



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  $\text{Eu}^{3+}$ .”

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  $\text{Eu}^{3+}$ .”

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  $\text{Eu}^{3+}$ .” 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 Eu<sup>3+</sup>**. 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: \_\_\_\_\_

## 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<sup>a</sup>. Rogéria, Prof. Luiz Alberto (Beto), Prof. Ricardo Vessecchi, Prof. Elmir, Prof. Caiut e Prof<sup>o</sup>. 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

## Resumo

**Da Fonseca, F.A.A. Síntese e estudo espectroscópico de aerogéis baseados em compósitos de alumina e sílica dopados com íons  $\text{Eu}^{3+}$ .** 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 ( $\text{AlOOH}$ ) dopada com íon  $\text{Eu}^{3+}$  e alcoóxido 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  $\text{CO}_2$ . Para compreender qual o papel da estrutura do aerogel nas propriedades espectroscópicas do íon  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$ , 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  $\text{Eu}^{3+}$ .** 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 ( $\text{AlOOH}$ ) doped  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{CO}_2$  atmosphere. To understand the aerogel structure dependence in the spectroscopic properties of the  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$  ion emission quenching. The emission spectra were observed only for aerogel after thermal treatment at  $600^\circ\text{C}$ . 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  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Figura 12:** Representação esquemática e ordem da magnitude dos efeitos de interações intra-atômica e de campo cristalino agindo sobre uma configuração 4f<sup>6</sup> do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Figura 13:** Diagrama de níveis de energia dos íon  $\text{Ln}^{3+}$  na matriz  $\text{LaF}_3$ .

**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.

## Sumário

<b>1. Introdução</b> .....	<b>16</b>
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
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>46</b>
2.1. Objetivos gerais .....	46
2.2. Objetivos específicos .....	46
<b>3. Conclusões</b> .....	<b>48</b>
<b>4. Referências bibliográficas</b> .....	<b>50</b>

## 1. Introdução

Este trabalho foi dedicado a caracterização e estudo espectroscópico de aerogéis e xerogéis dopados com íon  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$ , partindo do tri-*sec*-butóxido de alumínio, o qual foi dopado com 2% de  $\text{Eu}^{3+}$  e levado ao sistema de pirólise de aerossol, para a obtenção do material precursor seco  $\gamma\text{-AlOOH}:2\% \text{Eu}^{3+}$  (boehmita). Assim, a partir de proporções adequadas das matrizes de sílica (TEOS) e  $\gamma\text{-AlOOH}:2\% \text{Eu}^{3+}$  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  $\gamma\text{-AlOOH}:\text{Eu}^{3+}$  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 sílica<sup>1</sup>. Em 1853, Faraday já havia realizado a síntese de sóis a base de ouro, muito estáveis<sup>2</sup>. A investigação inicial de Ebelman e Grahan tinha como base a hidrólise do tetraetilortosilicato em condições ácidas para a produção do SiO<sub>2</sub> 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 Liesegang<sup>1</sup>.

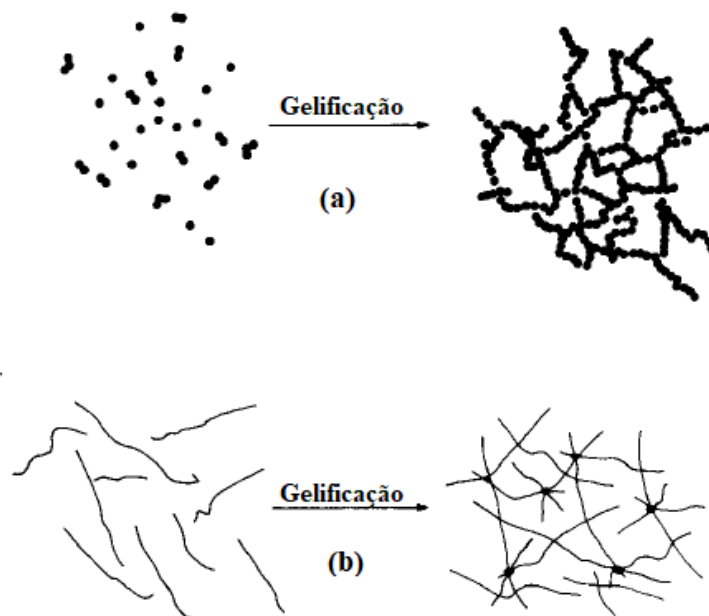
O emprego da síntese sol-gel em escala industrial ocorreu pela primeira vez em 1939 pela Schott Glass, com a deposição de camadas de óxidos sobre a superfície de vidros<sup>3</sup>. Ainda em 1930, Kistler<sup>4</sup>, movido por um difícil desafio que seria a remoção da fase líquida de géis úmidos sem 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<sup>1,5</sup>, 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 outros<sup>1</sup>. 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 cerâmicas<sup>1</sup>.

Na síntese sol-gel, o termo sol é empregado para designar uma suspensão coloidal (1-1000 nm) de partículas sólidas em um meio líquido<sup>3,6</sup>, 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 interstícios<sup>3</sup>. 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 referência<sup>3</sup>.



A química do processo sol-gel tem como base uma sequência de nas reações de hidrólise e condensação dos precursores inorgânicos<sup>3,7,8,9</sup>, 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.

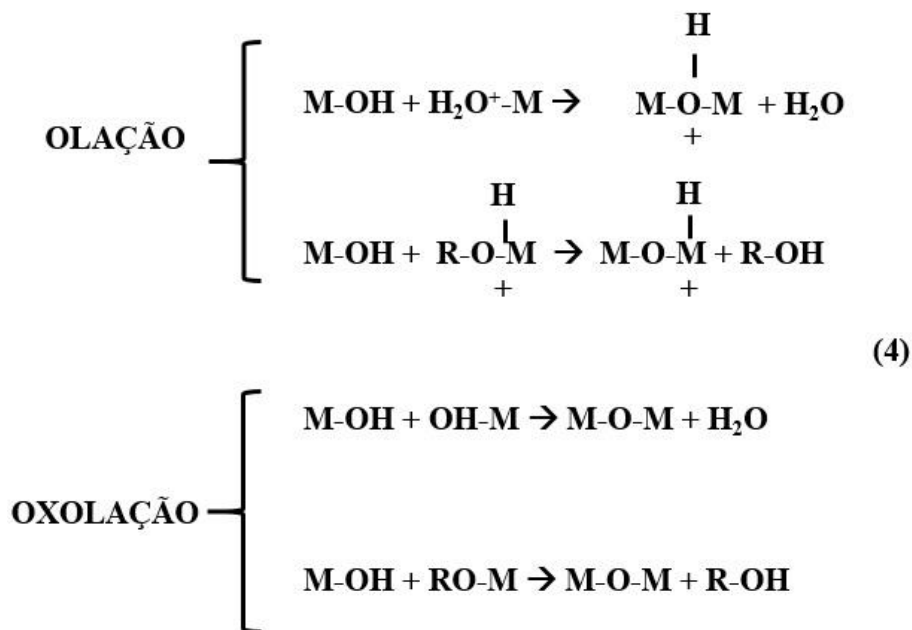
No processo de hidrólise do precursor, por exemplo, sais inorgânicos, ocorre a formação da ligação M-OH, através da desprotonação do cátion metálico hidratado por ação de uma ou mais moléculas de água, seja pelo ataque nucleofílico via grupo hidroxila, promovendo a hidroxilação e alteração do pH da solução 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<sup>3,6,7</sup>.

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<sup>3,6,7,8</sup>. 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

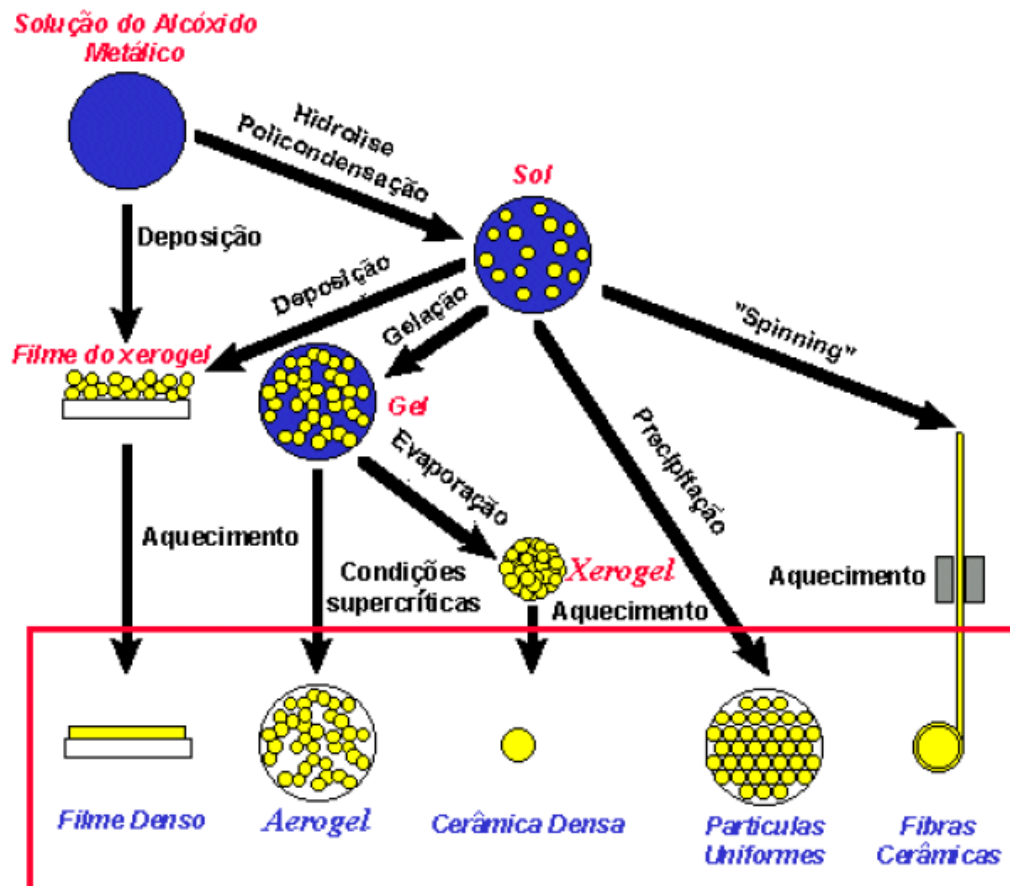


formação de pontes via grupos hidroxilas<sup>3</sup>, e segundo, rápida eliminação de uma molécula de água.

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)<sup>3,8</sup>, 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 SiO<sub>2</sub> de tamanho uniforme<sup>10</sup>.

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 referência<sup>11</sup>.



### 1.1.1 Aerogéis

O experimento realizado por Kistler <sup>4</sup> 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 relativa<sup>12</sup>. A definição utilizada pela IUPAC<sup>13</sup> 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 CO<sub>2</sub>, como éter etílico e propano na tentativa de obter aerogéis a base de borracha<sup>12</sup>. 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<sup>®</sup>, 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<sup>®</sup> na composição. A figura 3 apresenta o material publicitário de divulgação<sup>14,15</sup> do Santocel<sup>®</sup>.

**Figura 3:** Banners de apresentação do material comercializado pela Monsanto Chemical Company. Imagens retiradas das referências <sup>14,15</sup>.

**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 8, Missouri

*Santocel* means and includes, "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 containers 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 swimmers, 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**

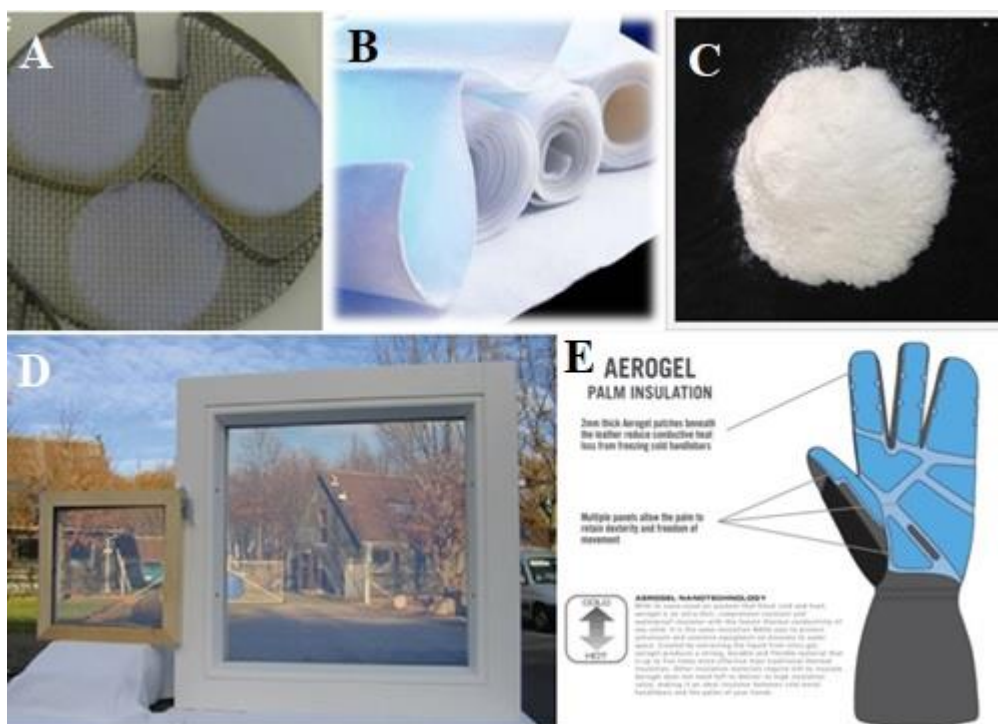
WHERE CREATIVE CHEMISTRY WORKS WONDERS FOR YOU

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 silano<sup>12</sup>. 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<sup>11, 16</sup>.



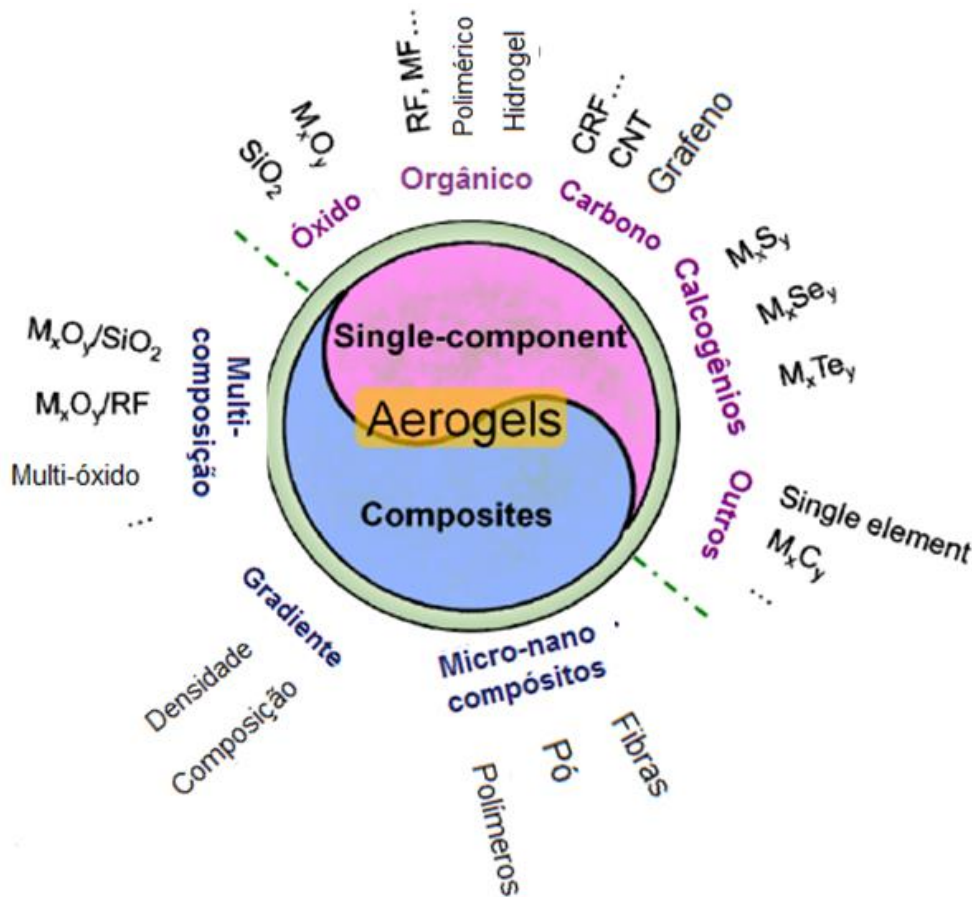
Na figura 4, observa-se três formas distintas dos aerogéis, como monólitos (A), filmes (B) ou pós (C). A forma obtida para o aerogel irá direcionar o campo da aplicabilidade deste material, pois como observado nas outras imagens presentes na figura 4 (D e E), observa-se um protótipo de janela a base 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 classificação<sup>13</sup> 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)<sup>13</sup>. Na figura 5 foi apresentada um resumo da classificação dos aerogéis por composição.

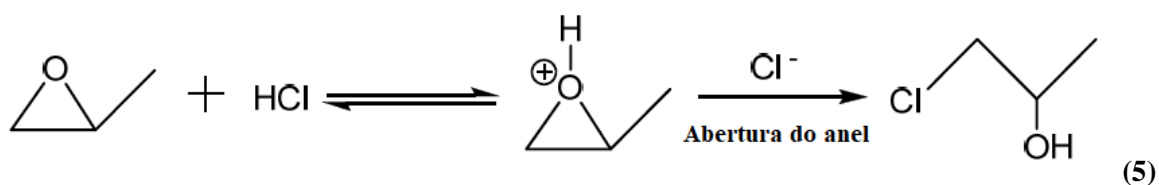
**Figura 5:** Ilustração da classificação para os aerogéis envolvendo a composição química do material final. Imagem retirada da referência<sup>13</sup>.



A escolha do precursor, como alguns estudos<sup>18,19,20</sup> 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<sup>18,21</sup>.

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 químicos<sup>12</sup>. 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 <sup>13</sup>.

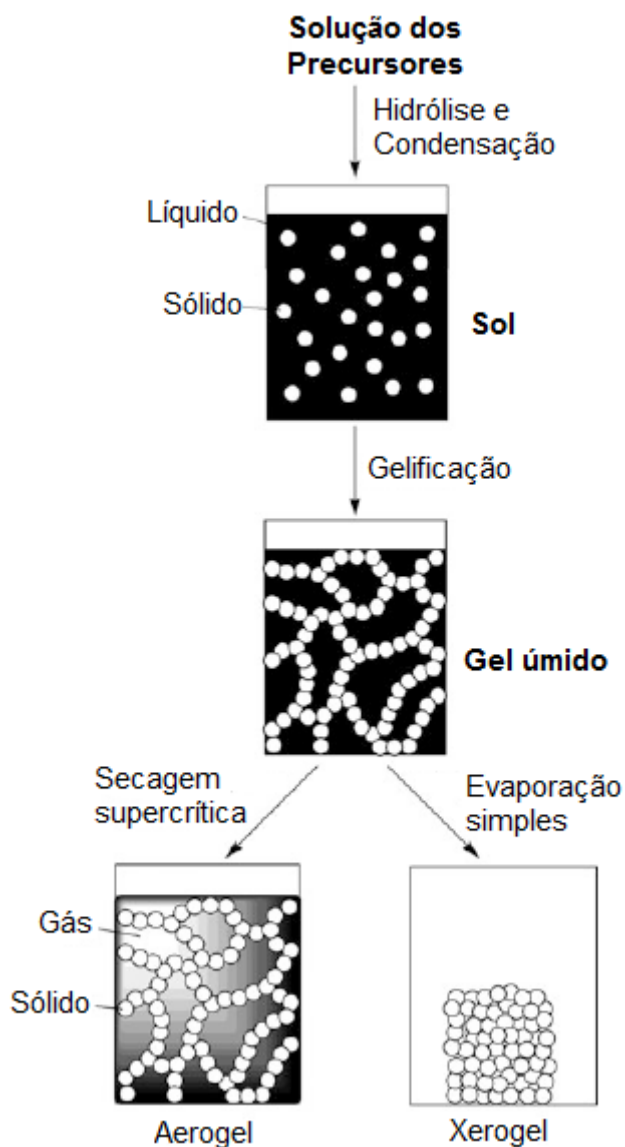


O mecanismo envolvendo o grupo epóxido consome ácido no meio reacional no processo sol-gel, direcionando a hidrólise e a condensação das espécies metálicas hidratadas, via protonação do oxigênio do anel epóxido, seguido do ataque nucleofílico à base conjugada, provocando assim abertura do anel de maneira 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 estruturada<sup>21</sup>. Diferentemente das rotas mais utilizadas (através de  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$ ), 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<sup>17,21</sup>.

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 referência<sup>12</sup>.



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 inorgânicos<sup>4</sup>, 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 alumina<sup>4</sup>. 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 supercrítico<sup>22</sup>.

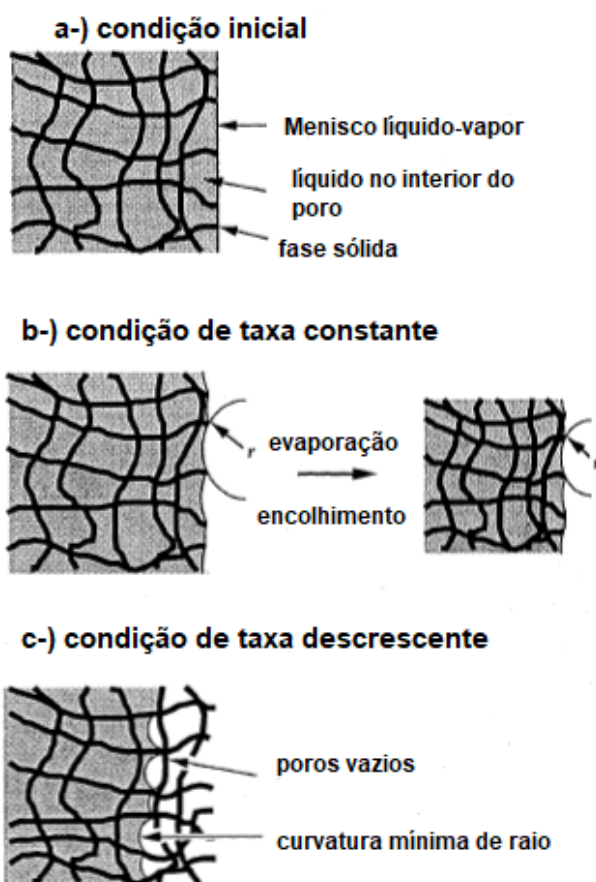
<b>Fórmula</b>	<b>Nome</b>	<b>T<sub>c</sub> (K)</b>	<b>P<sub>c</sub>(atm)</b>
H <sub>2</sub> O	Água	647	218
CO	Monóxido de carbono	132,9	34,53
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono	304,1	72,79
CH <sub>3</sub> OH	Metanol	512,5	79,78
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Etanol	514,0	60,57
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	2-propanol	508,3	47,02
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Acetona	508,1	46,39
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> 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 elevadas<sup>4</sup>. 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 nula<sup>23</sup>.

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 referencia<sup>6</sup>.



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 fluido supercrítico, o encolhimento sofrido pelo gel é inferior ao observado nos xerogéis; a fragilidade dos aerogéis, mesmo os que apresentam 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 atmosferas<sup>6</sup> de pressão.

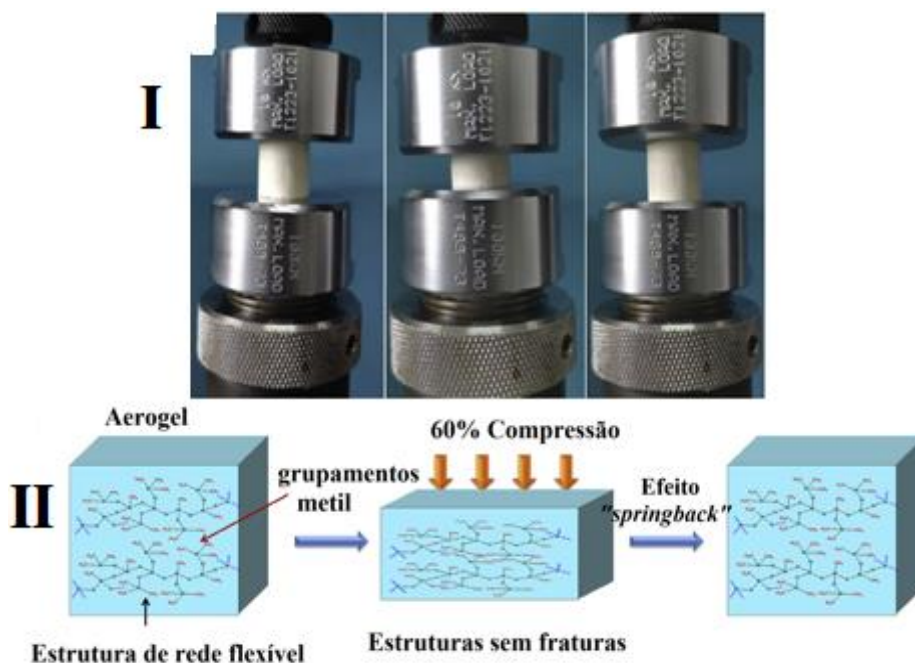
Além do processo de secagem supercrítico, os quais incluímos o processo a elevada temperatura e a baixa temperatura, foram desenvolvidos também métodos alternativos<sup>24-26</sup> para a obtenção dos aerogéis, que incluem desde a remoção do solvente através do processo de liofilização<sup>26</sup>, 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 sais<sup>27</sup> 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 interna<sup>27</sup>.

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 condensação<sup>23</sup>. Nos géis de sílica, o procedimento comum consiste em trocar a mistura H<sub>2</sub>O/ etanol por uma mistura livre de água, para que os grupos Si-OH na superfície sejam silados, geralmente por clorotrimetilsilano, criando uma superfície hidrofóbica<sup>27</sup>. 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 al<sup>28</sup>, 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 <sup>28</sup>.



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<sup>29, 30, 31</sup>.

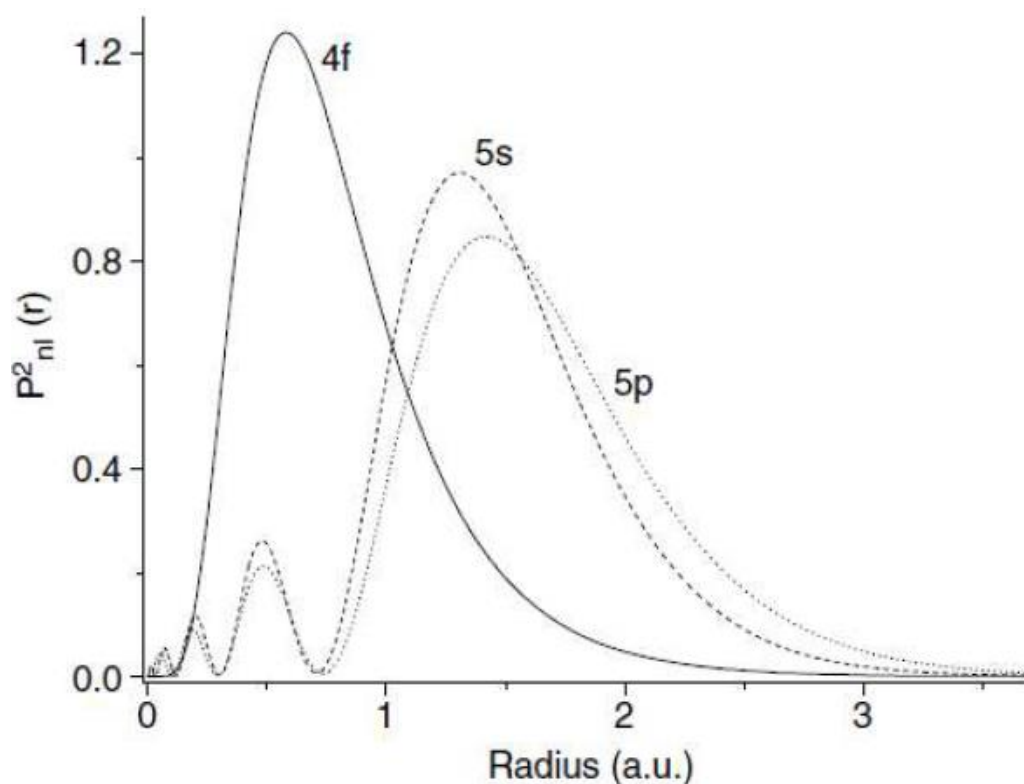
No trabalho envolvendo aerogéis a base de  $Y_2O_3$  dopada com  $Eu^{3+}$ , a síntese de do material tem início com testes envolvendo dois diferentes sais a base de ítrio, buscando a melhor viabilidade para a obtenção dos géis úmidos, principalmente na etapa de gelificação. Os géis a base do precursor 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 al<sup>29</sup>, 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 ( $\mu m$  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 raras<sup>32</sup>. 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  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , mas também podemos observar a formação de íons com outros estados de oxidação<sup>33</sup>, como o caso do  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Pr}^{4+}$  e  $\text{Tb}^{4+}$ , e também íons divalentes, como o  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Tm}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$  ou  $\text{Yb}^{2+}$ . A figura 11 apresenta as funções de distribuição radial para os orbitais 4f, 5s e 6p para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Figura 11:** Funções de distribuição radial do átomo de hidrogênio para os orbitais 4f, 5s e 6p para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Imagem retirada da referência<sup>34</sup>



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<sup>35,36</sup>, 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  $\text{Eu}^{3+}$  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.<sup>35,36,37</sup>

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 ( $H_{CF}$ )<sup>38</sup>. 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.

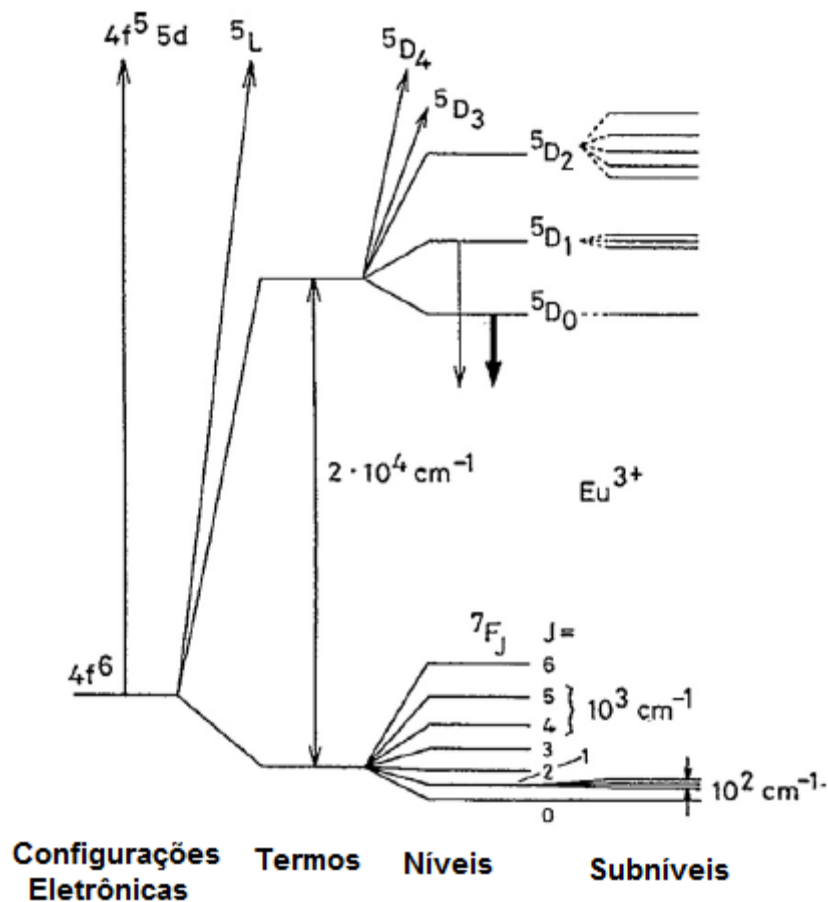
$$H_{\text{íon livre}} = H_0 + H_{RE} + H_{SO} \quad (6)$$

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  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . 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  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .  $H_{SO}$  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  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . 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  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ , 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  $\text{Eu}^{3+}$ .

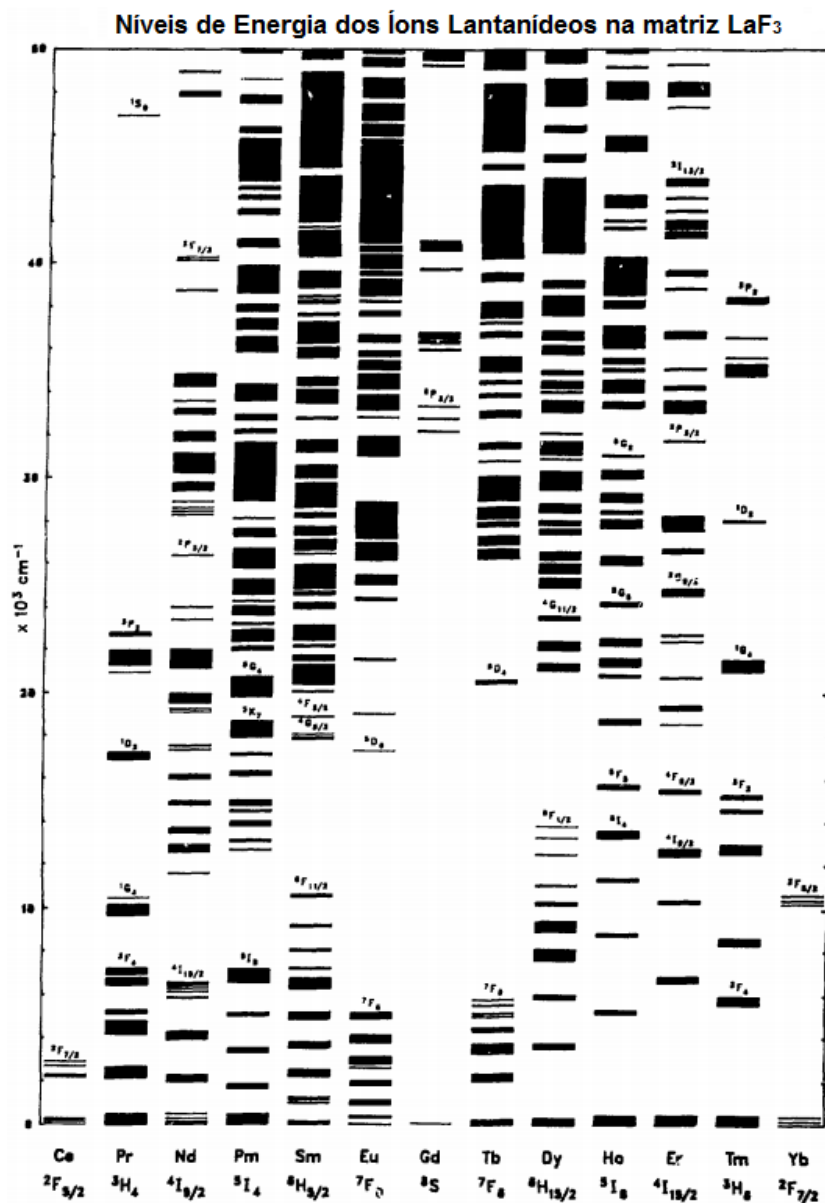
**Figura 12:** Representação esquemática e ordem da magnitude dos efeitos de interações intra-atômica e de campo cristalino agindo sobre uma configuração  $4f^6$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Imagem adaptada da referência <sup>39</sup>.





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 al<sup>40</sup>.

**Figura 13:** Diagrama de níveis de energia dos íon  $\text{Ln}^{3+}$  na matriz  $\text{LaF}_3$ . Imagem adaptada da referência<sup>40</sup>.



O íon trivalente  $\text{Eu}^{3+}$ , 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  $\text{Eu}^{3+}$  [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  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$  possa ser utilizado como sonda estrutural em matrizes sólidas<sup>35,39</sup>.

Assim, explorando essas propriedades de luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  como sonda estrutural, poucos trabalhos envolvendo aerogéis e xerogéis dopados são observados na literatura<sup>29,41</sup>, 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  $\text{Eu}^{3+}$  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.

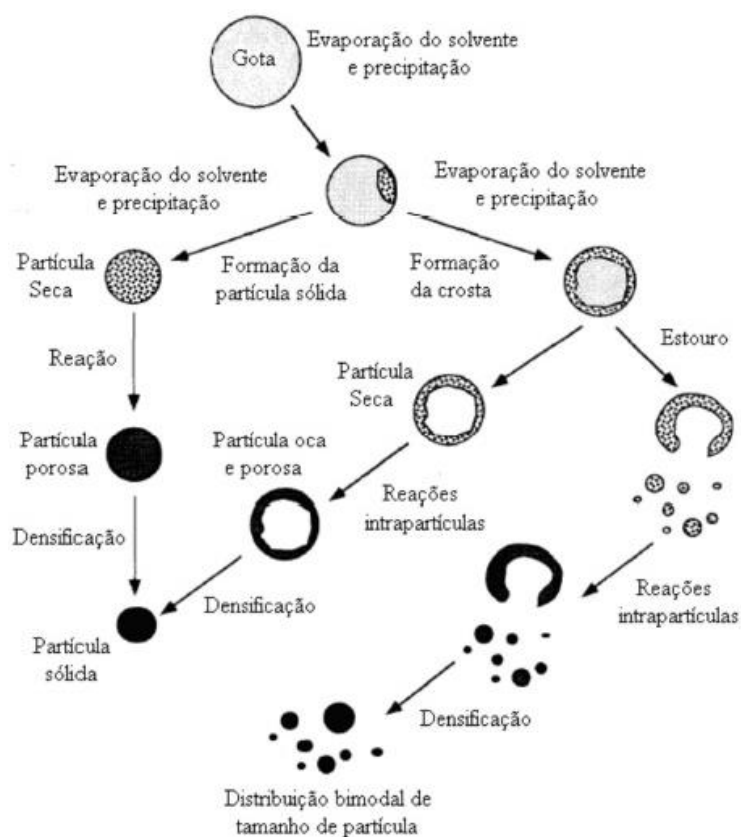
### 1.3 Processo de Pirólise de aerossol (*Spray* pirólise)

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 contanto 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<sup>42,43</sup>.

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 temperatura 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 empírico<sup>41</sup>. 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 ocas<sup>11</sup>.

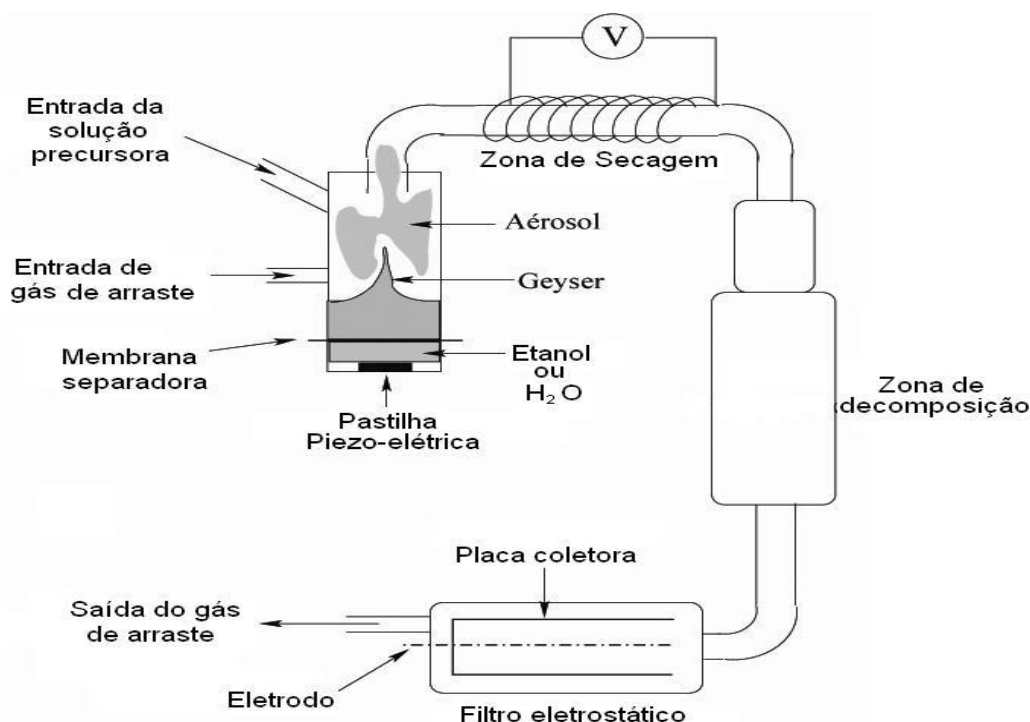
**Figura 14:** ilustração dos processos de formação de partículas por pirólise de aerossol. Imagem obtida da tese de L.A.Rocha<sup>11</sup>, adaptada previamente do trabalho<sup>42</sup>.



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 ultrassom<sup>44</sup>, 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<sup>43,45</sup>. 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 <sup>46</sup>.



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 final<sup>46</sup>.

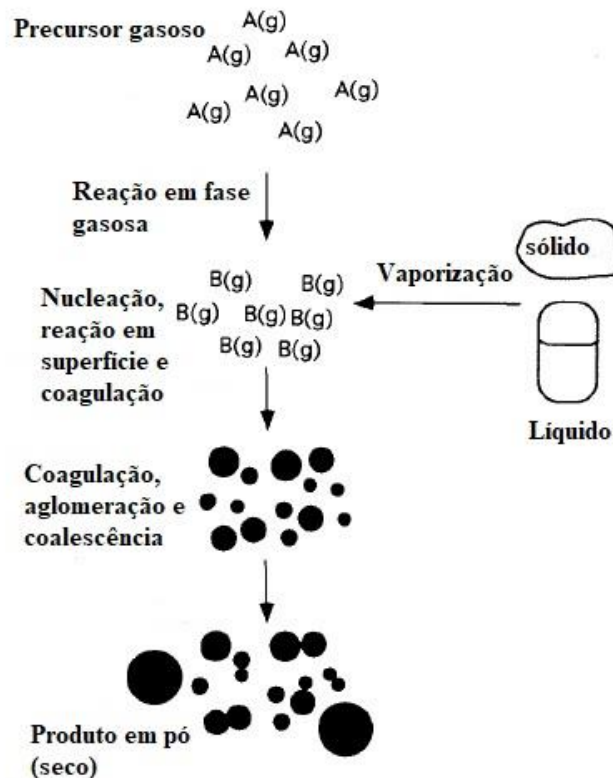
A terceira e última etapa do processo consiste na recuperação dos pós, geralmente envolve uma filtragem. Para grãos de ordem de 1,0  $\mu\text{m}$  e velocidades de formação de próximas de 1g/h, filtros eletrostáticos são utilizados. Para partículas maiores, este tipo de filtro não é recomendado, pela 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 alternativa<sup>47</sup>.

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 moleculares<sup>42</sup>. Na figura 16 apresentamos o esquema da formação da partícula através da transição gás-sólido.

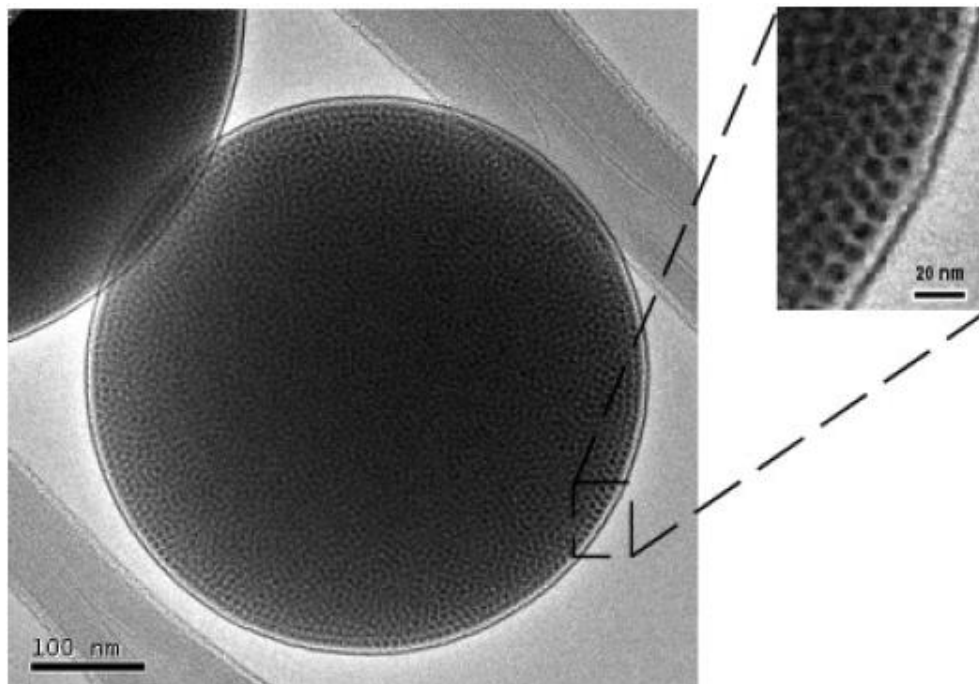
**Figura 16:** representação do processo de conversão gás-sólido. Figura traduzida do trabalho *Aerosol processing of materials*<sup>42</sup>.



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 <sup>42</sup>.

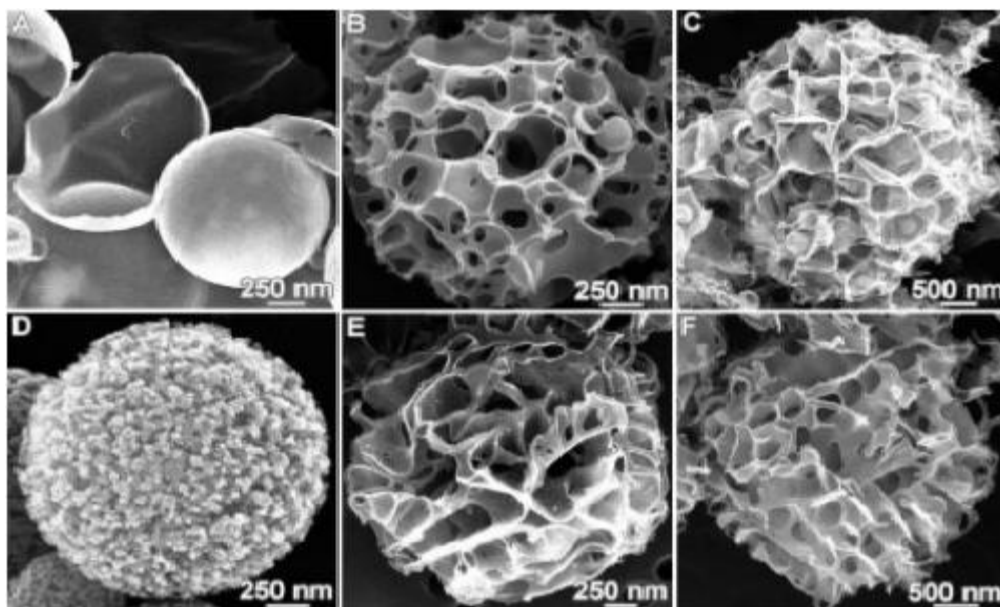
Assim, com a versatilidade da metodologia de pirólise de aerossol para a obtenção de diferentes tipos de materiais, como partículas sólidas e densas, porosas, ocas, filmes, até sistemas hierarquicamente estruturados torna a metodologia muito atraente e dinâmica. Estudos mostram que o uso de surfactantes 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 <sup>11</sup>.

**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 <sup>11</sup>.



A metodologia da pirólise de aerossol também permite a obtenção de materiais manométricos a base de compostos orgânicos, como descrito por Suslick et al<sup>48</sup>, 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 (CO<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O) 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 al<sup>48</sup>.



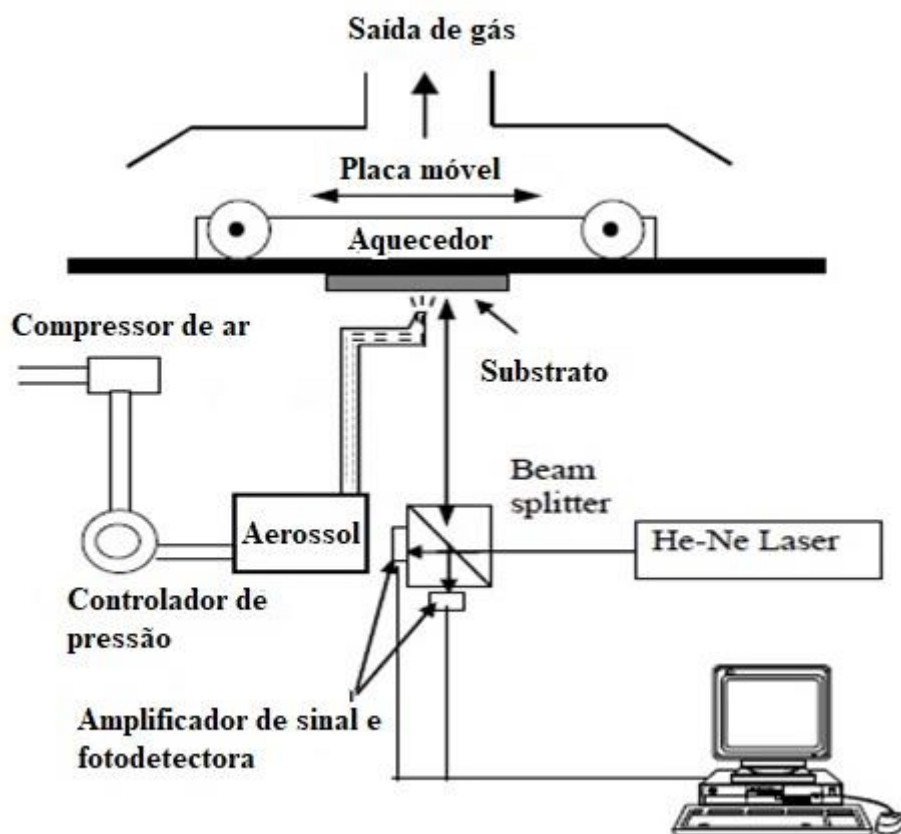
Além de nanopartículas, orgânicas ou inorgânicas, pode-se também ser sintetizados filmes finos, realizando algumas adaptações e adequações ao sistema.

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 <sup>49</sup>.



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  $\text{Eu}^{3+}$ , 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  $\text{Eu}^{3+}$  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.



## 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  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{AlOOH}$  dopado, que apresenta banda finas.

Um fato a se ter consideração é o fato da inserção da sílica formando o compósito, o íon  $\text{Eu}^{3+}$  pode sofrer migração da matriz de  $\text{Al}^{3+}$  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  $\text{N}_2$  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 SiO<sub>2</sub> 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/FluidosSupercriticosv11.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 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> aerogels and Y (OH) <sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>@ SiO<sub>2</sub> glassy aerogels. *Ceramics International*, 43(15), 12196-12204, 2017.
- 31-** Lemański, K., Walerczyk, W., & Dereń, P. J. Luminescent properties of europium ions in CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>. *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 LaF<sub>3</sub>*. *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 Eu<sup>3+</sup>/Eu<sup>2+</sup> in Eu<sup>3+</sup>-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: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> et Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> 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  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *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  $\text{Eu}^{3+}$ -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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\gamma$ -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  $\gamma$ -alumina to  $\alpha$ -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 ( $\gamma$ -AlOOH) and Eu<sup>3+</sup>-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 YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Eu<sup>3+</sup>-doped boehmite nanofibers and luminescence properties of the corresponding Eu<sup>3+</sup>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *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 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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)<sub>4</sub> and R'' Si (OR')<sub>3</sub> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.

