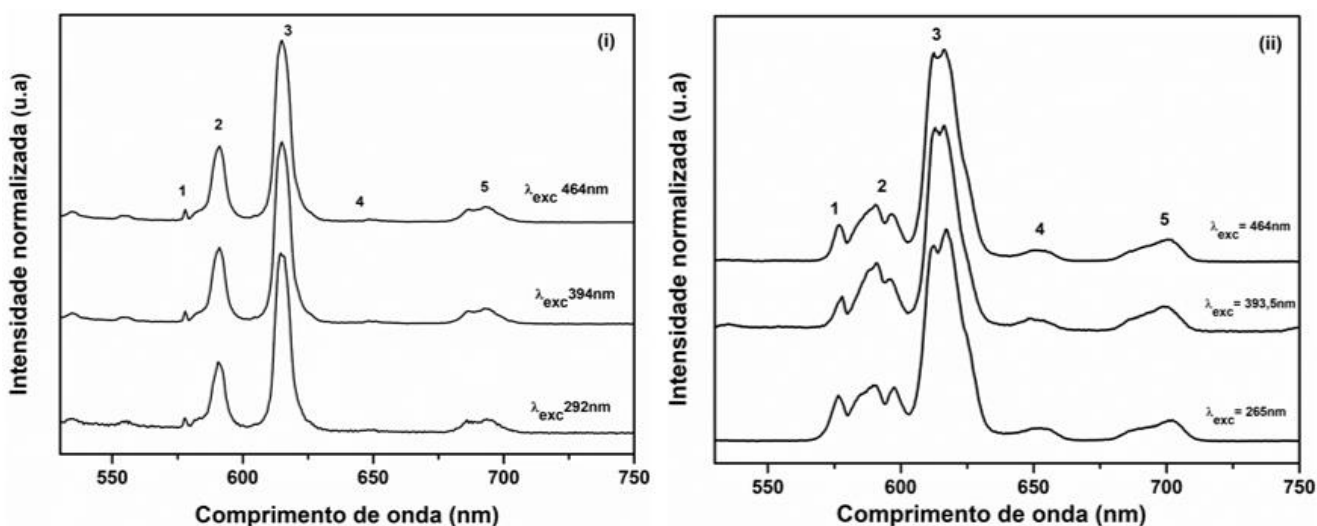
Figura 31: Espectros de excitação, a temperatura ambiente, para a amostra SP_AIOOH-Eu, (i) sem tratamento térmico e (ii) tratada termicamente a $600^\circ\text{C}/4,0$ horas, em ambos os espectros foi monitorada a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.



Os espectros de excitação de ambas as amostras SP_AlOOH-Eu (antes e após tratamento térmico) apresentaram as bandas de excitação características para as transições ff do íon Eu^{3+} , em 318 (1), 361 (2), 380 (3), 393 (4), 414 (5), 464 (6) e 525 (7) nm, representados as transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_3$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, respectivamente^{46,53}. Em trabalhos realizados anteriormente⁴⁶, observou-se que a banda de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ possui pouca intensidade na γ -AlOOH quando comparadas com as transições ff, intensidade esta que aumenta na alumina de transição, o que sugere que a interação oxigênio - európio é mais fraca na boehmita do que na alumina de transição⁴⁶.

Para a amostra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, as bandas de excitação relativas as transições ff apresentaram-se mais alargadas. Ou seja, estas bandas, quando comparadas com as da boehmita, se apresentaram mais alargadas e é uma característica de um material com menor cristalinidade e com íons Eu^{3+} em diferentes ambientes de simetria^{46,58,63}.

Figura 32: Espectros de emissão para a amostra SP_AlOOH-Eu, (i) sem tratamento térmico e (ii) tratada termicamente a 600°C/4,0 horas, os espectros foram obtidos excitando nas bandas relativas a transferência de carga, a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ e a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, todos a temperatura ambiente.



Para as emissões da $\gamma\text{-AlOOH}$, excitando na matriz ou diretamente no íon, são observadas as emissões nas regiões de 578, 590, 614, 650 e 693 nm, correspondente as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, respectivamente. Os picos referentes as transições a partir do ${}^5\text{D}_0$ apresentaram-se alargados, condizente com um ambiente pouco cristalino da boehmita, em que os íons Eu^{3+} encontram-se na região inter-

lamelar da estrutura octaédrica distorcida da boehmita, assim coexistem diferentes ambientes de simetria entre as lamelas e na região externa ao cristalito⁴⁶. A grande quantidade de grupamentos hidroxilas e AlOOH amorfo presentes na superfície da boehmita refletem nos espectros de emissão do material, sem desdobramento das banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1-2}$, em 590 e 612 nm⁴⁶.

Já para a γ -Al₂O₃, os espectros de emissão excitando diretamente na matriz ou diretamente no íon, são observadas as emissões nas regiões de 578, 590, 614, 650 e 700 nm, correspondente as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, respectivamente^{46,66}. As bandas de emissões se apresentam mais alargadas e com mais desdobramentos quando comparados com a boehmita dopada, possivelmente pela migração dos íons Eu³⁺ para diferentes ambientes de simetria após a amostra passar por tratamento térmico e aumento da interação do íon lantanídeo com a estrutura da alumina de transição.

Os resultados (tabela 5) obtidos para o tempo de vida do estado excitado 5D_0 para as amostras de boehmita dopadas com 2% Eu³⁺, obtidas via pirólise de aerossol, sem a realização de tratamento térmico e após passar por tratamento térmico à 600°C, confirmam as alterações já discutidas. O tempo de vida para o nível 5D_0 na amostra de γ -AlOOH:2% Eu³⁺ é condizente com o íon Eu³⁺ em ambiente altamente hidratado. Já o tratamento térmico e mudança de fase da boehmita precursora levaram a perda de grupamentos hidroxilas e moléculas de água adsorvidas, responsável por processo de supressão da emissão a partir do nível 5D_0 ^{56,63}. Assim, na alumina de transição, os tempo de vida para o nível 5D_0 indicaram dois tipos de ambientes para o íon Eu³⁺, um com tempo de vida de 1,15 ms e outro de 0,66 ms.

Tabela 5: Tempo de vida médio (ms) do íon Eu³⁺ no estado excitado monitorando transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, obtido experimentalmente através do método do máximo de I₀/e.

Amostra	λ_{exc} (nm)	Tempo de vida (ms)
γ -AlOOH:2% Eu ³⁺	250	0,19
	393	0,18
γ -Al ₂ O ₃ :2% Eu ³⁺	250	1,15
	393	0,66

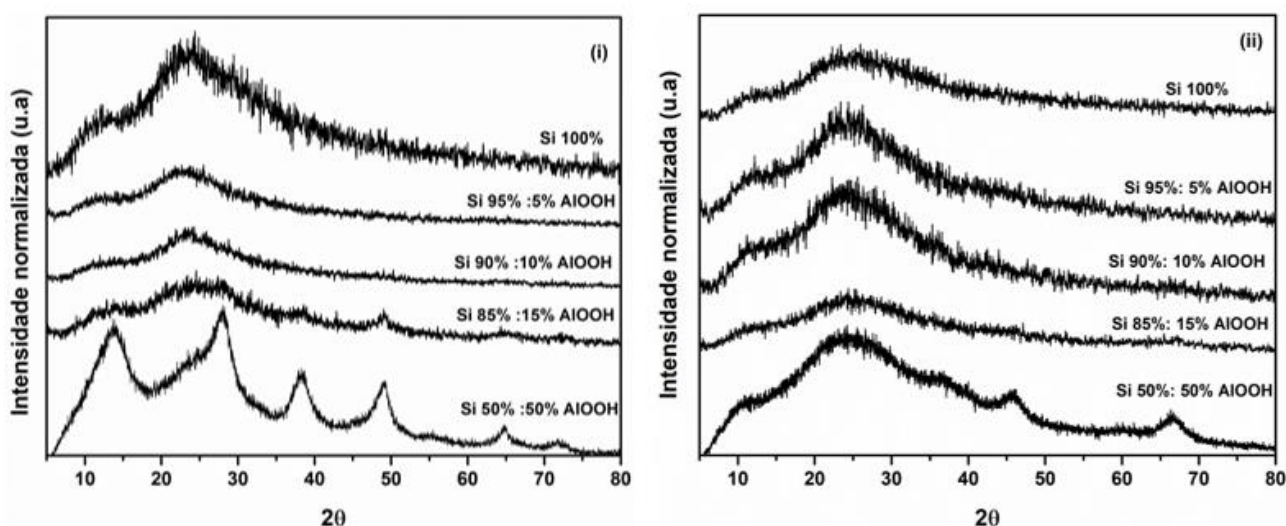
4.2 Xerogéis dopados com Eu^{3+}

A classe de materiais dos xerogéis foram tomados como parâmetros de comparação à classe dos aerogéis, motivação principal deste trabalho. Dessa maneira, como já descrito na seção experimental, uma fração dos géis úmidos passou pelas condições experimentais adequadas para a obtenção dos xerogéis e consequentes caracterizações estruturais e espectroscópicas.

4.2.1. Difração de raios X

A análise por difração de raios X em pó (Figuras 33 e 34) confirmou o perfil de pouco cristalino das amostras. Nas maiores proporções de sílica, basicamente um halo amorfo foi observado; a baixa quantidade de boehmita adicionada nas amostras não foi suficiente para possibilitar a detecção de picos de difração relativos a seus planos. Somente a partir da proporção 85Si:15Al, o xerogel apresentou picos cristalográfico discretos, que evidenciou a fase $\gamma\text{-AlOOH}$, por exemplo, em 2θ igual a 49° , correspondente ao plano (002)⁴⁷, e menos evidentes em 38° relativo ao plano (130).

Figura 33: Difratogramas de raios X em pó para as amostras de xerogéis (I) antes e (II) após tratamento térmico, as proporções estão descritas nos difratogramas.

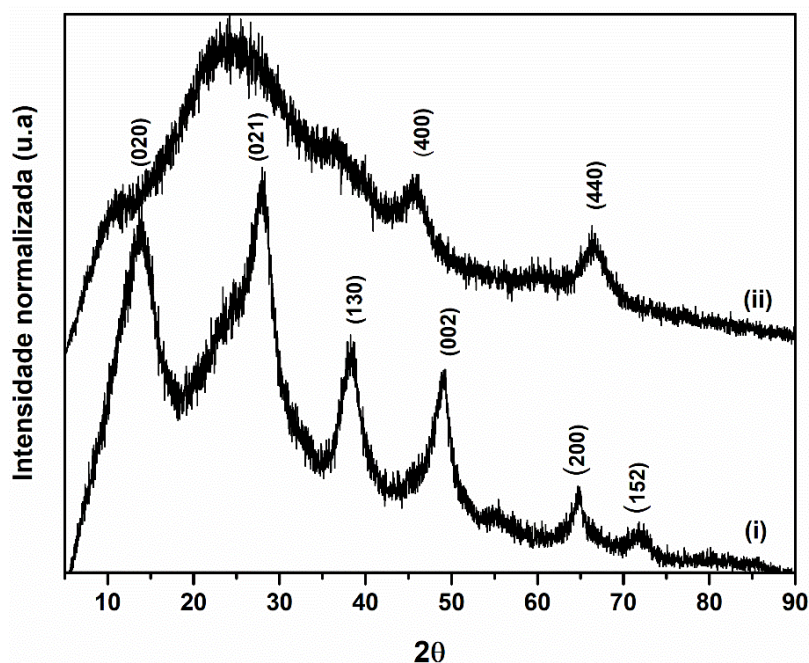


Novamente, para as amostras após tratamento térmico em temperatura capaz de promover a mudança de fase da $\gamma\text{-AlOOH}$ à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, os picos cristalográficos

normalmente alargados nas regiões de 2θ igual a 46° e 67° ^{58,65} não foram detectados. Somente um halo referente a sílica na região de 2θ entre 20° a 30° ⁶⁷.

Contudo, o perfil de difração foi consideravelmente diferente para a amostra Xero 50Si50Al, Figura 34, neste o halo característico da Sílica amorfa é quase que encoberto pelos picos largos característicos na boehmita nanocristalina. Após o tratamento térmico, na amostra Xero50Si50Al-TT foi evidente o baixo grau de cristalização, apresentando-se como sílica amorfa, como o halo característico na região de 2θ entre 20° a 30° , e picos alargados da alumina de transição, em 2θ igual 46° e 67° , como citado por Zagrajczuk *et al*⁶⁷.

Figura 34: Difratoograma de raios X para as amostras (i) Xero 50Si50Al e (ii) Xero 50Si50Al-TT, ambos dopados com 2% de íons Eu^{3+} .

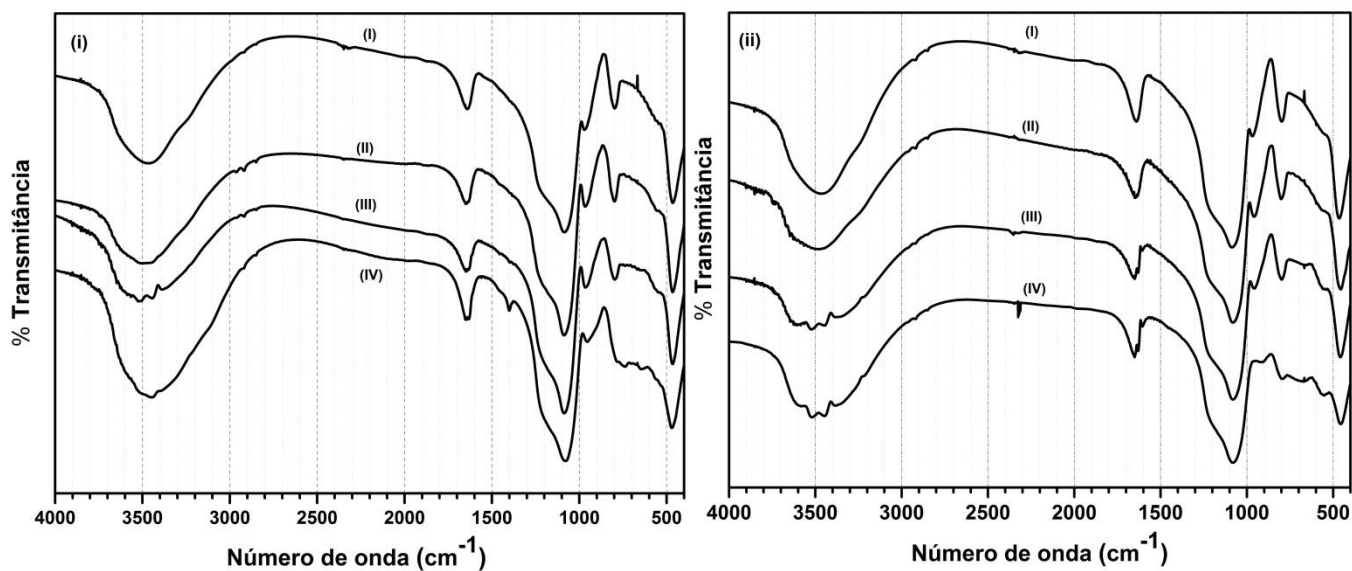


4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional no infravermelho evidenciou a presença da sílica nos xerogéis obtidos, figura 35. Com bandas em 470 e 558 cm^{-1} , relativa a deformação O-Si-O e a vibração Si-O, presente na ligação O-Si-O e como defeitos da rede SiO_2 ⁶⁸, respectivamente. Na região de 968 e 1090 cm^{-1} , temos o estiramento no plano para a ligação Si-O, presente no Si-OH, e o estiramento antissimétrico, presente na rede Si-O-Si⁶⁸, respectivamente. Os sinais nas regiões de 1653 e 3490 cm^{-1} são referentes a vibração

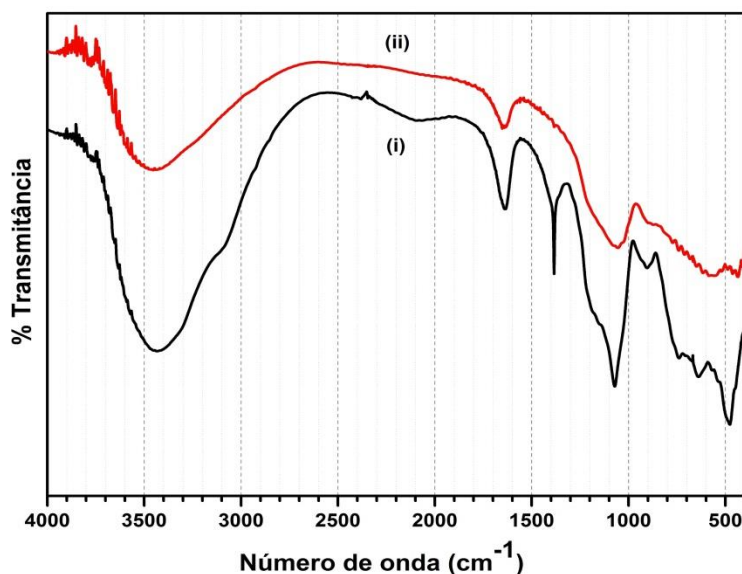
de modo simétrico da molécula de água (H-OH) e da vibração O-H presente nos grupamentos hidroxila da molécula de água e na estrutura Si-O-H, respectivamente. Sinais referentes à estrutura da boehmita, principalmente na região de identidade do espectro vibracional, no intervalo de 400 a 1200 cm^{-1} , não estavam evidentes, os sinais começaram a ficar mais intensos somente a partir da proporção de 25% de AlOOH , em concordância ao observado também por Aravind *et al*²⁴, por exemplo a evolução da banda em 745 cm^{-1} , referente ao estiramento A – O – H.

Figura 35: Espectros vibracionais na região do infravermelho para os xerogéis (i) antes e (ii) após tratamento térmico, de composição 100 (I), 95 (II), 90 (III) e 85% (IV) de TEOS, em pastilha de KBr.



Os espectros vibracionais dos xerogéis tratados termicamente pouco se diferem dos xerogéis precursores, pois nas proporções utilizadas de alumínio, o sinal respectivo a essa matriz foram encobertos pelos sinais da sílica. Ocorreu a diminuição da intensidade da banda vibracional referente a ligação –OH presente na molécula de água e na ligação Si-OH, na região de 3490 cm^{-1} . O estiramento simétrico Si-O-Si em aproximadamente 800 cm^{-1} diminui com o aumento da proporção de alumina na matriz^{24,67,68}.

Figura 36: espectros vibracionais da região do infravermelho para as amostras de xerogéis de composição 50% de cada matriz, (i) não tratado termicamente e (ii) tratado.



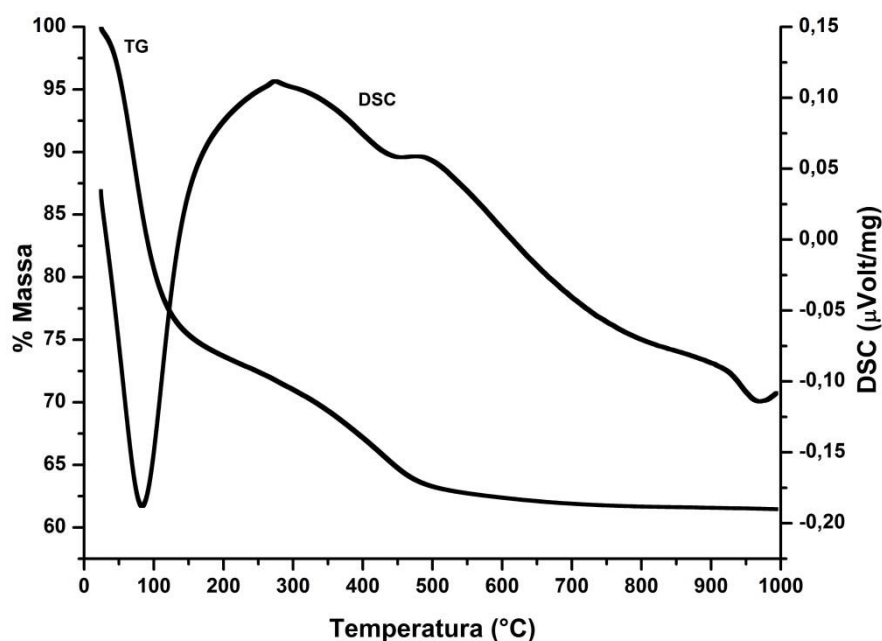
Os espectros vibracionais dos xerogéis com maior composição de alumina 50%, figura 36, os modos vibracionais antes não evidentes nos materiais de menor composição de matriz de alumínio, se tornaram mais nítidos neste caso. As bandas na região de 3451 e 1634 cm^{-1} são referentes as vibrações de hidroxila -OH e na molécula de água H-OH ; em 3080 cm^{-1} temos o desdobramento do tipo $(\text{Al})\text{-OH}$, referente a boehmita⁶², sinal este não apresentável nos materiais de mais baixa composição da matriz. Em 1384 cm^{-1} , um sinal aparente de NO_3^- presente, o qual é referente ao processo de peptização⁵⁵ durante a síntese da boehmita; o sinal em 1071 cm^{-1} é referente a vibração antissimétrica da ligação Si-O-Si ⁶⁸. O sinal em 591 cm^{-1} , segundo Zagrajczuk *et al*⁶⁷, é referente as vibração da ligação Al-O-Al presente nos octaedros (AlO_6) da boehmita antes do tratamento térmico. Após tratamento térmico, ocorre a diminuição das vibrações referentes a ligação -OH e H-OH , na região de 3451 e 1634 cm^{-1} ; o sinal em 3080 cm^{-1} da ligação $(\text{Al})\text{-OH}$ presente na boehmita desaparece, devido a mudança de fase cristalográfica para uma alumina de transição ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). O desaparecimento do sinal em 1384 cm^{-1} , característico do NO_3^- residual da peptização da boehmita⁵⁵, 477 cm^{-1} referente a defeitos da estrutura SiO_2 , como a mudança do perfil da banda em 1071 cm^{-1} da ligação Si-O-Si são evidências da mudança de estrutura do material inicial, como o destaque para a vibração na posição de 905 cm^{-1} , o qual no trabalho de Aravind *et al*²⁴ foi atribuído a ligação formada entre Si-O-Al , formando uma rede tridimensional, ocorrendo através da ligação cruzada entre a boehmita e o precursor de sílica.

A formação desse tipo de ligação (Si-O-Al), em diversos outros trabalhos, apresenta a justificativa para o reforço estrutural adquirido com a inserção de sílica na formação do gel úmido primeiramente, tendo em vista a grande resistência mecânica dos géis de sílica quando comparados com os de alumina²³, sintetizados a partir dos alcóoxidos, ou mesmo a resistência térmico que o compósito^{54,68,69} sílica-alumínio apresenta quando comparado com a matriz única de cada um desses materiais.

4.2.3 Análise térmica para os xerogéis de composição 50%

A amostra com maior concentração de boehmita (50% na composição % mol/mol) teve seu perfil térmico estudado análise térmica do xerogel. Na figura 37 é ilustrada as curvas de análise térmica diferencial (DSC) e TG realizada para a amostra de xerogel 50% TEOS:50% AlOOH:2% Eu³⁺.

Figura 37: Curva TG e DSC para a amostra Xero 50Si50Al dopada com 2% de íons Eu³⁺, nas condições de 10°C/min até 1000°C, em atmosfera de O₂.



Através da curva, nota-se um processo bem semelhante ao sofrido pela boehmita (figura 25), em que na região até 100°C, ocorre uma expressiva perda de massa (contudo mais acentuada ao que foi observado na boehmita precursora), e na curva DSC, um evento endotérmico é observado, sugerindo a eliminação de etanol e água, neste caso, adsorvidos na rede do material⁶⁹; na boehmita, esse primeiro evento é associado somente ao processo

de desidratação. Um segundo evento endotérmico foi observado no xerogel na região de 450°C, que pode ser associado a mudança de fase cristalográfica da boehmita ($\gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), e também a de perda de massa, atribuída a eliminação de grupamentos orgânicos oriundos dos precursores, bem como desidratação da sílica. No caso da Boehmita, figura 25, esse evento teve início em mais baixa temperatura, em 320°C. O resultado foi condizente com o esperado, pois o processo de tratamento térmico promovido na amostra primeiramente leva ao processo de desidratação e persistindo, a mudança da fase cristalográfica e rearranjo estrutural^{59,61,69}. Por fim, como mostrado por Chen *et al*⁶⁹, a adição de sílica à matriz promoveu um deslocamento térmico do início da mudança de fase da alumina.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura de alta-resolução (MEV-FEG) e transmissão (MET).

As amostras de xerogéis antes e após o tratamento térmico foram analisadas por microscopias eletrônicas de varredura de alta resolução (figuras 38 e 39), visando caracterizar a superfície do material sintetizado, e avaliar o possível fechamento de poros ou alterações superficiais com o tratamento térmico.

Figura 38, nas imagens ao xerogel 90Si10Al foram evidenciadas as cavidades de diâmetros variáveis numa superfície irregular. Já para a amostra Xero 90Si10Al-TT, as imagens de MEV indicaram menores cavidades na superfície da amostra; provavelmente consequência do processo de sinterização dos poros inicialmente presentes na amostra sem tratamento térmico, e assim compactando ainda mais a estrutura do material após o tratamento térmico. Para as amostras Xero 85Si15Al e Xero85Si15Al-TT (figura 39-i e ii), as imagens indicaram um material inicialmente muito poroso, contudo após tratamento térmico ocorreu a redução dos poros sobre a superfície, processo esperado devido a sinterização possível de ocorrer na temperatura de tratamento em mufla.

Figura 38: Microfotografia (MEV-FEG) da amostra (A,B) Xero 90Si10Al e (C,D) Xero 90Si10Al-TT.

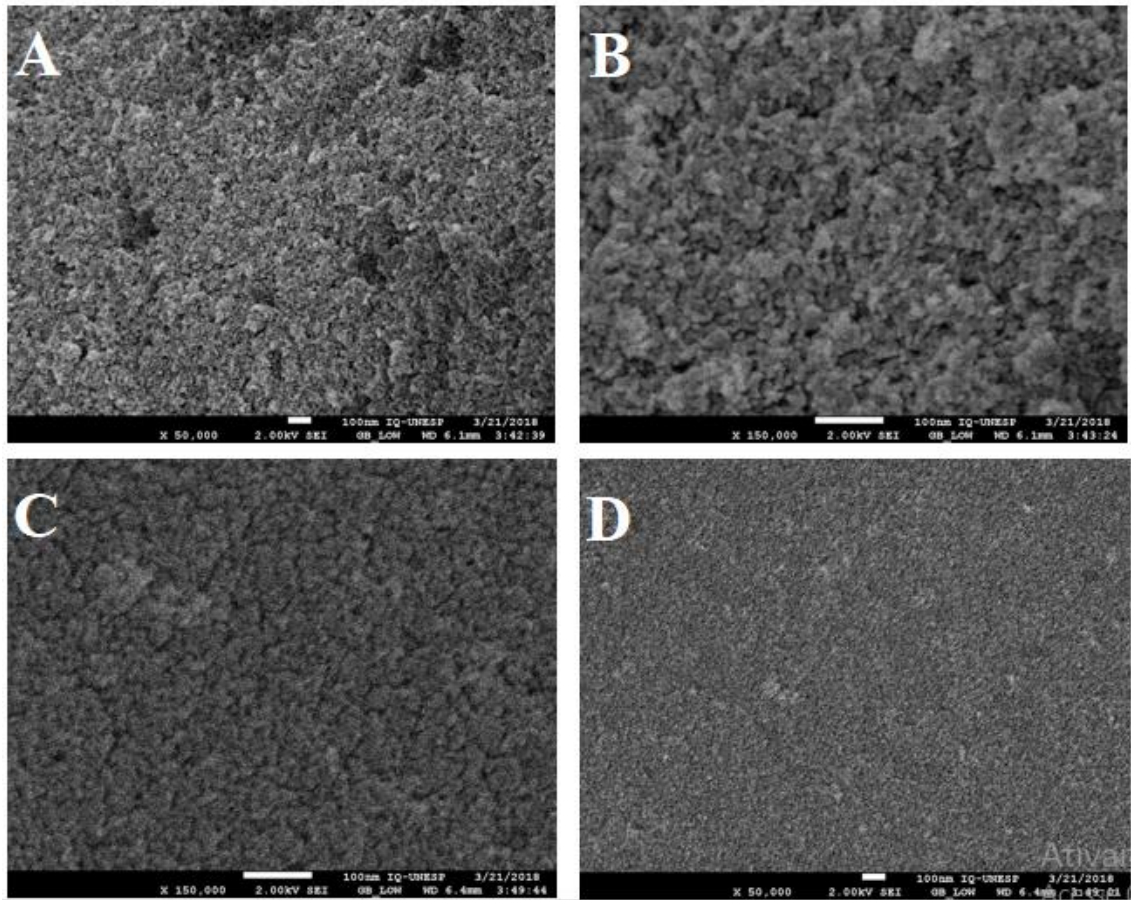
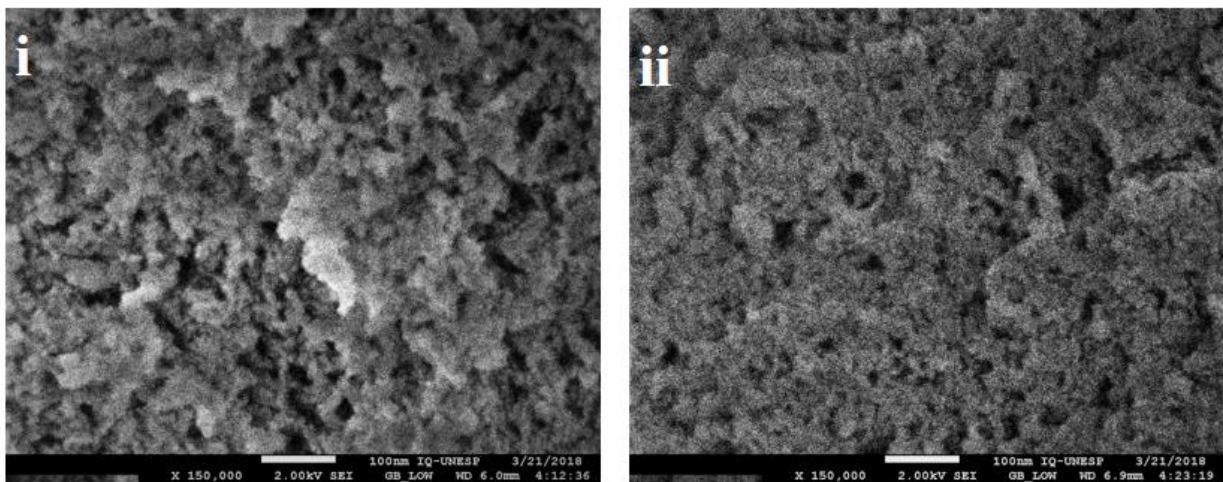


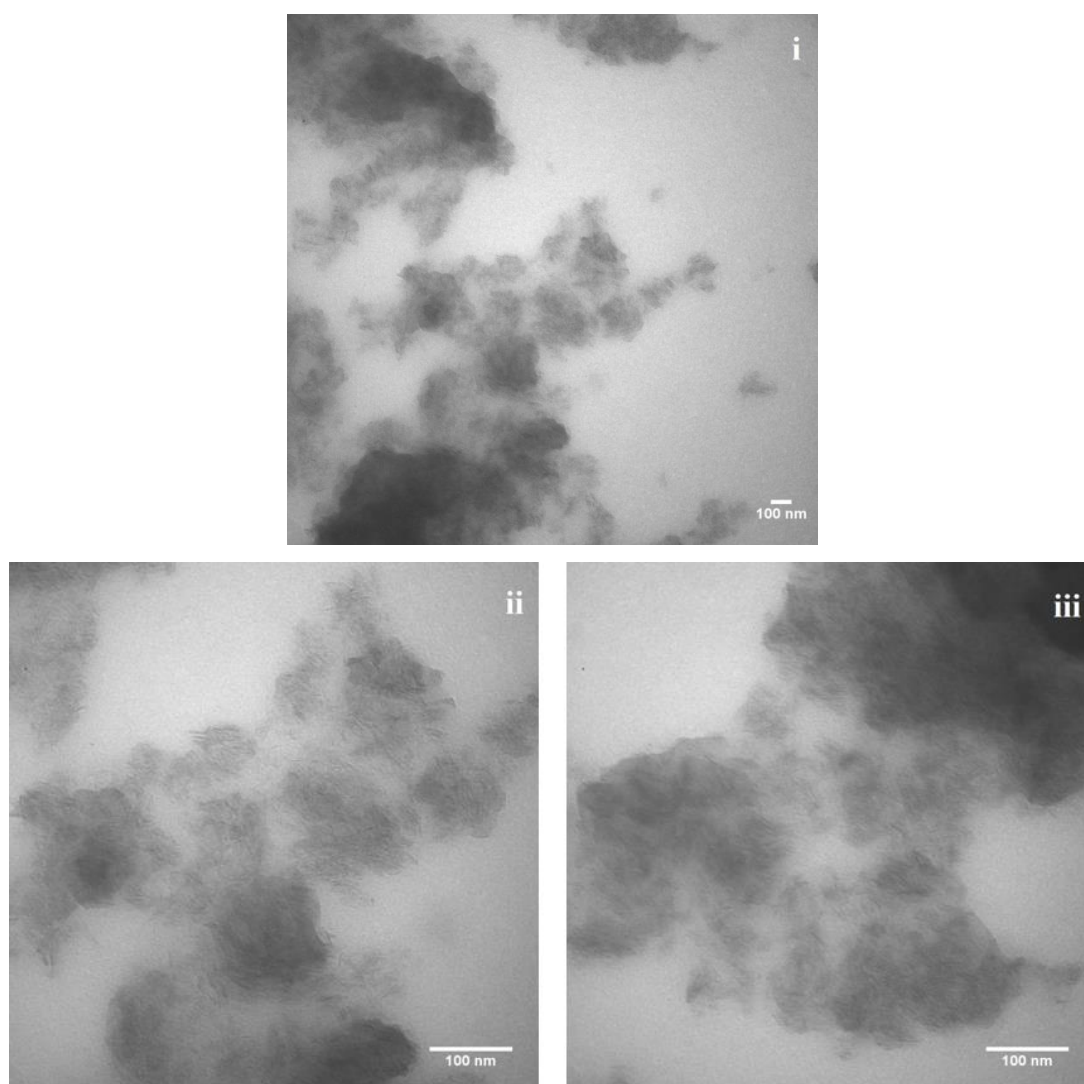
Figura 39: Microfotografia (MEV-FEG) da amostra (i) Xero 85Si15Al e (ii) Xero 85Si15Al-TT.



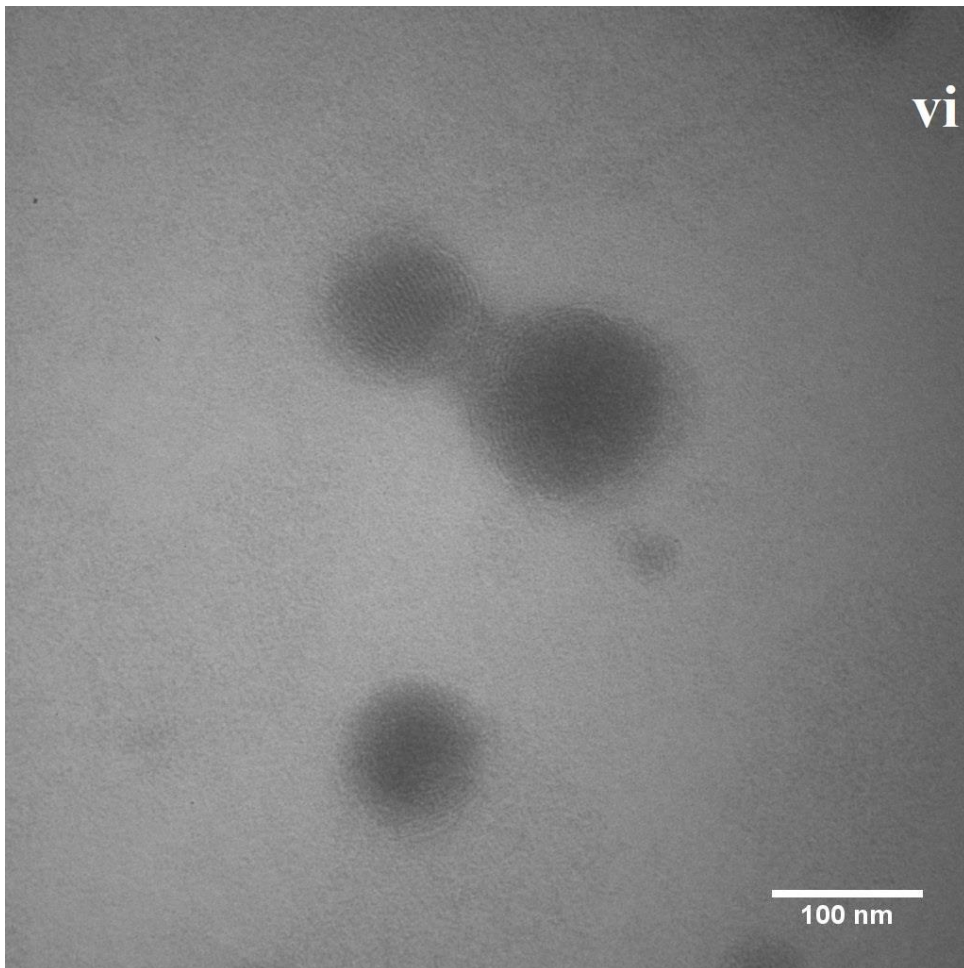
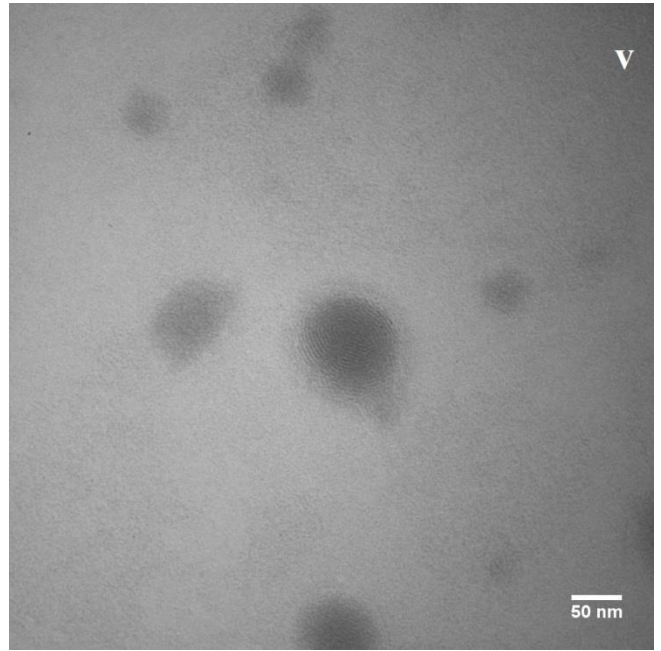
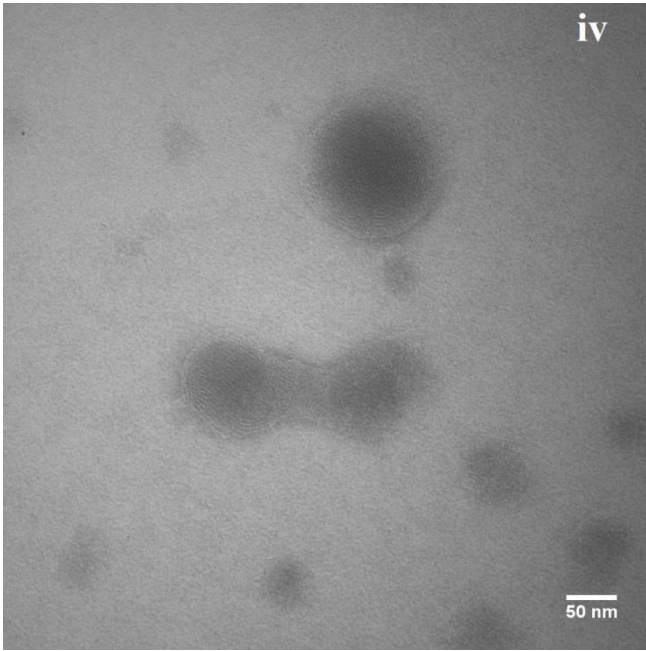
As amostras Xero50Si50Al e Xero50Si50Al-TT foram analisadas através da microscopia eletrônica de transmissão (figura 40), em que para o material não tratado termicamente, consegue-se observar uma sobreposição das nanofibrilas de maneira

aleatória (figura 40-i, ii e iii). Após o tratamento térmico (figura 40 iv, v, vi), o perfil das amostras mudam consideravelmente, uma estrutura similar a organização de poros foi observada e semelhante a partículas de sílica mesoporosa obtidas por Lechevallier et al⁷⁰; esse aspecto é um tanto interessante e diferenciado, pois a classe de materiais xerogéis, geralmente, apresentam-se de maneira bem densificada e compactado, como apresentando por Gao et al²¹.

Figura 40: Microfotografias (MET) das amostras de xerogéis Xero 50Si50Al (i,ii e iii) e Xero 50Si50Al-TT (iv,v e vi).



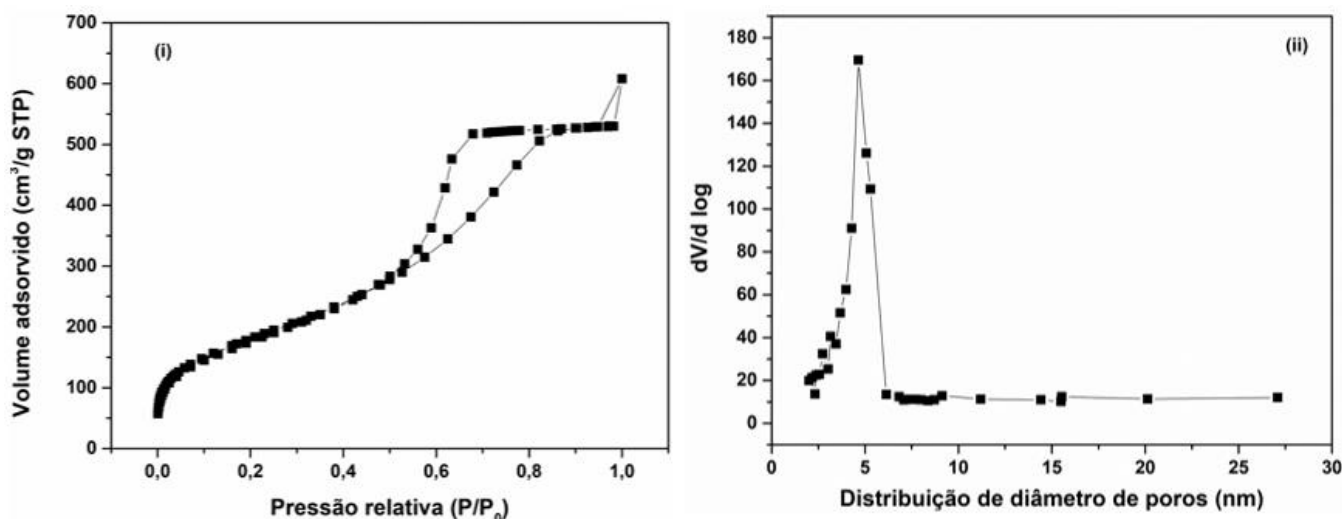
(Continua)



4.2.5. Análise da área superficial e volume de poros para os xerogéis

A figura 41 apresenta a curva de isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e a distribuição do diâmetro de poros para a amostra de xerogel xero85Si:15Al-TT.

Figura 41: (i) Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio e (ii) distribuição do tamanho de poros para a amostra de xerogel xero85Si:15Al-TT.



A isoterma de adsorção e dessorção de N₂ foi classificada como do tipo IV, com *loop* de histerese do tipo HI, segundo a IUPAC, característico para materiais mesoporosos⁷¹, o que corrobora com as imagens de TEM, Figura 40 iv - vi. Esse tipo de isoterma apresenta um perfil característico, em que a pressões relativas baixas, temos (P/P₀= 10⁻⁵ a 0,02), ocorre o preenchimento da região de microporos; a próxima etapa é caracterizada pela formação de monocamada e multicamada na superfície do material; aumento de volume aumento de volume na região de pressão intermediária (P/P₀= 0,4 a 0,6) atribuído a condensação capilar; e por fim, aumento do volume a pressões relativas altas atribuídas a adsorção na multicamada e ao processo de condensação do líquido nos poros interiores⁷¹.

A área superficial encontrada através do método BET para essa amostra foi de 667,76 ± 0,95 m²/g, um valor superior ao obtido para a mesma proporção das matrizes, contudo na forma de aerogel que será discutido na sequência do texto (item 4.4.7).

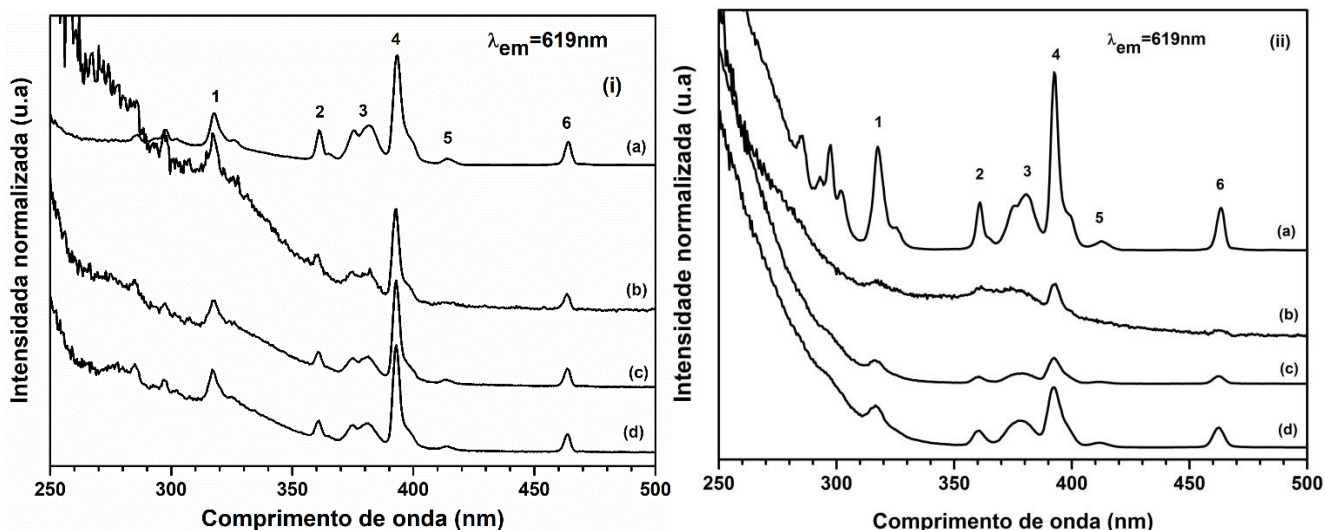
O resultado dessa elevada área superficial foi condizente com o diâmetro dos poros apresentado pela amostra (figura 41-ii), o qual apresenta distribuição com entre 4,0 a 6,0 (nm), obtidos através da isoterma de N₂, utilizando a análise de BJH. Neste caso,

com o diâmetro médio dos poros dos xerogéis na ordem de até três vezes menores que o diâmetro médio de poros apresentado pelos aerogéis, a possível explicação direciona para o processo de secagem e densificação que ocorreu nos xerogéis, pois o processo de encolhimento do gel úmido através da perda da fase líquida leva ao estágio de encolhimento do material, sendo necessário um rearranjo tanto das partículas presentes no meio como da rede tridimensional, e nesse estágio temos o processo de formação desses poros de tamanho inferior^{19,21,72}.

4.2.6. Análise de fotoluminescência dos xerogéis dopados com Eu³⁺

A figura 42 apresenta os espectros de excitação para as amostras de xerogéis dopados com íon Eu³⁺, para as diferentes proporções das matrizes utilizadas, e amostras tratadas e não tratadas termicamente.

Figura 42: Espectros de excitação para os xerogéis dopados com Eu³⁺, monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. A disposição dos espectros correspondem as seguintes amostras (ia) Xero 100Si0Al, (ib) Xero 95Si5Al, (ic) Xero 90Si10Al, (id) Xero 85Si15Al e (iia) Xero 100Si0Al-TT, (iib) Xero 95Si5Al-TT, (iic) Xero 90Si10Al-TT, (iid) Xero 85Si15Al-TT.



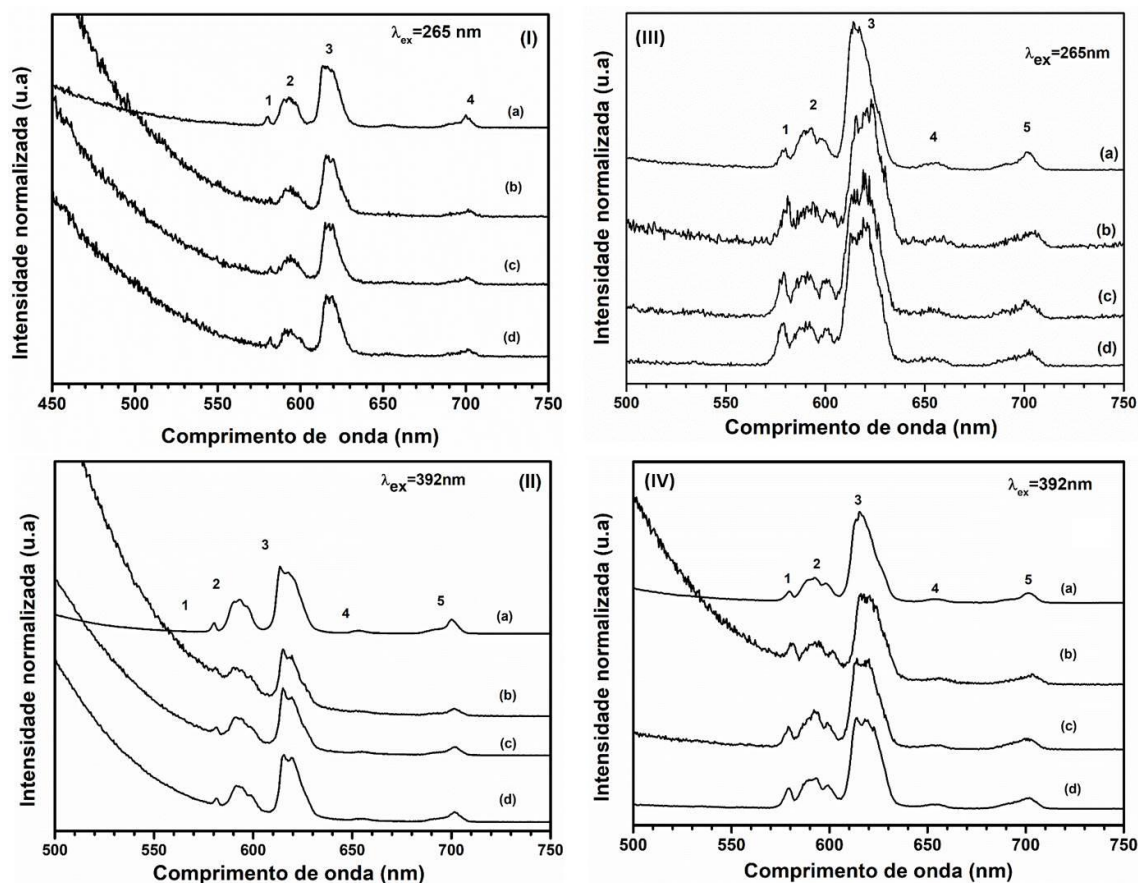
Os espectros de excitação (figura 42) do xerogéis não tratados termicamente, monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, apresentaram as relativas transições do íon Eu³⁺ nas posições 318 (1), 361 (2), 380 (3), 393 (4), 414 (5) e 464 (6) nm, representados as transições $^7F_0 \rightarrow ^5H_3$, $^7F_0 \rightarrow ^7D_4$, $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$, $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ e $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$, respectivamente^{46,53}. Para as amostras de composição 85, 90 e 95% TEOS, foram observados um aumento da

intensidade da banda de transferência de carga $O \rightarrow Eu^{3+}$, em comparação às transições ff do material. Considerando o precursor de boehmita dopado com európio (γ -AlOOH: Eu^{3+}) obtido por pirólise de aerossol, a baixa intensidade relativa da banda de transferência de carga, observada em trabalhos anteriores⁴⁶, foi atribuído a pequena interação do Eu^{3+} com o oxigênio da matriz boehmita⁴⁶, associado também a supressão de luminescência causada pelos grupamentos orgânicos residuais das matrizes e dos grupamentos hidroxila, presentes na estrutura da boehmita e na sílica.

Após o tratamento térmico dos xerogéis, os espectros de excitação para as amostras de composição 95, 90 e 85% apresentaram um aumento das bandas de transferência de carga muito significativo, condizente com o perfil esperado para as aluminas de transição (figura 31-ii). As transições ff, observadas para o precursor sem tratamento térmico, agora mantém um perfil alargados, em coerência com o difratograma de raios X obtido para esse grupo amostras, os quais não apresentaram uma estrutura cristalina definida, mesmo após a realização do tratamento térmico.

Na figura 43, são apresentados os espectros de emissão dos xerogéis não tratados termicamente, verificando a emissão excitando em alta energia (265nm) e diretamente sobre a transição do íon Eu^{3+} em 392nm. Para as amostras de xerogéis não tratados termicamente, foram observadas emissões referentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (1), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (2), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (3), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (4), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (5)^{39,46,53}, nas regiões de 579nm, 592nm, 614nm, 650nm e 695nm, respectivamente. Também, uma banda larga relativa à emissão proveniente da matriz foi observada em todas as amostras. A elevada intensidade relativa da banda de excitação (em relação as bandas ff) na região de 275 nm, observada para as amostras de composição 95 e 90% TEOS no espectro de excitação, figura 42, não se traduziu em emissão mais intensa do íon európio, figura 43. Mas o espectro de emissão para o íon Eu^{3+} nos xerogéis apresentou-se mais alargado (condizentes com um ambiente vítreo, de baixa organização) em comparação ao espectro de emissão do precursor Boehmita obtido por pirólise de aerossol, resultado esperado, uma vez que a boehmita foi redispersa em água e o esfoliamento das lamelas da estrutura da Boehmita expos o íons európio coordenados a superfície ou entre as lamelas do precursor. Como resultado, o íon lantanídeo sofreu influência da matriz de sílica adicionada na produção do composto híbrido sílica-alumina, e está exposto a diferentes ambientes de simetria, refletindo na largura das bandas de emissão, bem como à processos de supressão de luminescência por parte de grupos como $-OH$ e resíduos orgânicos decorrentes da síntese.

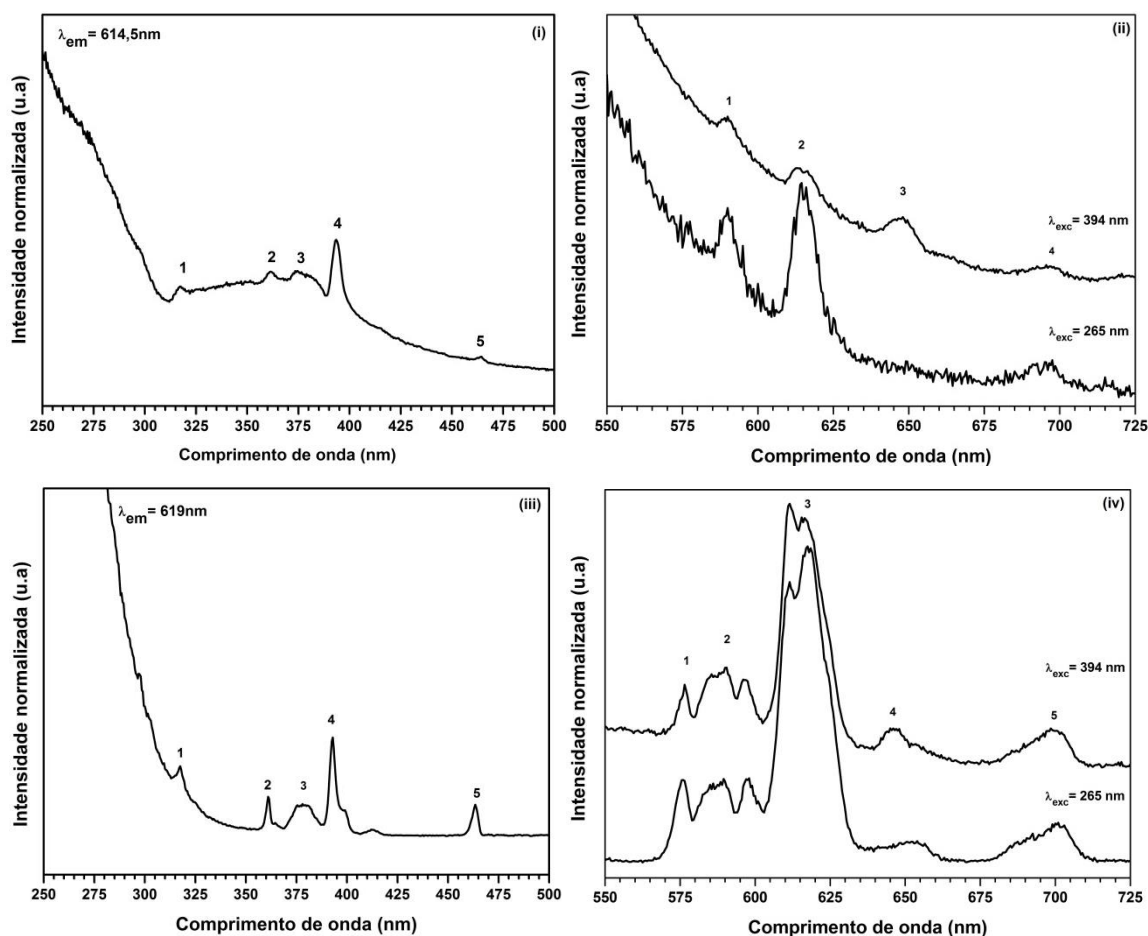
Figura 43: Espectros de emissão para o íon Eu^{3+} nos xerogéis excitando em comprimentos de onda distintos 265 (I, III) e 392 (II, IV). A disposição dos espectros correspondem as seguintes amostras (Ia, IIa) Xero 100Si0Al, (Ib, IIb) Xero 95Si5Al, (Ic, IIc) Xero 90Si10Al, (Id, IId) Xero 85Si15Al e (IIIa, IVa) Xero 100Si0Al-TT, (IIIb, IVb) Xero 95Si5Al-TT, (IIIc, IVc) Xero 90Si10Al-TT, (IIId, IVd) Xero 85Si15Al-TT.



Os resultados apresentados na Figura 43 estão em acordo com os difratogramas de raios X, nenhum perfil cristalino foi constatado para essas proporções. Após tratamento térmico das amostras, continuaram presentes as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, independente da excitação ser na matriz ou direto no íon. A diferença em relação à alumina de transição deve-se as bandas mais alargadas, por exemplo, para a amostra Xero 85Si15Al-TT, a largura a meia altura foi igual a $4182,2 \text{ cm}^{-1}$ (largura a meia altura da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ na amostra SP_AIOOH-Eu e SP_AIOOH-Eu-TT foi igual a $1680,6$ e $3181,3 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente), novamente de acordo com a amostra amorfa.

As amostras de composição 50% TEOS 50% Boehmita, sem tratamento térmico ou após TT foram apresentadas na Figura 44.

Figura 44: (i, iii) Espectros de excitação, monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e (ii, iv) espectros de emissão para o íon Eu^{3+} nos xerogéis excitando em comprimentos de onda distintos 265 e 394 nm, para as amostras (i, ii) Xero 50Si50Al e (iii, iv) Xero 50Si50Al-TT.



A principal diferença entre as amostras Xero 50Si50Al e Xero 50Si50Al-TT está na intensidade relativa dos sinais, nos espectros de excitação para ambas as amostras, ao monitorar a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, ficou evidenciada as transições relativas do íon Eu^{3+} $^7F_0 \rightarrow ^5H_3$, $^7F_0 \rightarrow ^7D_4$, $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$, $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ nas posições 318 (1), 361,5 (2), 373,5 (3), 393,5 (4) e 464,5 (5), respectivamente. Na amostra sem tratamento térmico, as transições ff estão aparentemente menos intensas e mais alargadas. Outra diferença foi por conta da banda de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, pouco intensa na amostra sem TT, mas com elevada intensidade após TT da amostra. Os espectros de emissão são coerentes às características das amostras, por exemplo, nas amostras sem tratamento térmico figura 44 (ii), a elevada concentração de água e álcoois pode ser a causa para a baixa intensidade de emissão do íon Eu^{3+} , uma emissão mais evidente das transições ff ocorreu ao excitar via banda de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, o que pode está associado a excitação seletiva de um grupo de íons na matriz. Já no caso da amostra tratada termicamente, os

espectros de emissão, figura 44 (iv), excitados na banda de transferência de carga ou diretamente no íon, as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ do íon Eu^{3+} apresentaram-se alargadas, perfil semelhante ao observado para a amostra precursora SP-AIOOH-Eu-TT (figura 32 (ii)), mesmo a leve alteração no perfil das bandas relativas a transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ foi observada pela excitação direta nas transições ff do íon ou na banda de transferência de carga, o que pode ser um indicativo de diferentes sítios de simetria^{66,70} excitados preferencialmente.

Os experimentos de tempo de vida para o estado excitado 5D_0 para os íons Eu^{3+} nas matrizes híbridas foram realizados para todas amostras e devido ao comportamento não linear dos decaimentos, os tempos de vida para o estado excitado foram calculados em relação ao tempo para alcançar uma intensidade igual à I_0/e (tabela 6).

Tabela 6: Tempo de vida médio (ms) do íon Eu^{3+} no estado excitado monitorando transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, para as amostras de Xerogéis e para comparação o precursor de Boehmita, valores obtidos experimentalmente através do método do máximo de I_0/e

Amostra	λ_{exc} (BTC)	λ_{exc} (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$)
Xero 100Si0Al	0,37	0,42
Xero 100Si0Al-TT	0,71	0,58
Xero 95Si5Al	0,31	0,19
Xero 95Si5Al-TT	0,77	0,32
Xero 90Si10Al	0,30	0,25
Xero 90Si10Al-TT	0,65	0,36
Xero 85Si15Al	0,27	0,25
Xero 85Si15Al-TT	1,45	1,06
Xero 50Si150Al	0,30	0,22
Xero 50Si150Al-TT	1,25	0,88
SP_AIOOH-Eu	0,19	0,18
SP_AIOOH-Eu-TT	1,15	0,66

Quando comparado ao precursor SP_AIOOH-Eu, as amostras sem tratamento térmico apresentaram tempo de vida para os estado excitado 5D_0 maior, com valores médios de 0,3 ms (quando excitados na BTC), em comparação ao 0,19 ms para o precursor boehmita. O que pode ser um indício da interação da matriz de sílica sobre as nanofibrilas de boehmita, já que nestas nanofibrilas os íons Eu^{3+} estão interagindo aos

grupos hidroxilas e expostos a coordenação com moléculas de água. A excitação seletiva dos íons Eu^{3+} foi corroborada pela diferença do tempo de vida quando excitado via BTC ou via transição ff, com valores médios 0,30 ms e 0,22 ms, respectivamente. Após tratamento térmico as amostras apresentaram maiores valores de tempo de vida, o que foi condizente com a diminuição de grupos hidroxilas, moléculas de água e solvente do ambiente de coordenação do íon Eu^{3+} . Contudo, após tratamento térmico, o mesmo perfil observado para a alumina de transição se repete, dois valores médios para o tempo de vida, excitando na banda de transferência de carga e na transição ff. Curvas de tempo de vida para as amostras de aerogéis, xerogéis, bem como os precursores $\gamma\text{-AlOOH:2\% Eu}^{3+}$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3: 2\% \text{Eu}^{3+}$ estão dispostas no apêndice desse trabalho.

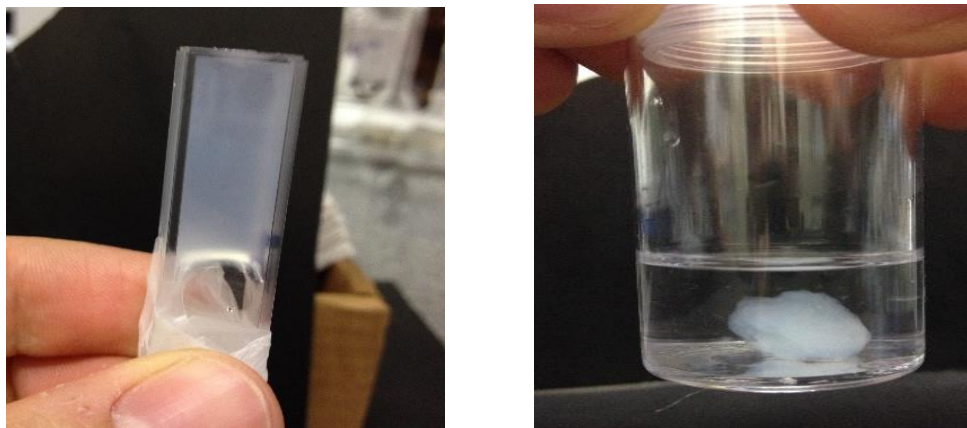
4.3 Aerogéis de alumina.

4.3.1 Aerogel de alumina

A síntese do gel úmido de boehmita puro (item 3.6.1) teve como grande desafio a obtenção do ponto de gelificação para a formação do referido gel, em que o controle das etapas de hidrólise e condensação dita à formação do gel, porém existe uma linha tênue entre a formação do gel e a precipitação do sol na forma de hidróxido¹⁹. Este desafio foi descrito por diferentes trabalhos^{18,25,52,73}. Na obtenção do gel de boehmita, como no trabalho de Poco et al²⁵, a quantidade de água foi reduzida, diferente da metodologia proposta por Yoldas⁵¹ (excesso de água na realização da hidrólise). Ou seja, utiliza-se quantidade sub-estequiométrica de água e nenhuma adição de ácido é feita na etapa de hidrólise. Já na etapa de condensação, utiliza-se ácido acético que tem como produtos reacionais água e etanol, favorecendo, desta forma, um controle mais restrito das taxas de hidrólise e condensação.

A utilização do agente gelificante foi um ponto importante na obtenção dos géis úmidos a base de alumina, permitindo que propriedades desejadas do material fossem alcançadas, como transparência, tamanho de poros e baixa densidade^{25,52}. Bem estabelecido na síntese dos géis de sílica, o hidróxido de amônio, devido à elevada constante de basicidade, promove o rápido aumento do pH do sol, diminuindo a repulsão eletrostática, e assim agregando de maneira inhomogênea as nanofibrilas de boehmita, resultando em géis com menor transparência, como destacado por Hayase et al⁵². Seguindo o procedimento experimental descrito por Hayase et al⁵², foi utilizado como agente gelificante na síntese dos géis a base de boehmita o hexametilenotetraamina (HMT), um derivado de amina com baixa constante de dissociação ($pK_a = 4,89 \pm 0,03$)⁷⁴, comparável aos epóxidos, devido à baixa cinética promovida durante o momento da gelificação, permitindo que as reações de condensação (oxolação e olação) ocorram de maneira controlada, e assim, promovendo à formação da estrutura tridimensional do gel estável e mantendo a transparência dos géis de alumina.

Figura 45: Imagem do gel puro de boehmita obtido a partir do uso de 5% de HMT massa/volume, (esquerda) notar a fluidez do material na cubeta e (direita) imerso em etanol.



Contudo, como observado na figura 45, para as concentrações de boehmita e HMT descritas no trabalho do Professor Nakanishi⁵² não permitiu a gelificação desejada. Dessa maneira, a concentração das nanofibrilas de Boehmita e do agente gelificante HMT foram aumentadas, do inicialmente proposto de 2% massa/massa, passando para até 5% massa/volume de AlOOH e até 7% massa/volume de HMT, como apresentado na tabela 1. Assim, o sistema apresentou uma gelificação evidente, o qual ocorreu em pH 6,0. Contudo, na etapa de remoção do gel do molde, a estratégia adotada foi deixar o molde aberto para permitir uma evaporação lenta do solvente, aguardando o processo de sinéresis, ou seja, o gel se contraísse devido a expulsão de líquidos residuais de seus poros e conseqüente separação da parede do molde, processo comum nos géis a base de sílica. Após sete dias do material exposto a atmosfera, efetuou-se a remoção do material do molde e conseqüente imersão em meio de etanol para remoção do excesso de HMT e água, e como podemos observar figura 44, contudo o gel obtido apresentou elevada perda de volume, quando comparado com a amostra inicial no molde (dimensões 10, 10, 40 mm). Efetuou-se a troca do solvente e na seqüência a etapa de secagem através de fluido supercrítico utilizando CO₂, como já descrito no procedimento experimental.

Ao final do processo, durante a etapa de despressurização e remoção da amostra, o aerogel apresentou baixa resistência mecânica e partiu-se em diversos pedaços menores. A figura 46 ilustra o monólito dentro da autoclave durante o processo de secagem, e o material já fragmentado após sair da autoclave.

Figura 46: Imagem do gel puro de boehmita (i) imerso em fluido supercrítico e (ii) fragmentado após deixar a autoclave.



Nesse caso, como descrito no por Pierre e Pajonk²³, a baixa resistência mecânica apresentada pelo aerogéis de boehmita são consequência da não formação aleatória da rede tridimensional no gel, ocorre apenas a interação das lamelas de boehmita via ligações de hidrogênio, e não formando uma cadeia polimérica governada por ligações covalentes como nos géis a base de sílica²³.

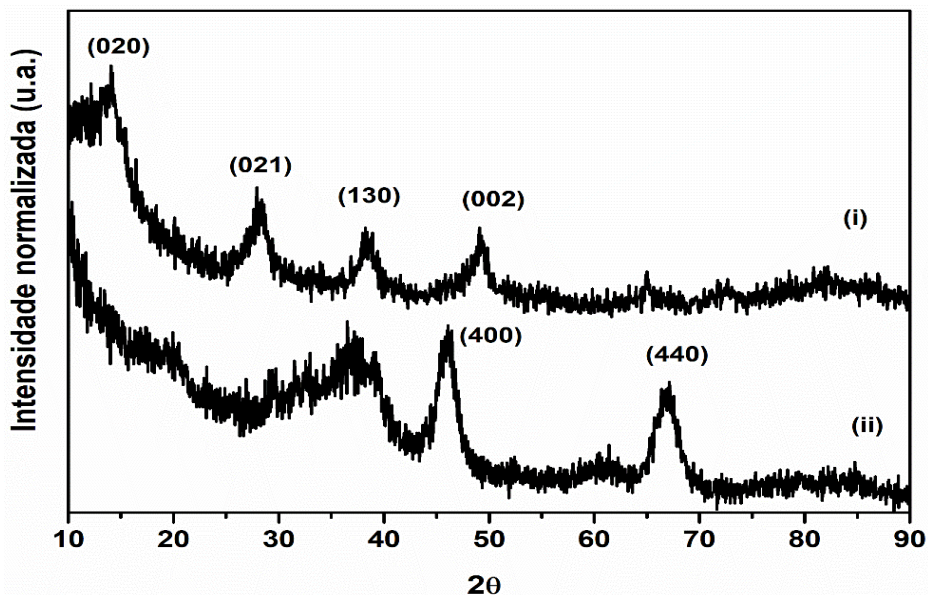
Como resultado, através do processo de secagem supercrítico, não ocorre a compactação e reticulação entre a estrutura lamelar e as partículas; não fortalecendo as interações entre as partículas presentes. Por outro lado, nos xerogéis, como o processo de secagem foi lento, as partículas podem se organizar preferencialmente uma sobre as outras, com a evaporação, as ligações de hidrogênio se estendem formando o xerogel. Contudo, no aerogel não existe esta extensão das ligações de hidrogênio, assim a polimerização estrutural não ocorre de maneira tridimensional²³, tornando estes frágeis mecanicamente.

4.3.2. Difração de raios X para a amostra de aerogel puro de boehmita

Na figura 47 estão apresentados os difratogramas de raios X para as amostras Aero 0Si100Al e Aero 0Si100Al-TT. Os padrões de difração observados para o aerogel obtido sem tratamento térmico revela a formação da estrutura da pseudo-boehmita, tal estrutura foi comprovada pelos planos de reflexão (020), (021), (130) e (002) referente às posições

2θ igual a 14; 28,4; 38,4 e 49,4° respectivamente. A atribuição dos planos foi feita por meio da ficha cristalográfica JCPDS 21-1307^{47,55,56}. A amostra de aerogel tratada termicamente apresentou os planos de reflexão (400) e (440) referente às posições 2θ igual a 46 e 67°, respectivamente. Estes planos se referem a formação da γ -Al₂O₃^{59,61,65}.

Figura 47: Difratoograma de raios X dos aerogéis (i) Aero 0Si100Al e (ii) Aero 0Si100Al-TT.

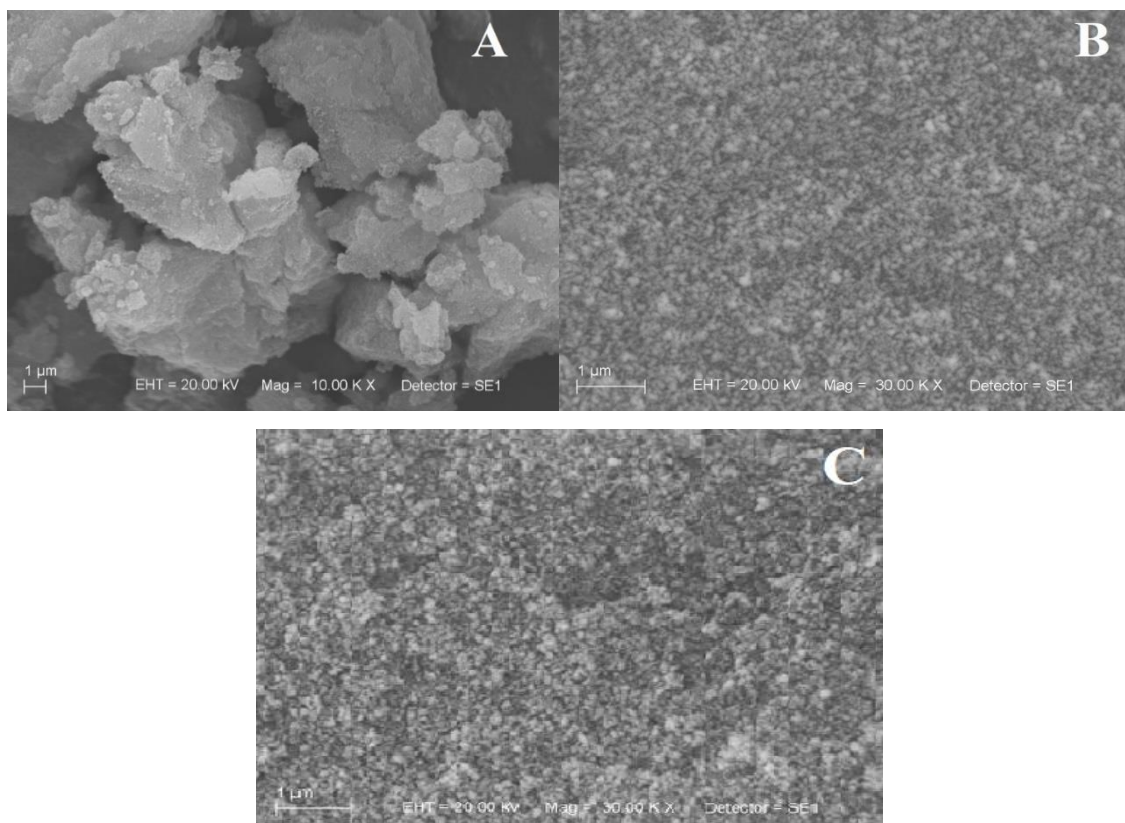


4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os aerogéis de AlOOH puro.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (figura 48) ilustram que a amostra Aero 0Si100Al possui superfície particulada, com esferas de tamanhos diversos formando a rede do aerogel. O material precursor nanoparticulado obtido através da pirólise de aerossol é redispersável em água, e como já descrito (item 4.1.4) pode gerar uma suspensão de partículas aciculares com diâmetros que variam de 40 a 80nm. Durante a etapa de síntese do aerogel, este sistema de AlOOH nanofibrilar sofreu um rearranjo, assim formando a rede do gel. O aspecto particulado pode ser consequência da estrutura formadora do aerogel. Como destacado por Meng *et al*⁷⁵, as superfícies dos aerogéis particulados são mais irregulares que a dos aerogéis poliméricos, sendo a microscopia eletrônica de varredura uma técnica de baixa resolução para a avaliação da estrutura superficial de um aerogel polimérico; o mecanismo de gelificação seria o responsável pela diferenciação estrutural existente entre os géis poliméricos e particulados. Já a amostra Aero 0Si100Al-TT manteve a superfície similar ao aerogel não tratado

termicamente. O processo de secagem supercrítico e o tratamento térmico pode acarretar em alterações no tamanho dos poros, e conseqüentemente, a área superficial pode sofrer um decréscimo, através do processo de sinterização dos poros²⁵, como a mudança de fase cristalográfica constatada através do difratograma de raios X.

Figura 48: Microfotografias obtidas via MEV dos aerogéis (A, B) Aero 0Si100Al e (C) Aero 0Si100Al-TT.

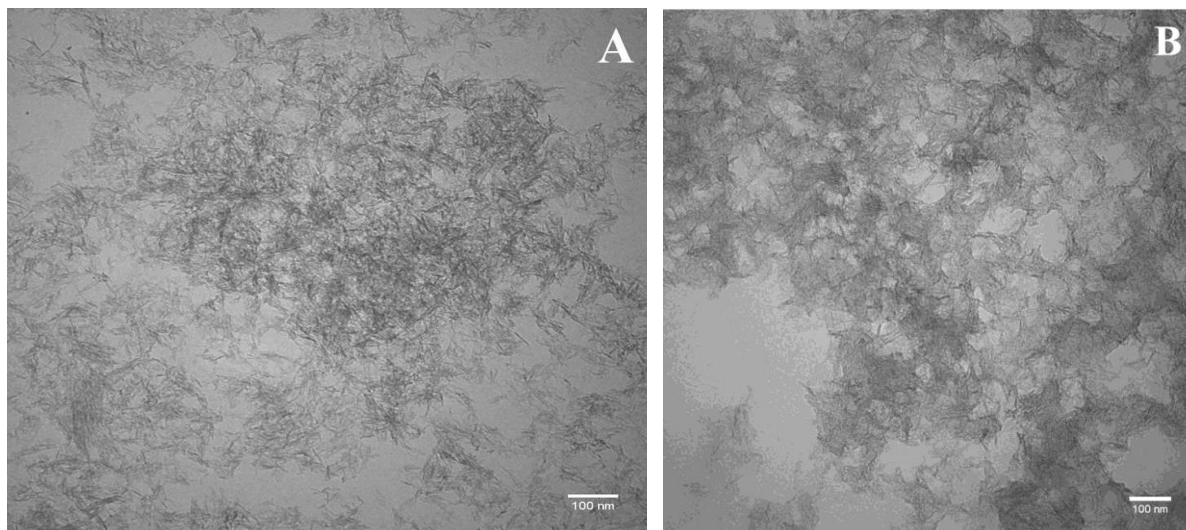


4.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão

As amostras Aero 0Si100Al e Aero 0Si100Al-TT foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET, figura 49), e diferente do observado por MEV, as imagens indicaram que o aerogel formado manteve a estrutura fibrilar da boehmita, similar a característica do material precursor redisperso em água. Através da imagem não foi possível analisar se as fibrilas estão fortemente ligadas, porém a estrutura fibrilar observada está muito condizente com os trabalhos de referência^{25,52}, em que são observadas estruturas aciculares ordenadas de maneira randômica. A imagem do aerogel tratado termicamente apresentou uma estrutura mais densificada, decorrente do processo de sinterização das fibrilas, no qual se pode observar uma maior agregação das

fibras/agulhas na formação da estrutura porosa mais definida. Esse tipo de microestrutura obtida foi compatível a relatada por Poco *et al*²⁵ aos aerogéis de alumina como uma microestrutura consistente com particulares aciculares, próximas ao formato de folhas, aleatoriamente conectadas.

Figura 9: Imagens via TEM dos aerogéis (A) Aero 0Si100Al e (B) Aero 0Si100Al-TT.

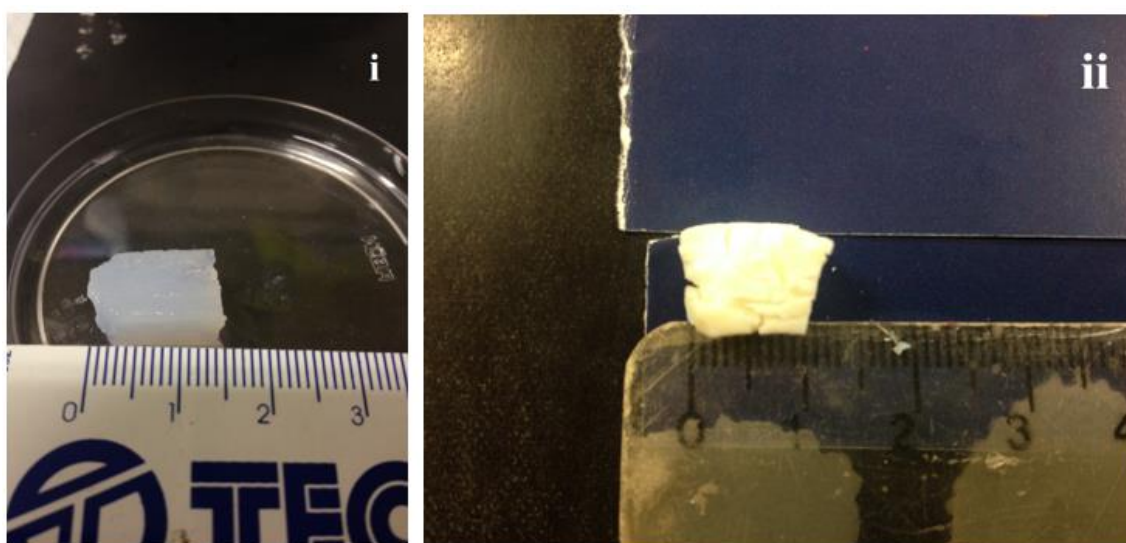


4.4. Aerogéis de matriz híbrida dopados com Eu^{3+}

4.4.1. Processo de secagem via fluido supercrítico.

Na secagem dos géis úmidos para a obtenção dos aerogéis foi constatada a pequena redução de volume em comparação à obtenção dos xerogéis. Na figura 50 foi possível observar a pequena diferença nas dimensões entre o gel úmido e o aerogel final.

Figura 50: Fotografia (i) do gel úmido antes do processo de secagem em autoclave, em (ii) o aerogel após secagem em fluido supercrítico.

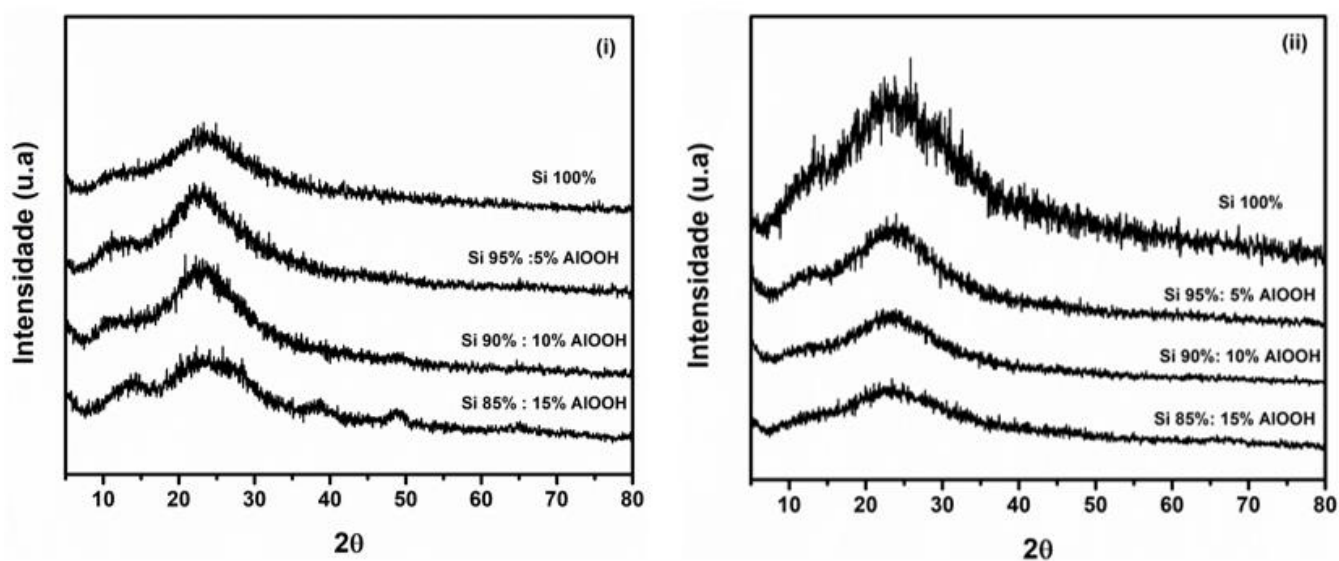


Com já discutido neste trabalho, a busca por aerogéis 100% de $\text{AlOOH}:2\% \text{Eu}^{3+}$ teve como obstáculo a baixa interconexão estrutural e consequente formação da rede do gel, resultando na baixa resistência mecânica dos géis e dos aerogéis de maior proporção de alumina, o que já foi relatado em diversos trabalhos^{25,52,54,69}, devido ao processo de secagem supercrítico não promover a reestruturação e compactação das partículas no gel de forma eficiente, como discutido no item 4.3. A reestruturação seria necessária para suprir a ausência de ligações hidrogênio inicialmente presentes, entre as lamelas e moléculas de água inter-lamelas, uma vez que no aerogel o solvente foi retirado. Desta forma, a baixa reticulação em três dimensões produziu aerogéis pouco resistentes mecanicamente ou simplesmente, a secagem em atmosfera supercrítica levou a formação de partículas²³. A escolha pela inserção da matriz de sílica foi uma alternativa contornar a resistência mecânica dos aerogéis.

4.4.2. Difração de raios X para os aerogéis híbridos dopados com Eu^{3+}

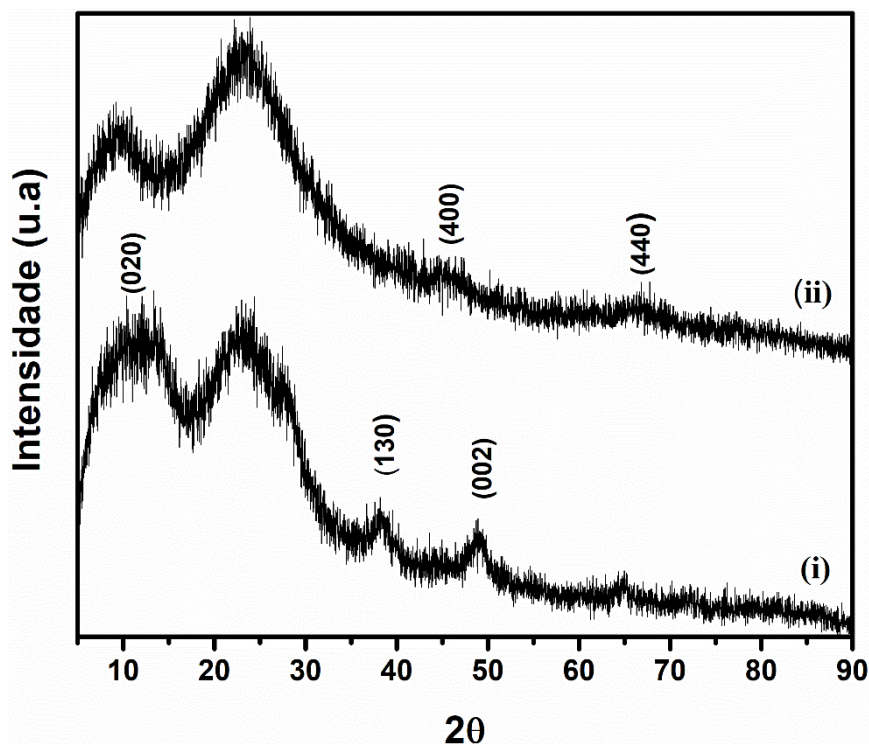
Na figura 51 são apresentados os difratogramas para as amostras de aerogéis híbridos dopados com Eu^{3+} , não tratados (i) e tratados (ii) termicamente. A composição dos aerogéis são de 100, 95, 90 e 85% TEOS.

Figura 51: Difratogramas de raios X em pó para as amostras de Aerogéis (i) antes e (ii) após tratamento térmico, as proporções estão descritas nos difratogramas.



Através das análises de raios X (figura 51), como descrita na parte experimental, ocorreram em condições padrão de análises, por exemplo, 30,0 kvolt, 15,0mA num intervalo de 5 a 90°(0,04°/1s), os difratogramas apresentaram-se com baixa resolução e os picos referentes a fase boehmita estavam pouco visíveis, mesmo na amostra com maior proporção de AIOOH. Na intenção de verificar a presença da estrutura de boehmita no aerogel final, uma nova análise (Figura 52) foi realizada para a amostra Aero 85Si15Al, em condições mais lentas de aquisição de dados de difração.

Figura 52: Difratogramas de raios X em pó para as amostras (i) Aero 85Si15Al e (ii) Aero 85Si15Al-TT.

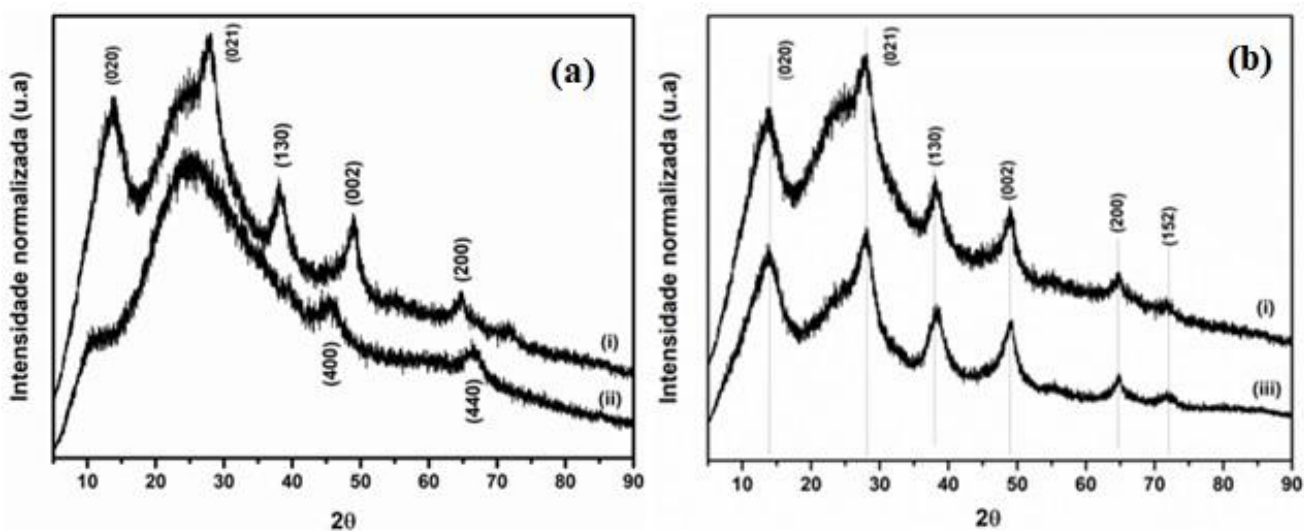


Para o aerogel 85Si15Al, antes do tratamento térmico, os picos referentes aos planos de difração (020), (031) e (002), nas posições 2θ iguais à 11, 38 e 49°, respectivamente^{55,56}, apresentaram-se com baixa intensidade, porém visíveis. Após o tratamento térmico, o aerogel apresentou com baixa intensidade os picos relativos ao planos característico da γ - Al_2O_3 (400) e (440), nas posições de 46 e 67°, respectivamente. Na região de 2θ entre 10 a 35°, foi observado um halo indicativo do estado amorfo da sílica, presente tanto nos aerogéis como nos xerogéis.

Na figura 53-a é apresentando os difratogramas de raios X para a amostra Aero50Si50Al. Nesta composição, os planos de difração (020), (021), (130), (002) e (200) foram evidenciados pelos picos nas posições de 2θ igual a 14, 28, 38, 48 e 64°. Para a amostra tratada termicamente Aero 50Si50Al-TT (53-a-ii), apenas os planos da alumina de transição 400 e o 440, nas posições 2θ igual a 46 e 67°, respectivamente, foram observados. Comparando as amostras de aerogéis e xerogéis de mesma composição (Aero 50Si50Al e Xero 50Si50Al) através da difração de raios X foi possível diferenciar uma classe de material de outra, figura 53-b. Nos aerogéis, o processo de secagem via fluido supercrítico foi responsável por não promover a reestruturação e agregação das partículas

de forma eficaz, ao contrário do que ocorreu nos xerogéis, em que a agregação e compactação do material ocorreram através da perda das moléculas do solvente intercaladas na rede, mas sem expansão das lamelas e assim não perdendo ligações e outros tipos de forças que promovam as interações entre as lamelas e as moléculas de água inter-lamelares.

Figura 53: Difratogramas de raios X em pó para as amostras (i-a) Aero 50Si50Al (ii-a) Aero 50Si50Al-TT e (iii) Xero 50Si50Al.

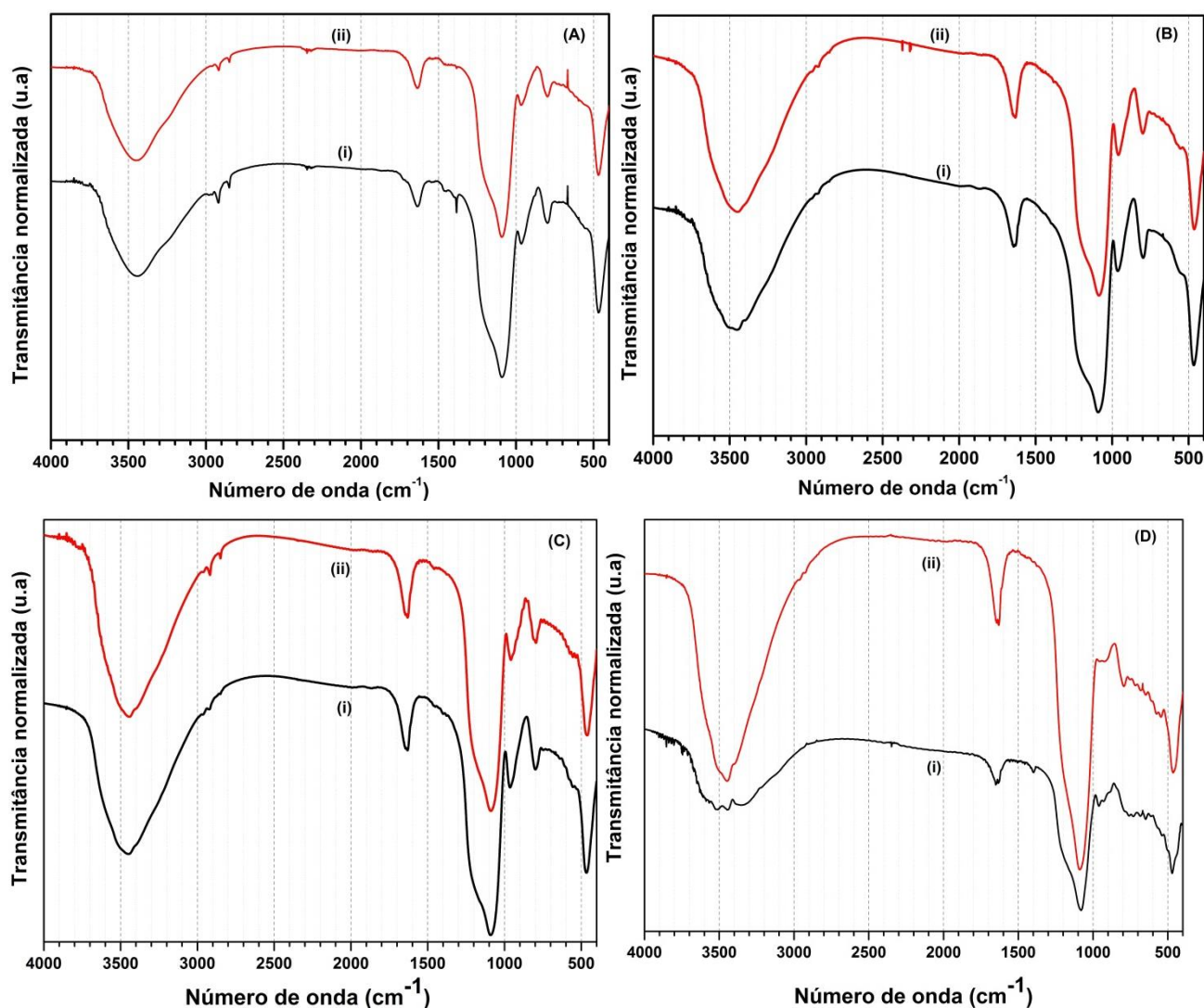


4.4.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para os aerogéis híbridos.

Através dos espectros de absorção na região do infravermelho para os aerogéis, tratados e não tratados termicamente, pode-se observar que os modos vibracionais referentes a boehmita ou mesmo a alumina de transição, para o material após tratamento térmico, não estão visíveis nas concentrações de 5,10 e 15% na composição do material. O sinal de grande intensidade visível para a boehmita^{46,55,58} na região de 1070cm^{-1} , referente ao modo vibracional Al-O-H foi sobreposto pela sinal mais intenso da vibração assimétrica do tipo Si-O-Si, para a matriz de sílica, assim impedindo a constatação da presença de boehmita ou alumina de transição na amostra de aerogel. Na região de 400 até 1000cm^{-1} para o material, os sinais indicativos do alumínio, empacotado de maneira octaédrica, na região de $475, 634$ e 740cm^{-1} , referente à deformação simétrica e ao modo de alongamento simétrico, respectivamente, novamente não estavam visíveis, devido a maior intensidade das vibrações da matriz de sílica na região de 470 e 800cm^{-1} , referentes

aos desdobramentos do tipo O-Si-O e Si-O, respectivamente. Na região de 1630 a 1645 cm^{-1} , e na região de 3440 a 3471 cm^{-1} , temos as deformações referentes as hidroxilas presentes na molécula de água e aos grupos silanóis (Si-O-H)⁶⁸. As baixas composições de AlOOH na preparação dos géis não foram suficientes para apresentar sinais intensos e que permitissem a identificação dos modos vibracionais da boehmita ou da alumina de transição, ou também pelos sinais da matriz de sílica serem mais intensos e coincidirem com as regiões de identidade da matriz de alumínio.

Figura 54: Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para as amostras (Ai) Aero 100Si0Al, (Bi) Aero 95Si5Al, (Ci) Aero 90Si10Al, (Di) Aero 85Si15Al, (Aii) Aero 100Si0Al-TT, (Bii) Aero 95Si5Al-TT, (Cii) Aero 90Si10Al-TT e (Dii) Aero 85Si15Al-TT.

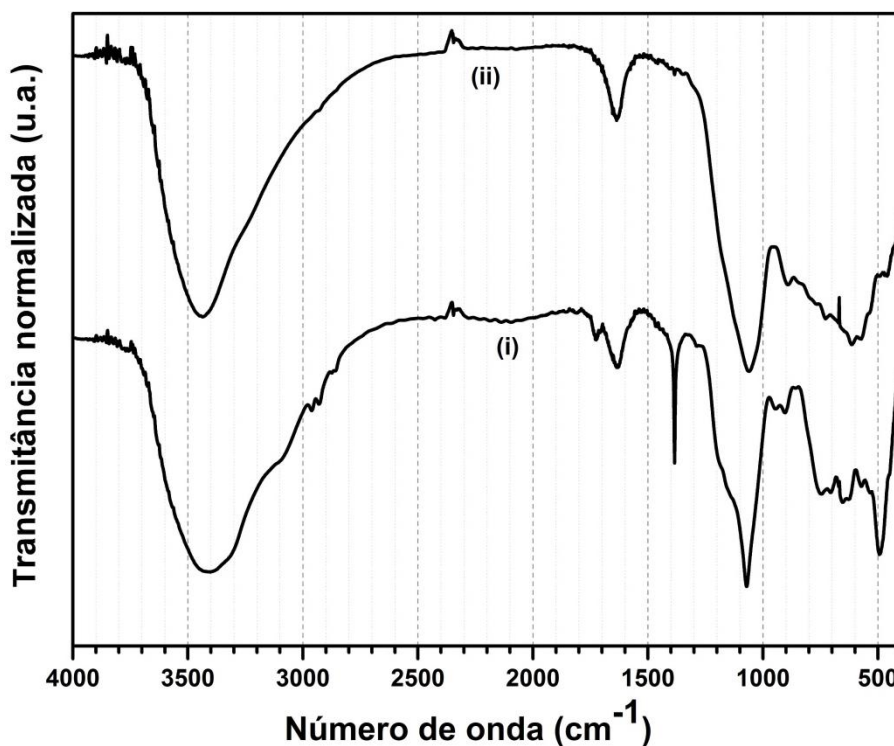


Para a amostra de aerogel Aero50Si50Al, figura 55, identificou-se vibrações características nas regiões de 494, 659 e 752 cm^{-1} referentes às deformações e vibrações

simétricas^{46,55,62}, respectivamente, do AlO_6 na amostra não tratada termicamente. Esses modos vibracionais, nas demais amostras, eram encobertos pela maior composição da matriz de sílica na amostra, e neste caso, de proporções iguais, o sinal foi mais intenso.

Na região de 956 cm^{-1} , do aerogel tratado termicamente, temos um ombro, que segundo Aravind *et al*²⁴, para as amostras com composição de 25% de AlOOH tratada a 500°C , esse ombro formado antes da região de 1070 cm^{-1} é relativo a formação da ponte Al-O-Si formada através da condensação cruzada²⁴ entre a sílica e a boehmita durante o tratamento térmico. Após o tratamento térmico, temos a perda desses sinais, pois a boehmita passa para a fase da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sem sinais característicos na região de identidade do espectro. A vibração em 1072 cm^{-1} é característica da vibração assimétrica⁶⁸ da ligação Si-O-Si , como a vibração em 1380 cm^{-1} é atribuída ao NO_3^- residual do processo de peptização da boehmita, sinal esse que desaparece após o tratamento térmico da amostra. As vibrações na região de 1632 e 3432 cm^{-1} são atribuídas as deformações e vibrações dos grupamentos O-H presentes na matriz como H_2O adsorvido a amostra ou presente na estrutura, como no caso da boehmita e da sílica, com grupos O-H , ou os grupamentos silanóis (Si-O-H) presentes na matriz de sílica.

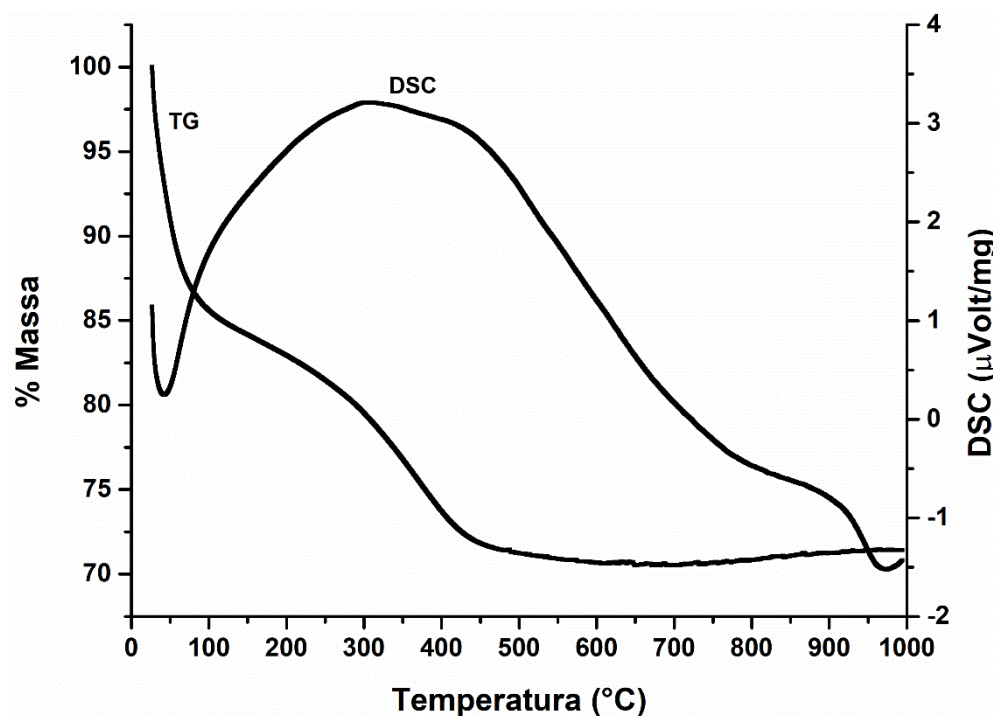
Figura 55: Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para a amostra (i) Aero50Si50Al e (ii) Aero50Si50Al-TT.



4.4.4 Análise térmica para os aerogéis de composição 50%

Na figura 56, temos a curva de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e TG realizada para a amostra Aero 50Si50Al. Os resultados de TG para o aerogel apresentou significativas semelhanças ao xerogel (figura 37) e de AlOOH-SP (figura 25), as possuem o mesmo perfil de curva. A amostra apresentou um evento endotérmico em 45 °C, possivelmente atribuída a presença de vapor d'água e espécies orgânicas voláteis de baixa temperatura adsorvidos aos poros do material; contudo, o evento exotérmico observado entre 300°C e 450°C nas amostras anteriores, aqui foi muito discreto. Isto pode ser resultado da estabilização da estrutura inicial da alumina pela adição da sílica ao meio⁶⁹.

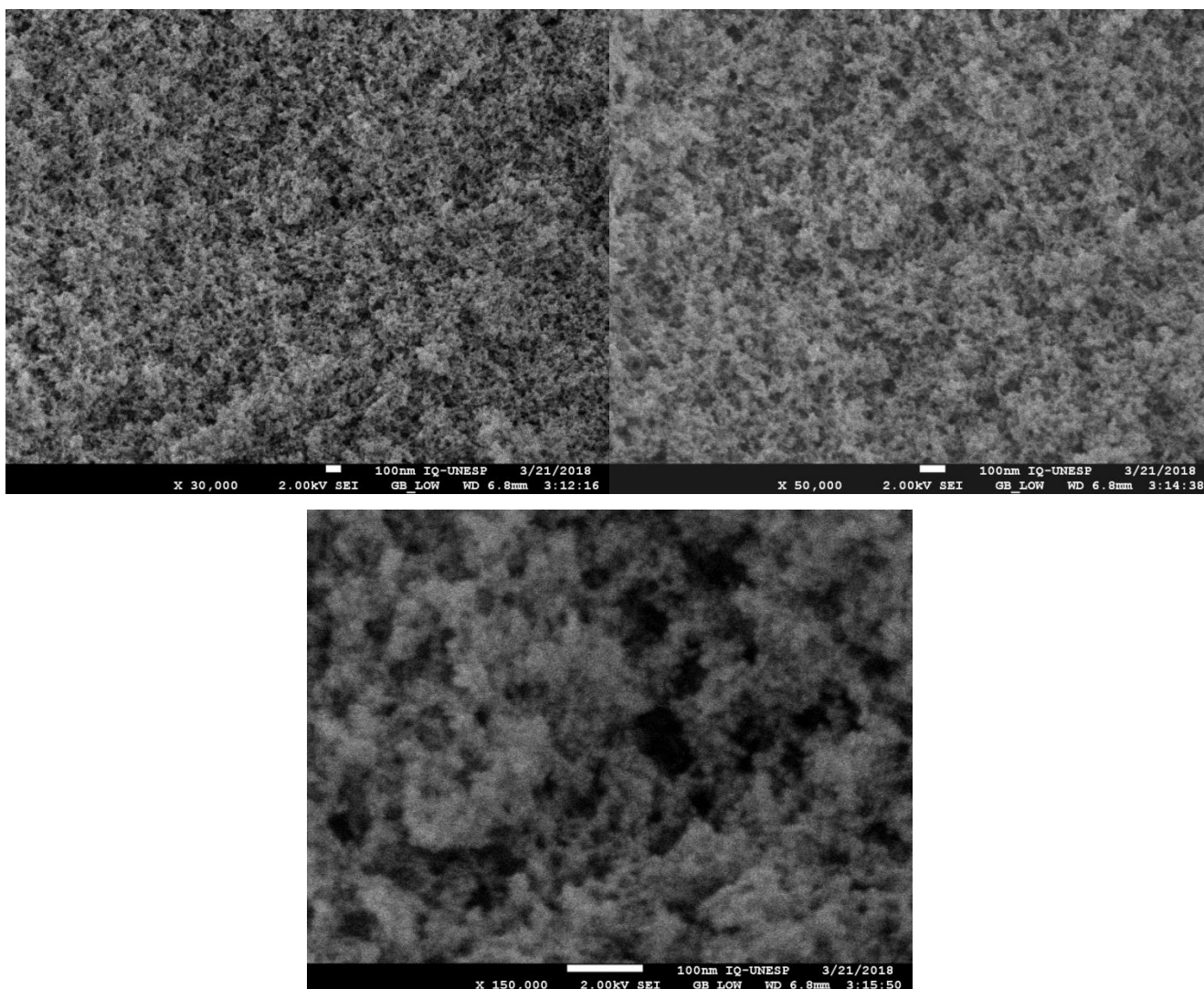
Figura 56: Curva TG e DSC para a amostra Aero 50Si50Al dopada com 2% de íons Eu^{3+} , nas condições de 10°C/min até 1000°C, em atmosfera de O_2 .



4.4.5. Microscopia eletrônica de varredura de alta-resolução (MEV-FEG) para os aerogéis

Para as amostras Aero90Si10Al e Aero85Si15Al, sem e com tratamento térmico, foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura de alta resolução, para análise das características superficiais do material. Na figura 57, são apresentadas as microfotografias da amostra Aero90Si10Al.

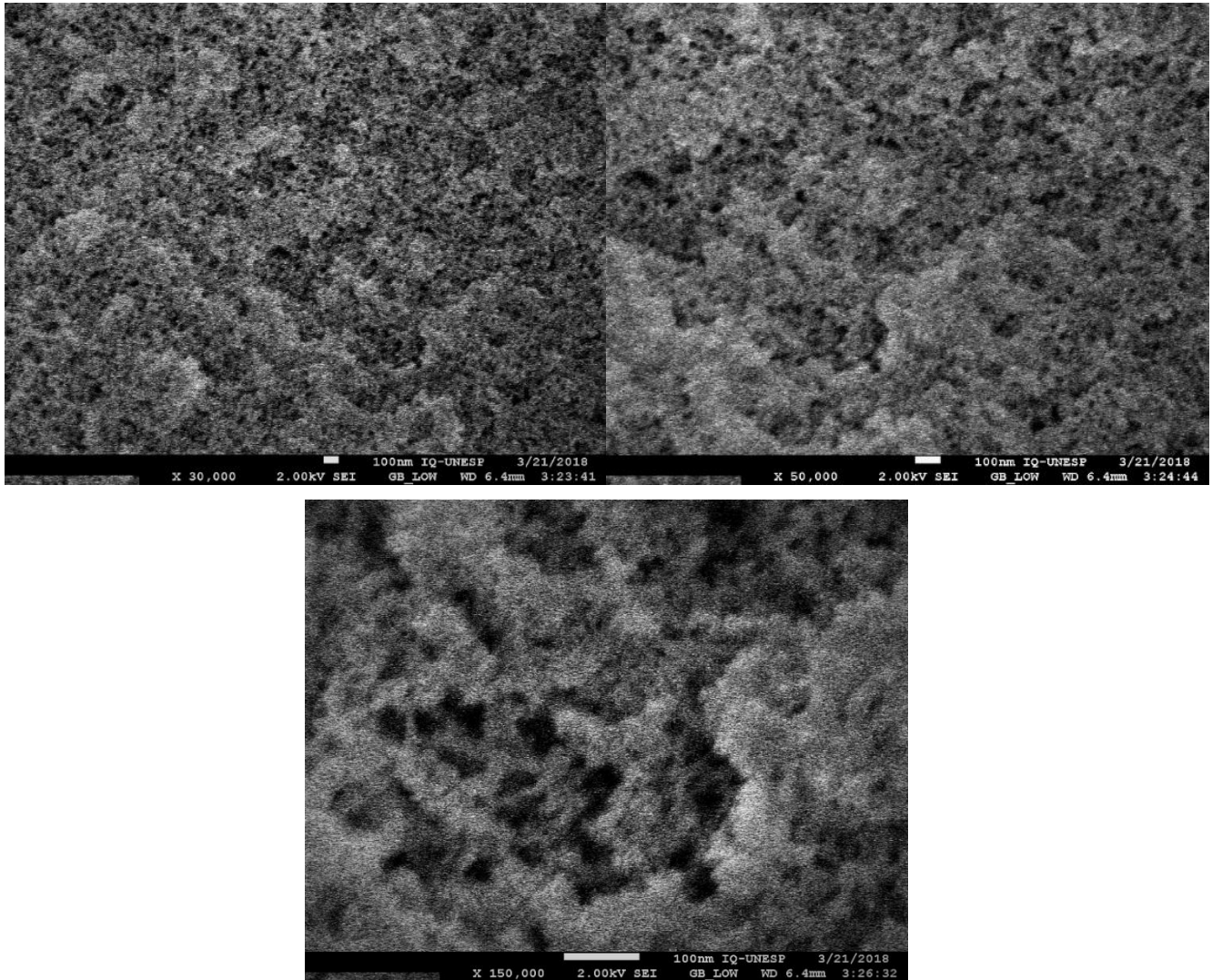
Figura 57: Microfotografias (MEV_FEG) da amostra Aero90Si10Al.



Tanto para a amostra Aero90Si10Al e Aero90Si10Al-TT (figura 58) foi possível observar a superfície característica de aerogéis, como superfícies irregulares, aspecto muito parecido com esponjas e presença de poros de dimensões variadas. Após tratamento

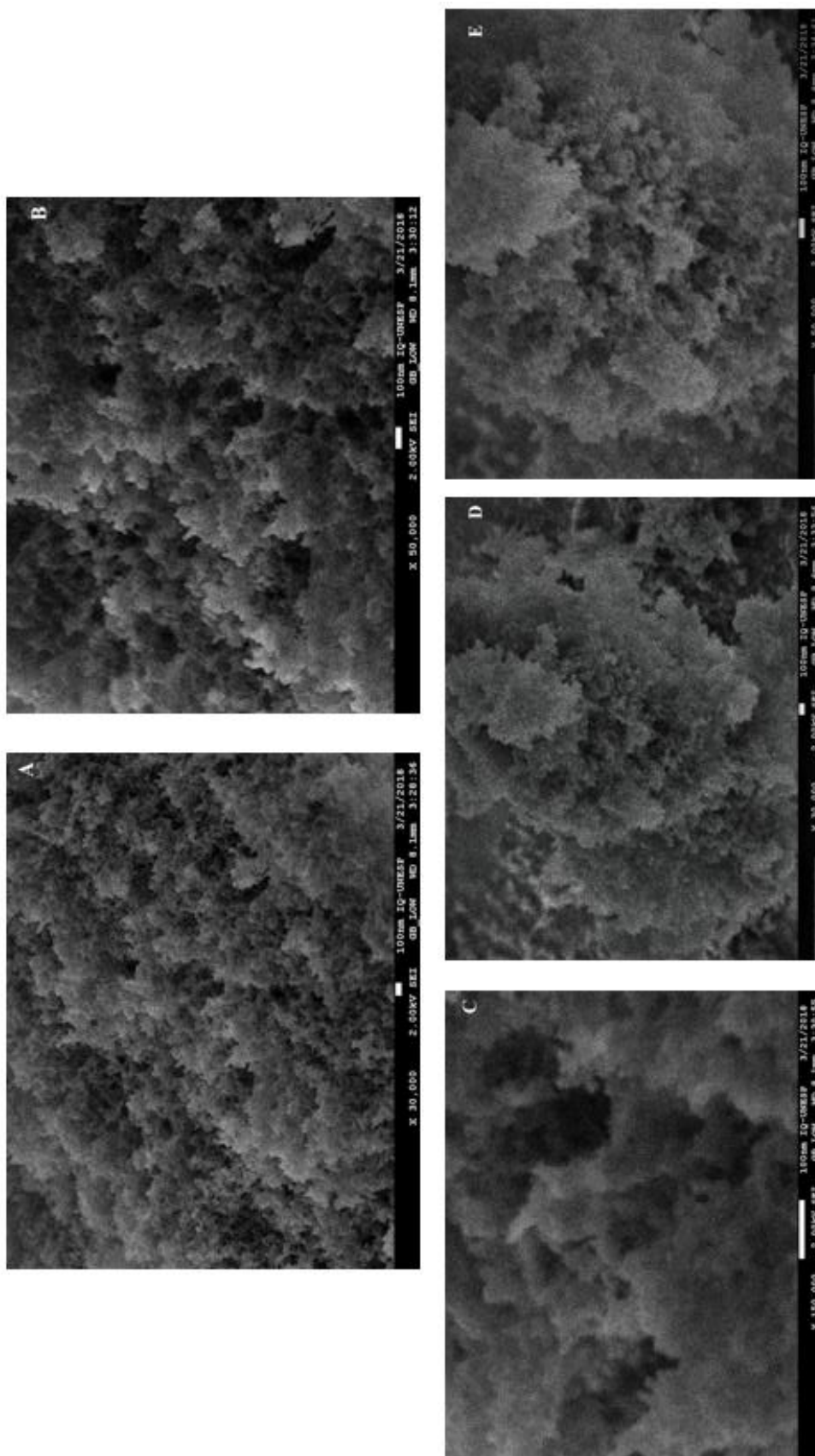
térmico era esperado um processo de sinterização do material, promovendo o fechamento dos poros presentes em sua estrutura. Contudo, a amostra Aero90Si10Al-TT manteve alta porosidade.

Figura 58: Microfotografias (MEV_FEG) da amostra Aero90Si10Al-TT.



Para as amostras Aero85Si15Al e Aero85Si15Al-TT, figura 59, também foram obtidas microfotografias de alta resolução para os materiais, os quais apresentaram o mesmo aspecto de material, elevada porosidade, ficando muito nítido o aspecto irregular de sua superfície, em que se constata o aspecto randômico de sua formação.

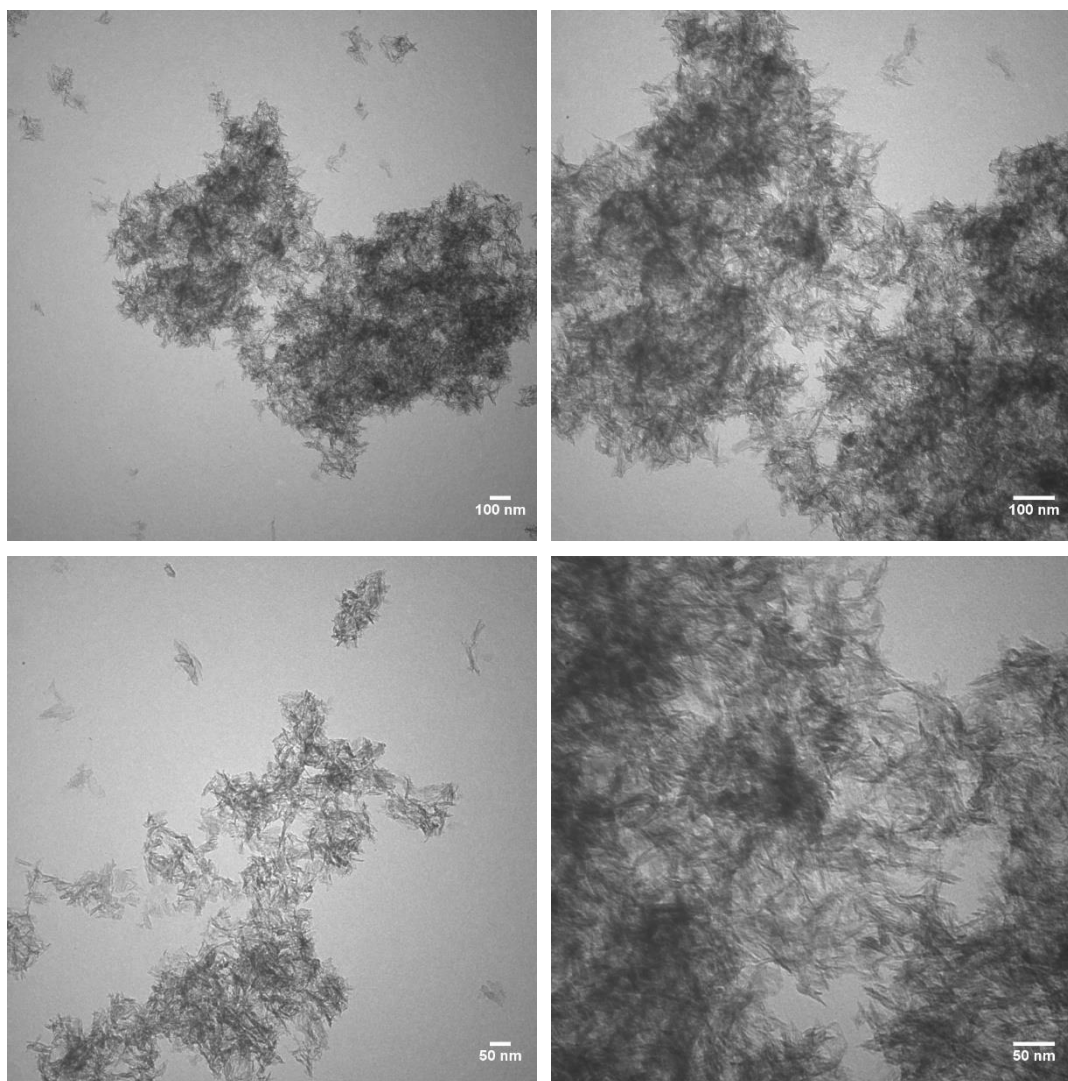
Figura 59: Microfotografias (MEV_FEG) das amostras Aero85Si15Al (A, B e C) e Aero85Si15Al-TT (D e E).



4.4.6. Microscopia eletrônica de transmissão para a amostra de composição 50%

As amostras Aero50Si50Al e Aero50Si50Al-TT foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (figura 60), as quais mantiveram o aspecto de estrutura fibrilar originário da boehmita, característica do material quando disperso em água. A imagem indicou que as fibrilas então ligadas entre si, apresentando estrutura acicular desordenada, associando a grande quantidade de espaços vazios.

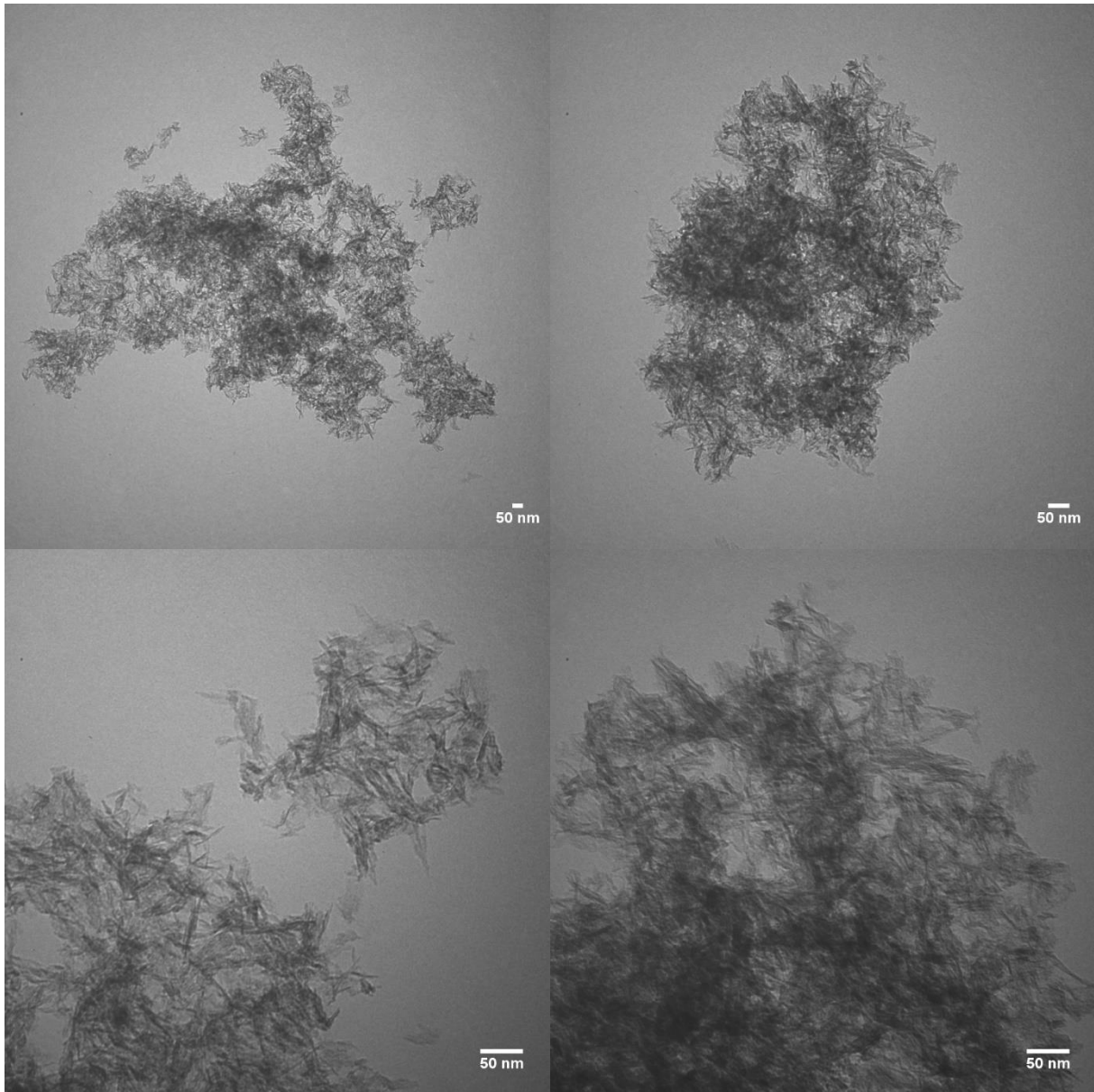
Figura 60: Imagens via TEM da amostra Aero50Si50Al.



Após o tratamento térmico, a amostra Aero50Si50Al-TT (figura 61) apresentou uma estrutura mais densificada, via processo de sinterização, observando assim uma maior agregação das fibras/agulhas na formação da estrutura porosa. Esse tipo de microestrutura obtida foi compatível ao relatado por Poco *et al*²⁵ aos aerogéis de alumina

como uma microestrutura consistente com particulares aciculares, próximas ao formato de folhas, aleatoriamente conectadas.

Figura 61: Imagens via TEM da amostra Aero50Si50Al-TT.

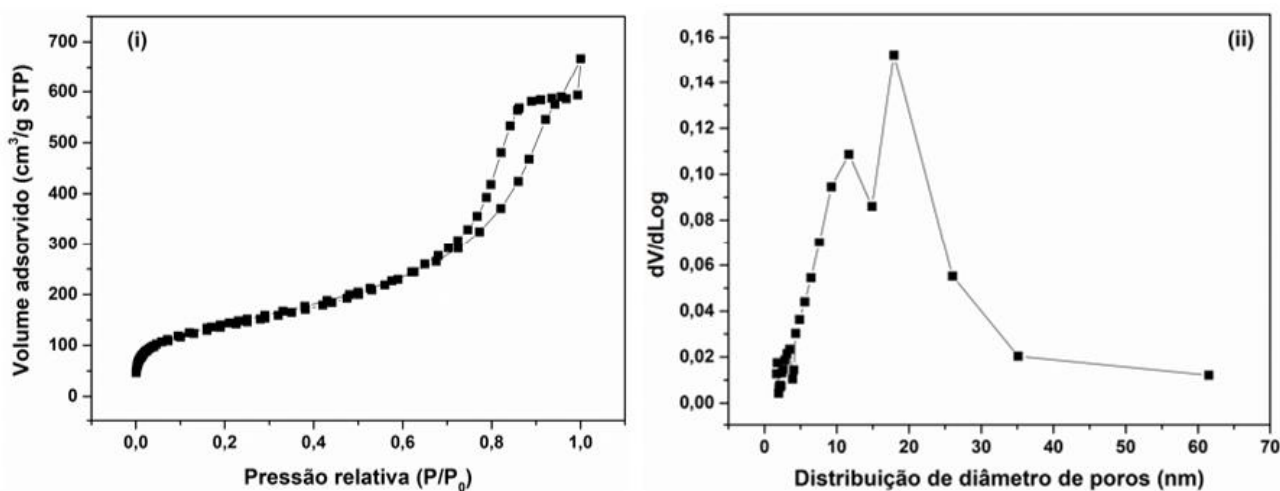


4.4.7. Análise da área superficial e volume de poros para os aerogéis

A figura 62 apresenta a curva de isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e a distribuição do diâmetro de poros para a amostra de aerogel aero85Si:15Al-TT. A isoterma de adsorção e dessorção de N₂ foi caracterizada como do tipo IV, com *loop* de histerese do tipo H1, segundo a classificação da IUPAC. A área superficial para esse material obtida através do método BET foi de 515.8570 ± 2.2140 m²/g, valor bem superior

ao encontrado por Shalygin *et al*⁷⁶, em que os aerogéis com composição de 10% e 20% de alumínio apresentaram áreas superficiais de 238 e 202 m²/g, respectivamente. O diâmetro de poros apresentado pela amostra (figura 62-ii) varia de 11,7 a 17,9 (nm), obtidos através da isoterma de N₂, utilizando a análise de BJH. O material, como no xerogel, se classificou na classe dos mesoporosos, formados a partir de agregados ou aglomerados e com distribuição uniforme dos poros.

Figura 62: Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio (i) e distribuição do tamanho de poros (ii) para a amostra de aerogel aero85Si:15Al-TT.



Em comparação com a amostra de xerogel, na mesma composição, esperava-se uma maior área superficial para a classe dos aerogéis, o que não foi verificada, uma vez que o tamanho de poros dos aerogéis foi até três vezes superior ao apresentado pelo xerogel de mesma composição. O processo de secagem dos dois materiais foi o grande responsável por essa diferença, pois os materiais foram secos a partir de fragmentos de um mesmo gel úmido¹⁹.

Os aerogéis, obtidos através da extração via fluido supercrítico, diferentemente dos xerogéis, nos quais a evaporação do solvente resulta no encolhimento da amostra e densificação da rede; já nos aerogéis isto ocorre numa menor escala, pois o método de extração através da temperatura e pressão crítica do solvente ocorreu sem a pressão capilar no interior do gel, uma vez que não ocorre a formação da interface líquido-gás⁷⁵, desta forma, uma menor pressão direciona um baixo encolhimento do material no aerogel. Assim, trabalhos como o de Gao *et al*²¹, Hernandez e Pierre⁷² ou o de Suh e Park¹⁹ mostraram que o controle da área superficial, bem como o diâmetro médio de poros foi obtido ou pelo controle do tempo de gelificação e da taxa de condensação dos precursores,

ou mesmo variando as concentrações das matrizes integrantes do sistema, no caso do sistema sílica-alumínio, há trabalhos que relatam o aumento da proporção de sílica no sistema híbrido pode favorecer a obtenção de maiores áreas superficiais⁷², como também temos o inverso, em que o aumento da proporção da matriz de alumínio produziu o efeito de obtenção de maiores áreas superficiais⁶. Os precursores utilizados, o método de condensação e até o processo de *aging* são algumas das variáveis que podemos enumerar a respeito do processo de evolução estrutural e textural, tanto para os aerogéis como para os xerogéis.

4.4.8. Fotoluminescência e tempo de vida no estado excitado para as amostras de aerogéis.

Os espectros de excitação (figura 63) para as amostras de aerogéis não tratados termicamente, monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, apresentaram as transições características do íon Eu^{3+} nas posições 318 (1), 361,5 (2), 381 (3), 393,5 (4), 415 (5) e 464 (6) nm, representados as transições $^7F_0 \rightarrow ^5H_3$, $^7F_0 \rightarrow ^7D_4$, $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$, $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ e $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$, respectivamente^{39,46,53}. Como já observado nas amostras dos xerogéis, nas amostras de aerogéis de composição 95,90 e 85% TEOS foram observadas um aumento da intensidade da banda de transferência de carga $O \rightarrow Eu^{3+}$, quando comparadas as transições ff. Após o tratamento térmico das amostras, os espectros de excitação das amostras de composição 95 e 90% TEOS apresentaram um aumento das bandas de transferência de carga significativo, como o perfil espectral condizente com os da alumina de transição (figura 31(ii)).

Na figura 64 são apresentados os espectros de emissão das amostras, para os aerogéis não tratados termicamente, foram observadas emissões referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (1), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (2), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (3), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (4), $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (5)^{39,46,53}, nas regiões de 579nm, 592nm, 614nm, 650nm e 695nm, respectivamente, muito próxima das apresentadas pelos xerogéis. Também, uma banda larga relativa à emissão proveniente da matriz foi observada em todas as amostras. A elevada intensidade relativa da banda de excitação (em relação as bandas ff) na região de 275 nm, observada para as amostras de composição 95 e 90% TEOS no espectro de excitação, figura 63, não se traduziu em emissão mais intensa do íon európio, figura 64. Como nos xerogéis, os espectros de emissão dos aerogéis apresentaram-se alargados, semelhantes a um ambiente de baixa organização quando comparado com a boehmita oriunda da pirólise de aerossol (material precursor), que como citado anteriormente, ao ser redispersa em água, causou o

esfoliamento das lamelas estruturais e como consequência, houve a exposição dos íons Eu^{3+} coordenados superficialmente ou na região interlamelar do material precursor.

Figura 63: Espectros de excitação para os aerogéis dopados com Eu^{3+} , monitorando a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. A disposição dos espectros correspondem as seguintes amostras (ia) Aero 100Si0Al, (ib) Aero 95Si5Al, (ic) Aero 90Si10Al, (id) Aero 85Si15Al e (iia) Aero 100Si0Al-TT, (iib) Aero 95Si5Al-TT, (iic) Aero 90Si10Al-TT, (iid) Aero 85Si15Al-TT, (iia) Aero50Si50Al e (iib) Aero50Si50Al-TT.

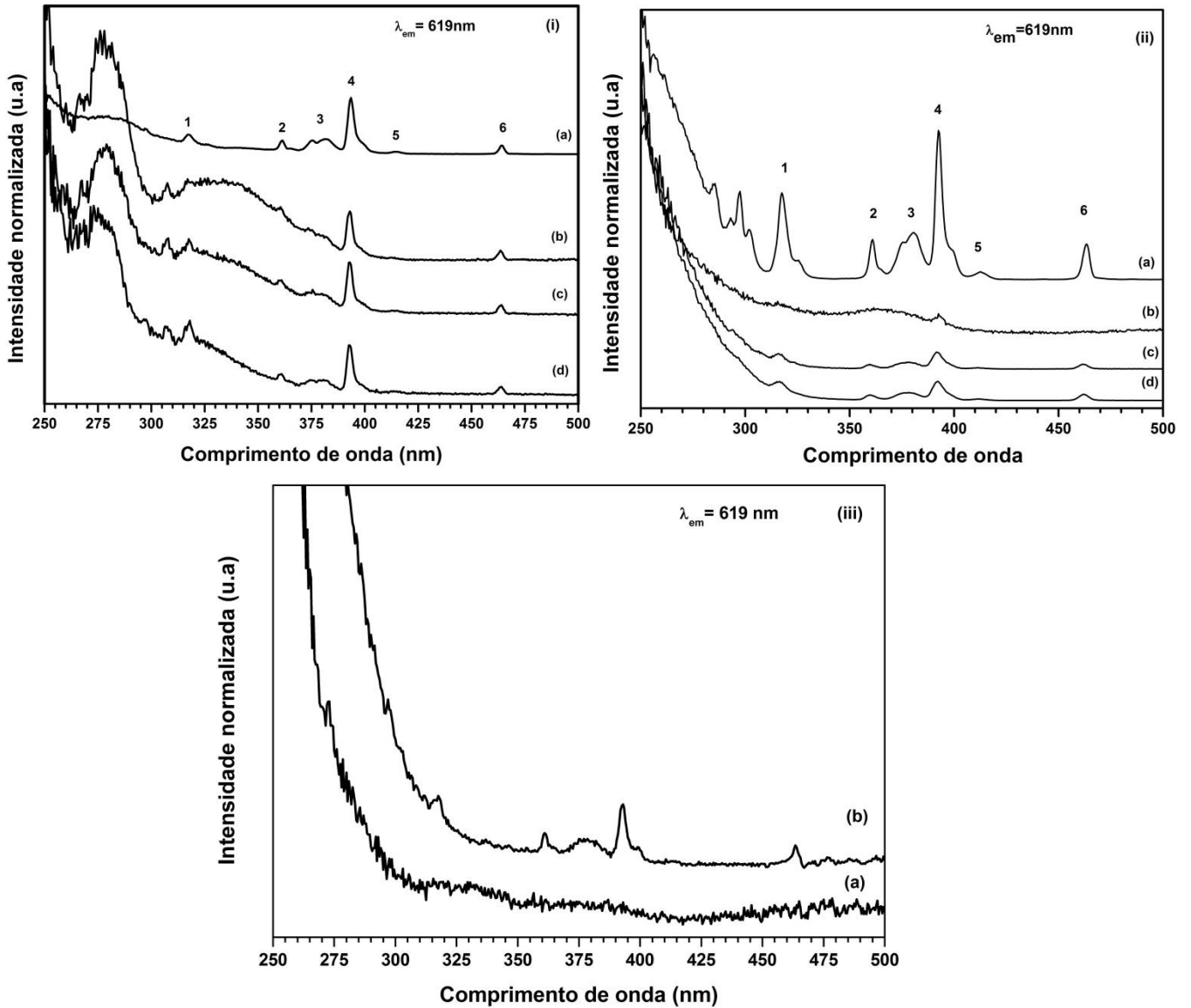
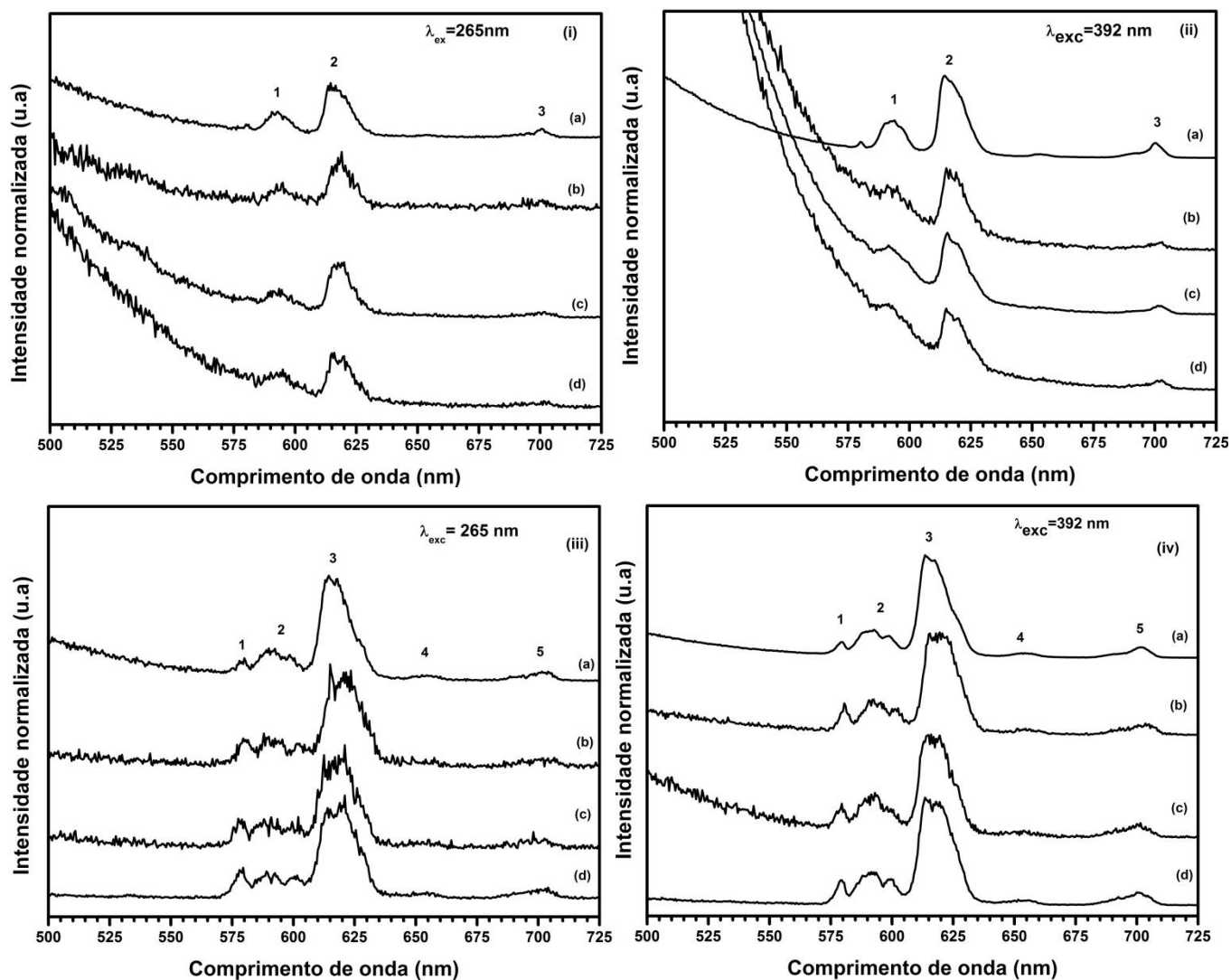


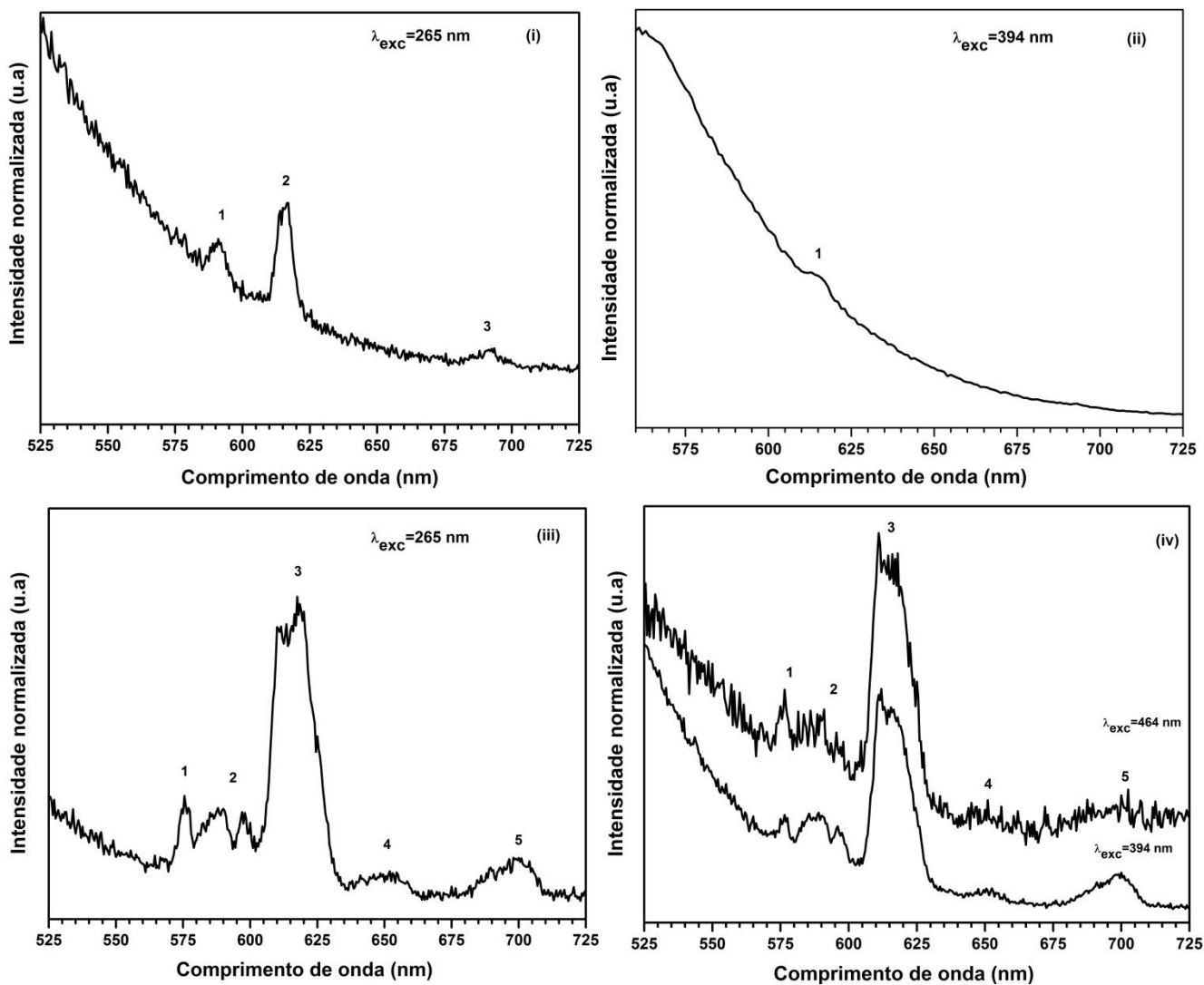
Figura 64: Espectros de emissão para o íon Eu^{3+} nos aerogéis excitando em comprimentos de onda distintos 265 (i, iii) e 392 (ii, iv). A disposição dos espectros correspondem as seguintes amostras (i-a, ii-a) Aero 100Si0Al, (i-b, ii-b) Aero 95Si5Al, (i-c, ii-c) Aero 90Si10Al, (i-d, ii-d) Aero 85Si15Al e (iii-a, iv-a) Aero 100Si0Al-TT, (iii-b, iv-b) Aero 95Si5Al-TT, (iii-c, iv-c) Aero 90Si10Al-TT, (iii-d, iv-d) Aero 85Si15Al-TT.



Os espectros de emissão da amostra Aero 50Si:50Al (figura 65) indicaram uma supressão da emissão do íon Eu^{3+} no aerogel de maior concentração de alumina. Ao comparar aos espectros da figura 63, nos quais os aerogéis apresentaram emissão do íon lantanídeo mesmo na ausência do tratamento térmico, os resultados indicam a importância da presença da matriz de sílica, no qual o alcóxido de silício pode interagir a superfície das nanofibrilas de boehmita e assim reduzir grupos hidroxilas e resíduos orgânicos decorrentes da síntese na proximidade dos íons Eu^{3+} . Após o tratamento térmico, amostra Aero 50Si:50AlTT as bandas referentes as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$,

$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, tanto quando excitado na matriz como quando excitado diretamente no íon, estão presentes.

Figura 66: Espectros de emissão ($\lambda = 265, 393$ e 464 nm) para as amostras de aerogel Aero 50Si:50Al não tratado termicamente (i e ii) e tratado termicamente (iii e iv).



Os experimentos de tempo de vida para o estado excitado 5D_0 para os íons Eu^{3+} nos aerogéis foram realizados para todas as amostras híbridas e devido ao comportamento não linear dos decaimentos, os tempos de vida para o estado excitado foram calculados em relação ao tempo para alcançar uma intensidade igual à I_0/e (tabela 7). Similar ao já observado nos xerogéis, as amostras sem tratamento térmico apresentaram tempo de vida para os estado excitado 5D_0 maior, com valores médios de 0,32 ms (quando excitados na BTC), em comparação ao 0,19 ms para o precursor boehmita. Nestas amostras a excitação seletiva dos íons Eu^{3+} não foi tão evidente, pela pequena diferença do tempo de vida

quando excitado via BTC ou via transição ff, com valores médios 0,32 ms e 0,29 ms, respectivamente. Novamente, após tratamento térmico as amostras apresentaram maiores valores de tempo de vida, o que foi condizente com a diminuição de grupos hidroxilas, moléculas de água e solvente do ambiente de coordenação do íon Eu^{3+} . Contudo, após tratamento térmico dos aerogéis, e diferente da alumina de transição, os dois valores médios para o tempo de vida possuem uma menor diferença, excitando na banda de transferência de carga e na transição ff. O que pode ser um indicativo do papel fundamental da sílica na obtenção dos aerogéis. Curvas de tempo de vida para as amostras de aerogéis, xerogéis, bem como os precursores $\gamma\text{-AlOOH:2\% Eu}^{3+}$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3: 2\% \text{Eu}^{3+}$ estão dispostas no apêndice desse trabalho.

Tabela 7: Tempo de vida médio (ms) do íon Eu^{3+} no estado excitado monitorando transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, para as amostras de Aerogéis e para comparação o precursor de Boehmita, valores obtidos experimentalmente através do método do máximo de I_0/e .

Amostra	λ_{exc} (BTC)	λ_{exc} (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$)
Aero 100Si0Al	0,53	0,50
Aero 100Si0Al-TT	0,75	0,73
Aero 95Si5Al	0,30	0,35
Aero 95Si5Al-TT	0,55	0,45
Aero 90Si10Al	0,28	0,20
Aero 90Si10Al-TT	0,90	0,70
Aero 85Si15Al	0,25	0,10
Aero 85Si15Al-TT	1,75	1,65
Aero 50Si150Al	0,25	1,45
Aero 50Si150Al-TT	1,45	0,70
SP_AlOOH-Eu	0,19	0,18
SP_AlOOH-Eu-TT	1,15	0,66

5. Conclusão

Os resultados obtidos nesse trabalho foram únicos, positivos e contribuem para o entendimento das diferentes classes de materiais formados utilizando a síntese sol-gel a partir do compósito sílica-alumina.

A viabilidade da síntese sol-gel empregada e o estudo conduzido permitiu a obtenção de duas classes de materiais e consequentes análises estruturais e espectroscópicas. O estudo relativo a espectroscopia envolvendo as duas classes de materiais é pouco observada nos demais trabalhos presentes na literatura, em que o maior interesse são alternativas a rota sol-gel, derivando usos de reagentes e agentes de polimerização distintos de alcóoxidos e derivados de amônio, respectivamente.

Os dados obtidos através da espectroscopia nos revelam que o íon Eu^{3+} pode estar coordenado a diferentes sítios de simetria nos compósitos, tanto nos aerogéis quanto nos xerogéis, apresentado espectros com bandas alargadas, muito parecidos com um ambiente vítreo, diferentemente do material precursor AlOOH dopado, que apresenta banda finas.

Um fato a se ter consideração é o fato da inserção da sílica formando o compósito, o íon Eu^{3+} pode sofrer migração da matriz de Al^{3+} para a matriz de sílica durante o tratamento térmico, assim podendo essa condição ser a responsável por uma não linearidade dos tempos de vida apresentados pelos materiais.

Os dados obtidos em relação aos difratogramas de raios X, tanto para os aerogéis como para os xerogéis, se apresentaram com baixa resolução, fornecendo poucas informações com esta técnica. Uma alternativa seria a utilização do espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), em que a verificação em escala manométrica obtida através do SAXS poderia fornecer maiores informações a respeito da estrutura dos materiais estudados.

A dificuldade de se obter as análises de adsorção/dessorção de N_2 impossibilitou de associar o aumento gradativo da matriz de alumínio na formação do compósito com a área superficial obtida, visto que diferentes trabalhos divergem quando a inserção da matriz de alumínio na composição de aerogéis e xerogéis aumentando e diminuindo, respectivamente, a área superficial obtida nos materiais.

Como resultado desse estudo, observamos dados interessantes tanto do ponto de vista espectroscópico como do ponto de vista estrutural, que podem ser explorados e aperfeiçoados a respeito da síntese e evolução estrutural dessas duas classes de materiais,

e assim explorar e aplicar as classes de materiais em diferentes empregos que suas principais características se encaixem, que pode ser de sensores, catalisadores, isolantes, até base para o emprego na classe de *lasers* randômicos.

6. Referências

- 1- Hench, L. L., & West, J. K. The sol-gel process. *Chemical reviews*, 90(1), 33-72, 1990.
- 2- Pierre, Alain C. Introduction to sol-gel processing. Kluwer Academic Publishers, 2ª Edition, 2002.
- 3- Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química nova*, p. 171-180, 1995.
- 4- Kistler, S. S. Coherent expanded aerogels and jellies. *Nature*, 127(3211), 741, 1931.
- 5- Dimitriev, Y.; Ivanova, Y.; Iordanova, R. History of sol-gel science and technology. *Journal of the University of Chemical technology and Metallurgy*, v. 43, n. 2, p. 181-192, 2008.
- 6- Brinker, C. J.; Scherer, G. W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press, 1990.
- 7- Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in solid state chemistry*, v. 18, n. 4, p. 259-341, 1988.
- 8- Livage, J.; Sanchez, C.; Henry, M.; Doeuff, S. The chemistry of the sol-gel process. *Solid state ionics*, 32, 633-638, 1989.
- 9- Livage, J.; Sanchez, C. Sol-gel chemistry. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 145, p. 11-19, 1992.
- 10- Stöber, W; Fink; A.; Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science*, 26(1), 62-69, 1968.
- 11- Rocha, L.A. Materiais meso-estruturados luminescentes. 161 f. Tese (Doutorado em Química) -Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara), 2010.
- 12- Aegerter, M. A; Leventis, N.; Koebel, M. M... Aerogels handbook. Springer Science & Business Media, 2011.

- 13-** Du, A.; Zhou, B.; Zhang, Z.; Shen, J. A special material or a new state of matter: a review and reconsideration of the aerogel. *Materials*, 6(3), 941-968, 2013.
- 14-** SANTOCEL...Can this remarkable silica aerogel improve YOUR processing or products? *Chemical & Engineering News Archive* 1954 32 (22), 2195 DOI: 10.1021/cen-v032n022.p2195, 1954.
- 15-** WORLD'S MOST EFFICIENT LOW TEMPERATURE INSULATOR SANTOCEL A. *hem. Eng. News* 1956 34 35 4126 Publication Date: August 27, 1956 <https://doi.org/10.1021/cen-v034n035.p4126>
- 16-** <<https://45nrth.com/blog/post/introducing-sturmfiest>> acesso em 12/06/2018.
- 17-** Gui, J. Y., Zhou, B., Zhong, Y. H., Du, A., & Shen, J. Fabrication of gradient density SiO₂ aerogel. *Journal of sol-gel science and technology*, 58(2), 470-475, 2011.
- 18-** Baumann, T. F., Gash, A. E., Chinn, S. C., Sawvel, A. M., Maxwell, R. S.; Satcher, J. H. Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors. *Chemistry of materials*, 17(2), 395-401, 2005.
- 19-** Suh, D. J.; Park, T. J. Sol-gel strategies for pore size control of high-surface-area transition-metal oxide aerogels. *Chemistry of materials*, 8(2), 509-513, 1996.
- 20-** Yang, J., Wang, Q., Wang, T.; Liang, Y. Facile one-step precursor-to-aerogel synthesis of silica-doped alumina aerogels with high specific surface area at elevated temperatures. *Journal of Porous Materials*, 24(4), 889-897, 2017.
- 21-** Gao, B., Lu, S., Kalulu, M., Oderinde, O.; Ren, L. Synthesis of silica aerogel monoliths with controlled specific surface areas and pore sizes. *Materials Research Express*, 4(7), 075020, 2017.
- 22-** Barreto, R.C.; *Fluidos supercríticos/ introdução e questionamento geral*, dezembro 2007. Disponível em <http://fig.if.usp.br/~barreto/Fluidos-supercriticosv11.pdf> > acesso em 07/03/2017.
- 23-** Pierre, A. C.; Pajonk, G. M. Chemistry of aerogels and their applications. *Chemical Reviews*, 102.11: 4243-4266, 2002.

- 24-** Aravind, P. R., Mukundan, P., Pillai, P. K.; Warriar, K. G. K. Mesoporous silica–alumina aerogels with high thermal pore stability through hybrid sol–gel route followed by subcritical drying. *Microporous and mesoporous materials*, 96(1-3), 14-20, 2006.
- 25-** Poco, J. F., Satcher Jr, J. H., & Hrubesh, L. W. Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels. *Journal of non-crystalline solids*, 285(1-3), 57-63, 2001.
- 26-** Jin, H., Nishiyama, Y., Wada, M., & Kuga, S. Nanofibrillar cellulose aerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 240(1-3), 63-67, 2004.
- 27-** Hüsing, N.; Schubert, U. Aerogels—airy materials: chemistry, structure, and properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(1-2), 22-45, 1998.
- 28-** Gao, H.; Bo, L.; Liu, P.; Chen, D.; Li, A.; Ou, Y.; Dong, W. Ambient pressure dried flexible silica aerogel for construction of monolithic shape-stabilized phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 201, 110122, 2019.
- 29-** Eid, J.; Pierre, A. C.; Baret, G. Preparation and characterization of transparent Eu doped Y₂O₃ aerogel monoliths, for application in luminescence. *Journal of non-crystalline solids*, 351(3), 218-227, 2005.
- 30-** García-Murillo, A.; Carrillo-Romo, F. D. J.; Oliva-Uc, J.; Esquivel-Castro, T. A.; de la Torre, S. D. Effects of Eu content on the luminescent properties of Y₂O₃: Eu³⁺ aerogels and Y(OH)₃/Y₂O₃: Eu³⁺@ SiO₂ glassy aerogels. *Ceramics International*, 43(15), 12196-12204, 2017.
- 31-** Lemański, K., Walerczyk, W., & Dereń, P. J. Luminescent properties of europium ions in CaAl₂SiO₆. *Journal of Alloys and Compounds*, 672, 595-599, 2016.
- 32-** Sousa Filho, P. C. Estudos sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de terras raras para aplicações como luminóforos de ultravioleta de vácuo. 260 f. Tese (Doutorado em Química) – FFCLRP-Universidade de São Paulo, 2013.
- 33-** Sousa Filho, P. C. de; LIMA, J. F.; Serra, O. A. From lighting to photoprotection: fundamentals and applications of rare earth materials. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26.12: 2471-2495, 2015.

- 34-** Wybourne, B. G.; Smentek, L. *Optical Spectroscopy of Lanthanides: Magnetic and Hyperfine Interactions*. 1. ed. [s.l.] CRC Press, 2007.
- 35-** Cotton, S. *Lanthanide and actinide chemistry*. John Wiley & Sons, 2006.
- 36-** Sastri, V. R.; Perumareddi, J. R.; Rao, V. R.; Rayudu, G. V. S.; Bünzli, J. C. *Modern aspects of rare earths and their complexes*. Elsevier, 2003.
- 37-** Syamchand, S. S.; Sony, G. *Europium enabled luminescent nanoparticles for biomedical applications*. *Journal of Luminescence*, 165, 190-215, 2015.
- 38-** Malta, O. L.; Carlos, L. D. *Intensities of 4f-4f transitions in glass materials*. *Química Nova*, 26(6), 889-895, 2003.
- 39-** Binnemans, K. *Interpretation of europium (III) spectra*. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 1-45, 2015.
- 40-** Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K.; Rana, R. S. *A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃*. *The Journal of Chemical Physics*, 90(7), 3443-3457, 1989.
- 41-** Zaitoun, M. A.; Goken, D. M.; Bailey, L. S.; Kim, T.; Lin, C. T. *Thermoanalysis and emission properties of Eu³⁺/Eu²⁺ in Eu³⁺-doped xerogels*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(2), 189-196, 2000.
- 42-** Gurav, A.; Kodas, T.; Pluym, T.; Xiong, Y. *Aerosol processing of materials*. *Aerosol science and technology*, 19(4), 411-452, 1993.
- 43-** JOFFIN, N. *Synthèse par pyrolyse d'Aérosol et Caractérisation de Luminophores: Y₂O₃:Eu³⁺ et Zn₂SiO₄:Mn²⁺ pour application dans les Panneaux à Plasma*. Centre d'Élaboration des Matériaux et d'Étude Structurale, 2004.
- 44-** Patil, P. S. *Versatility of chemical spray pyrolysis technique*. *Materials Chemistry and physics*, 59(3), 185-198, 1999.
- 45-** Suh, W. H ; Suslick, K. S. *Magnetic and porous nanospheres from ultrasonic spray pyrolysis*. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 34, p. 12007-12010, 2005.

- 46-** CAIUT, J.M.A. Estudo de aluminóxanos dopados com íons Eu^{3+} e preparação de híbridos orgânicos-inorgânicos. 2006. 144 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.
- 47-** Caiut, J. M. A., Dexpert-Ghys, J., Kihn, Y., Vérelst, M., Dexpert, H., Ribeiro, S. J. L.; Messaddeq, Y. Elaboration of boehmite nano-powders by spray-pyrolysis. *Powder Technology*, 190(1), 95-98, 2009
- 48-** Skrabalak, S. E.; Suslick, K. S. Porous carbon powders prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 39, p. 12642-12643, 2006.
- 49-** Rodriguez, J.; Solis, J. L., Gómez, M.; Estrada, W. Surface morphology engineering of metal-oxide films by chemical spray pyrolysis. *physica status solidi c*, 4(11), 4107-4117, 2007.
- 50-** Lyle, S. J.; Rahman, M. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons-I. *Talanta*, v. 10, n. 11, p. 1177-1182, 1963.
- 51-** Yoldas, B. E. Alumina gels that form porous transparent Al_2O_3 . *Journal of Materials Science*, 10(11), 1856-1860, 1975.
- 52-** Hayase, G.; Nonomura, K.; Hasegawa, G.; Kanamori, K.; Nakanishi, K. Ultralow-density, transparent, superamphiphobic boehmite nanofiber aerogels and their alumina derivatives. *Chem. Mater*, 27, 3-5, 2014
- 53-** Caiut, J. M. A., Ribeiro, S. J. L., Messaddeq, Y., Dexpert-Ghys, J., Verelst, M., Dexpert, H. Synthesis and luminescence properties of water dispersible Eu^{3+} -doped boehmite nanoparticles. *Nanotechnology*, 18(45), 455605, 2007.
- 54-** Hurwitz, F. I.; Gallagher, M.; Olin, T. C.; Shave, M. K.; Ittes, M. A.; Olafson, K. N.; Rogers, R. B. Optimization of Alumina and Aluminosilicate Aerogel Structure for High-Temperature Performance. *International journal of applied glass science*, 5(3), 276-286, 2014
- 55-** Bleta, R., Jaubert, O.; Gressier, M.; Menu, M. J. Rheological behaviour and spectroscopic investigations of cerium-modified $\text{AlO}(\text{OH})$ colloidal suspensions. *Journal of colloid and interface science*, 363(2), 557-565, 2011.

- 56-** Alphonse, P.; Courty, M. Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite. *Thermochimica Acta*, 425(1-2), 75-89, 2005.
- 57-** Patterson, A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical review*, v. 56, n. 10, p. 978, 1939.
- 58-** Yi, J. H.; Sun, Y. Y.; Gao, J. F.; Xu, C. Y. Synthesis of crystalline γ -Al₂O₃ with high purity. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(5), 1237-1242, 2009.
- 59-** Boumaza, A.; Favaro, L.; Lédion, J.; Sattonnay, G.; Brubach, J. B.; Berthet, P.; Tétot, R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: an X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of solid state chemistry*, 182(5), 1171-1176, 2009.
- 60-** Krokidis, X.; Raybaud, P.; Gobichon, A. E.; Rebours, B.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Theoretical study of the dehydration process of boehmite to γ -alumina. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(22), 5121-5130, 2001
- 61-** Lamouri, S.; Hamidouche, M.; Bouaouadja, N.; Belhouchet, H.; Garnier, V.; Fantozzi, G.; Trelkat, J. F. Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 56(2), 47-54, 2017
- 62-** Milanović, M.; Obrenović, Z.; Stijepović, I.; Nikolić, L. M. Nanocrystalline boehmite obtained at room temperature. *Ceramics International*, 44(11), 12917-12920, 2018
- 63-** Yixuan, L.; Chenxia, L.; Degang, D.; Bin, D.; Le, W.; Shiqing, X. Properties of boehmite (γ -AlOOH) and Eu³⁺-doped boehmite synthesized by hydrothermal method. *Optik*, 154, 171-176, 2018.
- 64-** Liu, C.; Shih, K.; Gao, Y.; Li, F.; Wei, L. Dechlorinating transformation of propachlor through nucleophilic substitution by dithionite on the surface of alumina. *Journal of soils and sediments*, 12(5), 724-733, 2012.
- 65-** Riul, A.; Justino, L. G.; Caiut, J. M. A. One-step synthesis of luminescent YVO₄: Eu³⁺/ γ -Al₂O₃ nanocomposites by spray pyrolysis. *Nanotechnology*, 28(23), 235601, 2017.

- 66-** Xu, X.; Liu, Y.; Lv, Z.; Song, J.; He, M.; Wang, Q.; Li, Z. Thermal study in Eu³⁺-doped boehmite nanofibers and luminescence properties of the corresponding Eu³⁺: Al₂O₃. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118(3), 1585-1592, 2014.
- 67-** Zagrajczuk, B.; Dziadek, M.; Olejniczak, Z.; Sulikowski, B.; Cholewa-Kowalska, K.; Laczka, M. Structural investigation of gel-derived materials from the SiO₂-Al₂O₃ system. *Journal of Molecular Structure*, 1167, 23-32, 2018
- 68-** Al-Oweini, R.; El-Rassy, H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si (OR)₄ and R'' Si (OR')₃ precursors. *Journal of Molecular Structure*, 919(1-3), 140-145, 2009.
- 69-** Chen, H.; Sui, X.; Zhou, C.; Wang, C.; Liu, F. Preparation and characterization of monolithic Al₂O₃-SiO₂ aerogel. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124(4), 442-447, 2016.
- 70-** Lechevallier, S.; Jorge, J.; Silveira, R. M.; Ratel-Ramond, N.; Neumeyer, D.; Menu, M. J.; Magdeleine, E. Luminescence properties of mesoporous silica nanoparticles encapsulating different europium complexes: application for biolabelling. *Journal of Nanomaterials*, p. 70, 2013
- 71-** Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M.; Gomes, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química nova*, 24(6), 808-818, 2001.
- 72-** Hernandez, C. ; Pierre, A. C. Evolution of the texture and structure of SiO₂-Al₂O₃ xerogels and aerogels as a function of the Si to Al molar ratio. *Journal of sol-gel science and technology*, 20(3), 227-243, 2001.
- 73-** Walendziewski, J.; Stolarski, M.; Pniak, B. Synthesis and properties of alumina aerogels. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 66(1), 71-77, 1999.
- 74-** Takayanagi, T.; Shimakami, N.; Kurashina, M.; Mizuguchi, H.; Yabutani, T. Determination of the Acid-Base Dissociation Constant of Acid-Degradable Hexamethylenetetramine by Capillary Zone Electrophoresis. *Analytical Sciences*, 32(12), 1327-1332, 2016.
- 75-** Meng, F.; Schlup, J. R.; Fan, L. T. A comparative study of surface fractality between polymeric and particulate titania aerogels. *Journal of colloid and interface science*, 197(1), 88-93, 1998.

76- Shalygin, A. S.; Kozhevnikov, I. V.; Gerasimov, E. Y.; Andreev, A. S.; Lapina, O. B.; Martyanov, O. N. The impact of Si/Al ratio on properties of aluminosilicate aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 251, 105-113, 2017.

7. Apêndice

Curvas de tempo de vida das amostras de aerogéis, xerogéis e da γ -AlOOH:2% Eu^{3+} e γ - Al_2O_3 : 2% Eu^{3+} .

